

辛夷水溶性成分研究*

陈雅研** 王 邠 高从元 乔 梁 韩桂秋

(北京医科大学药学院, 北京 100083)

提要 从辛夷(*Magnolia biondii* pamp.)水溶性部位分离得到三个化合物,木兰碱(I), E-对羟基桂皮酸乙酯(II)及一个新化合物(III),利用光谱法确定其结构为山萘素-7-O-β-(6"-对羟基桂皮酰)-D-葡萄糖甙。命名望春花黄酮醇甙 I(biondnoid I, III)。

关键词 望春玉兰; 望春花黄酮醇甙 I

常用中药辛夷为木兰科植物望春玉兰(*Magnolia biondii* Pamp.)的花蕾,有驱风散寒通窍理肺的功效,临床用于治疗慢性鼻炎和过敏性鼻炎⁽¹⁾,其化学成分研究较少⁽²⁾,为进一步阐明其化学成分和可能存在的生物活性,我们对其水溶性成分进行研究,获得三个化合物,利用光谱等方法确定晶 I 为木兰碱(magnoflorine),晶 II 为 E-对羟基桂皮酸乙酯(ethyl-E-P-hydroxyl-cinnamate)。晶 III 应用反相异核直接相关(HMQC)和远程相关(HMBC)及 NOEDS⁽³⁾等技术研究后确定其化学结构为山萘素-7-O-β-D-(6"-对羟基桂皮酰)葡萄糖甙,命名为望春花黄酮醇甙 I (biondnoid A)。

晶 III 为黄色结晶,mp 220~221℃。质谱示其分子量为 594,相应分子组成 C₃₀H₂₆O₁₃。三氯化铝与 α-萘酚均为阳性反应,表明其为黄酮甙类化合物;质谱中 m/z 431 峰的存在进一步表明此黄酮醇甙的糖元部分应为葡萄糖吡喃醛或酮类六碳单糖(三羟基取代黄酮醇分子量为 269)。锆-枸橼酸反应证实黄酮母体上 3,5 位有羟基取代,加入甲醇钠、醋酸钠和三氯化铝—盐酸等试剂后,带 I 相应红移,表明其可能为 4',5',7-三羟基-7-羟基黄酮醇甙;氢谱中 δ 5.80 和 6.20 两个双峰的存在和 COSY 谱示二者的相互关联以及 APT 谱示二者为叔碳,特别是反相异核远程相关谱(HMBC)上几个远程异核相关峰的存在和 C-3 无异核远程相关峰的事实有力地说明黄酮 A 环上只有 6,8 位芳氢存在,三个羟基必然有两个在 A,C 环的 3,5 位上;氢谱中存在四个质子的 AA' BB' 系统,表明第三个羟基应置于 B 环的 4' 位处。质谱中主要碎片 m/z 147,431,309 和 287 峰也证实了上述结果的正确。由表 1 C_{1'}~C_{6'}各 δ_c 数值大小和相对顺序,各 δ_H 和 ³J_{HH} 的数值大小并考虑到各种单糖 δ_c 数值的一般变化规律⁽⁶⁾,可以认定该化合物的糖元部分为 D-葡萄糖,薄层析酸水解检出 D-葡萄糖,此推断与表 2 中已知化合物 tiliroside 的结构也相吻合。

HMBC 谱中远程异核偶合的 C-1" 与 6-H 和 8-H 的相关峰存在表明糖体与黄酮醇甙元间在 C-1" 和 C-7 处相连,而一维 NON 差谱更确证了此结果(1"-H 与 6-H 和 8-H 均有 NOE 关系),葡萄糖端基质子的 ³J 值为 7.05 Hz,说明黄酮醇甙应为 β-甙键, H_{1"} 则为 α 键。氢谱中 ABX

本文于 1993 年 5 月 20 日收到。

*国家自然科学基金资助项目

**联系人

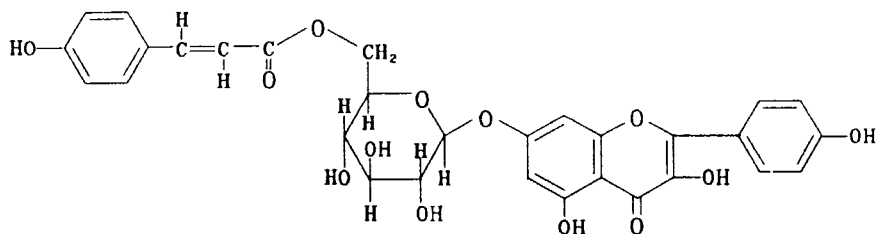
系统的存在,APT 谱示 C-6'' 为仲碳且 $\delta C_6''$ 的数值均表明此糖体的 C-6'' 上两个质子仍然存在,而相连羟基上的质子已被取代,即另一取代基在 C-6'' 与糖体相连。C-6'' 二个质子的 δ 值比正常值低场位移,亦证明该羟基被酯化。

质谱 m/z 431 峰示糖体上另一取代基质量数为 163 的大基团,氢谱表明除酮醇甙分子中 A, B, C 环芳香质子外,尚有 4 个芳氢,必然还有另一个芳环。由表 1 中 $C_{1'} \sim C_{9'}$ 间的各 δ_c, δ_H 和 $^3J_{HH}$ 数值,以及 APT, COSY, HETCOR, HMQC 和 HMBC 各谱上的有关信息(表 1),与表 2 中已知化合物对羟基香豆酸(*p*-coumaric acid)各对应的 δ_c 值比较,并结合红外光谱中有关功能基的特征吸收峰存在的事实,再考虑到分子中不饱和度(总不饱和为 18,黄酮醇葡萄糖甙元为 12,该取代基为 6)以及芳香质子和羰基碳的数目,可以清楚地确认此取代基团为对羟基桂皮酰基,其中两个烯氢质子 δ 7.06 和 δ 6.25(7''-H 和 8''-H),由于 $^3J_{HH}$ 的数值为 14.4 Hz,表明其为反式取代。其与糖体的连接处除已由前述外,一维 NOE 差谱的结果(6''-H_{a,b} 与 7'', 8''-H 有 NOE)也能证实在糖体的 C-6'' 处。

上述结构信息与三种已知类似物 tiliroside, 4', 5, 7-三羟基黄酮醇和羟基香豆酸的相应数值进行了比较(见表 2),并经过文献检索,确认该化合物是辛夷中首次分离得到的一种新黄酮醇甙。命名为望春花黄酮醇甙 I(biondnoid I)。

Tab 1 The main data and results of $^1H, ^{13}C$ and 2D-NMR spectra for biondnoid I

| C | δ_c ppm | APT | δ_H ppm | $^3J_{HH}$ Hz | HMBC |
|----------|-------------------|-----------------|-------------------|------------------|----------------------------|
| 2 | 154.3 | C | | | H-2', H-6' |
| 3 | 132.6 | C | | | |
| 4 | 175.9 | C | | | H-6, H-8 |
| 5 | 160.5 | C | | | H-6 |
| 6 | 102.5 | CH | 5.80, d | 1.80 | H-8 |
| 7 | 160.5 | C | | | H-6, H-8 |
| 8 | 95.3 | CH | 6.20, d | 1.80 | H-6 |
| 9 | 157.4 | C | | | H-8 |
| 10 | 99.7 | C | | | H-6, H-8 |
| 1' | 120.5 | C | | | H-3', H-5' |
| 2', 6' | 130.4 | CH | 8.50, d | 9.05 | H-6', H-3', H-5', H-2' |
| 3', 5' | 116.2 | CH | 6.85, d | 9.05 | H-5', H-3' |
| 4' | 160.7 | C | | | H-2', H-6' |
| 1'' | 101.9 | CH | 5.40, d | 7.05 | H-6, H-8 |
| 2'' | 74.2 | CH | 3.35, dd | 7.05, 9.65 | |
| 3'' | 76.4 | C | 3.55, dd | 9.65, 7.05 | |
| 4'' | 69.8 | CH | 3.65, d | 7.05 | H-2'' |
| 5'' | 74.2 | CH | 4.05, dd | 9.05, 6.02 | |
| 6'' | 63.1 | CH _a | 4.15, dd | 6.02, 3.50 | |
| | | CH _b | 4.45, dd | 9.05, 3.50 | |
| 1''' | 123.7 | C | | | H-3'', H-5'', H-8'' |
| 2'', 6'' | 130.4 | CH | 7.40, dd | 9.05, 3.60 | H-6'', H-2'', H-7'' |
| 3'', 5'' | 115.1 | CH | 6.85, d | 9.05 | H-5'', H-3'' |
| 4'' | 161.8 | C | | | H-2'', H-6'', H-3'', H-5'' |
| 7'' | 145.1 | CH | 7.06, dd | 14.4, 3.60 | H-2'', H-6'' |
| 8'' | 112.7 | CH | 6.25, d | 14.4 | H-7'', H-2'', H-6'' |
| 9'' | 166.5 | C | | | H-7'', H-8'' |



Biandnoid I

Tab 2 The comparison of ^{13}C NMR data among biandnoid I and its analogues

| C | Biandnoid I | Tiliroside ⁽⁴⁾ | 4',5,7-Trihydroxy-flavonol ⁽⁵⁾ |
|-------------|-------------|---------------------------|---|
| 2 | 154.3 | 156.3 | 146.1 |
| 3 | 132.6 | 133.1 | 135.5 |
| 4 | 175.9 | 172.4 | 175.7 |
| 5 | 160.5 | 161.1 | 156.1 |
| 6 | 102.5 | 98.7 | 98.2 |
| 7 | 160.5 | 164.1 | 163.8 |
| 8 | 95.3 | 93.6 | 93.4 |
| 9 | 157.4 | 156.4 | 160.5 |
| 10 | 99.7 | 103.9 | 102.9 |
| 1' | 120.5 | 120.8 | 121.6 |
| 2',6' | 130.4 | 130.0 | 129.3 |
| 3',5' | 116.2 | 115.7 | 115.3 |
| 4' | 160.7 | 159.9 | 159.0 |
| 1'' | 101.9 | 101.1 | |
| 2'' | 74.2 | 74.2 | |
| 3'' | 76.4 | 76.3 | |
| 4'' | 69.8 | 70.0 | |
| 5'' | 74.2 | 74.2 | |
| 6'' | 63.1 | 63.0 | |
| | | | <i>p</i> -coumaric acid ⁽⁷⁾ |
| 1''' | 123.7 | 124.9 | 127.6 |
| 2''' , 6''' | 130.4 | 130.7 | 130.3 |
| 3''' , 5''' | 115.1 | 115.7 | 114.9 |
| 4''' | 161.8 | 159.9 | 162.1 |
| 7''' | 145.1 | 144.5 | 145.5 |
| 8''' | 112.7 | 113.7 | 116.0 |
| 9''' | 166.5 | 166.0 | 167.0 |

实 验 部 分

熔点用 X-4 型显微熔点仪测定, 温度未校正, 紫外光谱用 DU-7 型分光光度计, 红外光谱用 Perkin-Elmer 983 型仪。核磁共振谱用 Bruker AC-200 型谱仪, 质谱用 JMS-02 型仪, 柱层析及薄层层析用硅胶 H 均为青岛海洋化工厂产品。

提取与分离

取辛夷粗粉, 依次用 95%EtOH, 30%EtOH 渗漉, 减压浓缩得浸膏。95%EtOH 浸膏依次经石油醚、CHCl₃ 和 EtOAc 提取后的水提取液, 用雷氏铵盐法沉淀分解处理, 再经硅胶柱层析,

CHCl₃—MeOH—NH₄OH 梯度洗脱,分步收集,配合 TLC 检查,相同部分合并,得晶 I。30%EtOH 浸膏加热 H₂O 溶解,热 H₂O 可溶物同样按雷氏铵盐法处理,再经硅胶柱层析,环己烷—EtOAc 梯度洗脱,分步收集配合硅胶 TLC 检查,第 13~15 流份合并,浓缩放置析出结晶,得晶 II。热 H₂O 不溶物,以 95%EtOH 溶解,硅胶柱层析,CHCl₃—MeOH 梯度洗脱,分步收集,配合硅胶 TLC 检查,第 44~50 流份合并,再经聚酰胺干柱层析,制备 TLC 分离,得黄色粗晶,EtOH 重结晶得晶 III。

鉴定

晶 I 浅灰色粉末,mp 202~206℃(dec.) IR(KBr)cm⁻¹: 3398(OH),2932(=C—H),2830(N—CH₃),1639(C=C—)。mp 和 IR 谱与木兰碱完全一致。

晶 II 白色粉末,mp 210℃,UVλ_{max}^{MeOH} nm: 311,228,201。IR(KBr)cm⁻¹: 3412,2850,1250,1167,926。¹HNMR(CDCl₃)δ ppm: 7.64(2H,dd,J=9.0,7.6 Hz,2,6-H),7.24(1H,dd,J=16.2,7.6 Hz,7-H),6.92(2H,d,J=9.0 Hz,3,5-H),6.32(1H,d,J=16.2 Hz,8-H)。MS m/z: 192(M⁺),164(M⁺—C₂H₄),147(M⁺—OC₂H₅),120,91,65。¹³CNMR(CDCl₃)δ ppm: 168.0(C-9),158.0(C-4),144.8(C-7),132(C-6),130(C-2),126.9(C-1),116.9(C-8),115.9(C-3),115.3(C-5),60(C-10),29(C-11)。上述理化性质和各种光谱数据,参考反式桂皮酸酯类似物⁽⁷⁾,推定晶 II 为 *E*-对羟基桂皮酸乙酯。

晶 III 黄色结晶,mp 220℃,α-萘酚反应呈紫红色,硅胶 TLC HCl 水解检出 *D*-葡萄糖,UVλ_{max}^{MeOH} nm: 267.6,314.0; NaOMe: 274.6,369.8; NaOAc: 274.6,310.8,369.0; NaOAc/H₃BO₃: 267.2,314.6; AlCl₃: 274.4,306.8,392.2; AlCl₃/HCl: 275.8,305.4,396.6。IR(KBr)cm⁻¹: 3345,2918,1690,1650,1259,1163,965。MS m/z(%): 595(M+H)⁺(100),577(5),503(53),431(7.8),309(71.4)(C₆O₅H₁₀+C₉O₂H₇),287(aglycone+H,42.8),147(C₉O₂H₇,100)。¹HNMR 谱和¹³CNMR 谱分别见表 1 和表 2。上述理化性质和各种光谱数据并参考文献⁽⁴⁾,推定晶 III 为山萘素-7-O-β-(6''-对羟基桂皮酰基)-*D*-葡萄糖甙(kaempferol-7-O-β-*D*-(6''-*O*-*P*-hydroxy-cinnamoyl)-glucosylsioide),为一新化合物,命名为望春花黄酮醇甙 I(biondoid I)。

致谢 原植物由中医研究院中药研究所赵中振副研究员鉴定。

参 考 文 献

- 1 江苏新医学院编: 中药大辞典. 上海: 上海人民出版社, 1977: 2354.
- 2 Kimura I, et al. Neuromuscular action of alkaloids from a Japanese crude drug "shiu-I" (flos magnoliae) in frog skeletal muscle. *Planta Med* 1983;48: 43.
- 3 翟纯. 反相二维异核化学位移相关谱. 布鲁克用户协会简讯, 北京, 1, 1992: 19~24.
- 4 Harbone JB and Mabry TJ. *The Flavonoids Advances in Research*. New York: Chapman and Hall, 1982: 53.
- 5 龚运淮. 天然有机化合物的¹³C 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科学出版社, 1986: 167.
- 6 余诚方等. 糖类研究 VIII-己糖基酯的¹³CNMR 研究. 北京医科大学学报 1992;22: 5.
- 7 李满飞. 流苏石斛化学成分的研究. 中草药 1992;23: 5.

STUDY ON THE HYDROPHILIC COMPONENTS OF *MAGNOLIA BIONDII* PAMP

YY Chen* , B Wang, CY Gao, L Qiao and GQ Han

(School of Pharmaceutical Sciences, Beijing Medical University, Beijing 100083)

ABSTRACT Three compounds were isolated from the hydrophilic fraction of *Magnolia biondii* Pamp. , two of them were identified as Magnoflorine and ethyl-*E-p*-hydroxyl-cinnamate. They are first reported in this plant. The third was found to be a new flavonolside. Its structure has been elucidated to be kaempferol-7-O- β -D-(6''-O-*p*-hydrocinnamoyl)-D-glucoside on the basis of spectral data.

Key words *Magnolia biondii* Pamp. ; Biondnoid I

* To whom correspondence should be addressed.