文章编号:1001-6880(2014)5-0671-04

十齿花化学成分研究

秦向东[1,2],刘吉开[1*]

[1]中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室,昆明 650204;
[2]云南农业大学基础与信息工程学院,昆明 650201

摘　要:从十齿花的地上部分分离得到 11 个化合物,经理化方法和光谱分析鉴定为 3,3′-二甲氧基鞣酸-4′-鼠李糖苷(**1**)、槲皮素-3-*O*-β-D-葡萄糖苷(**2**)、3,3′-二甲氧基鞣酸-4′-葡萄糖苷(**3**)、isolariciresinol-9-*O*-α-L-arabinopyranoside(**4**)、对苯二酚(**5**)、对羟基苯甲酸(**6**)、α-hydroxy-(4-hydroxyphenyl)acetonitrile(**7**)、6-*O*-methyldhurrin(**8**)、3,3′,4′,5,7-五羟基黄烷(**9**)、对羟基苯甲醛(**10**)、槲皮素-3-*O*-β-L-鼠李糖苷(**11**)。其中化合物 **2**、**4**、**6**~**11** 为该种首次分得。

关键词:十齿花;卫矛科;化学成分

中图分类号:R284.1;Q946.91　　**文献标识码**:A

Chemical Constituents of *Dipentodon sinicus*

QIN Xiang-dong[1,2],LIU Ji-kai[1*]

[1]*State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China*,*Kunming Institute of Botany*,*Chinese Academy of Sciences*,*Kunming 650204*,*China*;[2]*College of Basic Science and Information Engineering*,*Yunnan Agricultural University*,*Kunming 650201*,*China*

Abstract:The chemical constituents of *Dipentodon sinicus* Dunn were studied. Eleven compounds,including 3,3′-di-*O*-methylellagic acid 4′-*O*-α-L-rhamnopyramoside (**1**),quercetin-3-*O*-β-D-glucopyramoside (**2**),3,3′-di-*O*-methylellagic acid 4′-*O*-β-D-glucopyranoside (**3**),isolariciresinol-9-*O*-α-L-arabinopyranoside (**4**),p-diphenol (**5**),p-hydroxybenzoic acid (**6**),α-hydroxy-(4-hydroxyphenyl)acetonitrile (**7**),6-*O*-methyldhurrin (**8**),catechin (**9**),p-hydroxybenzaldehyde (**10**) and quercetin-3-*O*-β-L-rhamnopyranoside (**11**) were obtained. Their structures were determined on the basis of physicochemical and spectroscopic methods. Compound **2**,**4** and **6**-**11** were isolated from this species for the first time.

Key words:*Dipentodon sinicus*;Celastraceae;chemical constituents

十齿花(*Dipentodon sinicus* Dunn)是生于亚热带阔叶林中的一种落叶小乔木。其分布区地跨热带以至中亚热带南缘,生长于海拔 800~2400 m 的山地,在我国主要分布于西藏、云南、贵州、广西等省。由于森林资源日益遭到破坏,其生长范围缩减,有可能变为濒危种。目前已被我国列为国家二级保护植物。

十齿花为单属单种植物,通常认为属于卫矛科(Celastraceae)。自从 1911 年十齿花被发现并被 Dunn 归为卫矛科植物后[1],很多研究者提出了不同的看法。1925 年,Sprague[2] 将其改归为天料目科(Samydaceae),还有人认为十齿花应属大风子科(Flacourtiaceae)[3-5]。1941 年,Merrill[6] 提出了十齿花科(Dipentodontaceae)的概念,并将其置于蔷薇目(Rosales)金缕梅科(Hamamelidaceae)和蔷薇科(Rosaceae)之间,该概念得到了一定程度上的认可。1981 年,Cronquist[7] 发表文章,认为十齿花应属于檀香目(Santalales)。彭雅林[8] 等人则通过测定十齿花叶绿体 *rbc*L、核糖体 18S 和线粒体 *mat*R 基因的 DNA 序列,否定了上述所有归属,提出了十齿花与锦葵目(Malvales)和无患子目(Sapindales)有较近的亲缘关系的观点。

目前关于十齿花的系统发育以及系统位置的研究有很多,而对其化学成分的研究还鲜有报道。我们对采自云南贡山县的十齿花的地上部分的化学成分作了研究,希望能从这一颇为独特的植物中发现较为特殊的化学成分。同时鉴于亲缘关系相近的植物其化学成分也体现了一定的相似性,希望通过对十齿花化学成分的研究,可以为研究十齿花在卫矛科植物进化过程中的地位提供一些参考。

收稿日期:2013-10-12　　**接受日期**:2014-03-18

* **通讯作者** E-mail:jkliu@mail.kib.ac.cn

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1 仪器与材料

十齿花(*Dipentodon sinicus* Dunn)2005 年采于云南贡山县,由中国科学院昆明植物研究所龙春林研究员提供。

ZF-Ⅱ型三用紫外分析仪(上海安亭电子仪器厂),DB-III 型电热板(常州国华电器有限公司),RE-3000 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂),SHZ-CB 型循环水式多用真空泵(河南巩义市英峪予华仪器厂),X-4 数字显示显微熔点测定仪(巩义市予华仪器有限责任公司),VG AutoSpec-3000 质谱仪(美国 Beckman 公司),Bruker AM-400 和 DRX-500 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司),Horiba SEPA-300 旋光仪,ISO 9001 型分析天平(北京赛多利斯天平有限公司)。

薄层硅胶板(青岛海洋化工厂分厂),80 ~ 100 目柱层析硅胶,200 ~ 300 目层析硅胶和层析硅胶 H(青岛美高集团有限公司)。显色剂为香草醛-浓硫酸显色剂。所用洗脱溶剂均为工业纯,使用前经过重蒸,其他试剂为分析纯。

2 提取与分离

干燥并粉碎的十齿花样品(1.7 kg),依次用甲醇和甲醇/氯仿(1∶1,v/v)于室温下分别提取 3 次,每次 1 d。提取液合并后减压浓缩,得 175 g 黑褐色浸膏。该浸膏加少量水悬浮后过滤除去不溶性物质,滤液用石油醚和乙酸乙酯萃取 3 次,乙酸乙酯萃取部分合并后减压浓缩得粗提物 20 g。粗提物进行 200 ~ 300 目硅胶柱层析,以氯仿-甲醇梯度洗脱。得 19 个组分(Fr. 1-19)。由 Fr. 7(氯仿-甲醇 9∶1 洗脱)直接得到化合物 **1**(54 mg);由 Fr. 14(氯仿-甲醇 9∶1 洗脱)直接得到化合物 **11**(67 mg)。

各组分分别用硅胶柱层析和 Sephadex LH-20(氯仿/甲醇 1∶1 洗脱)进行再分离和纯化,由 Fr. 2 得到化合物 **4**(21 mg);由 Fr. 4 得到化合物 **5**(5.2 mg)、**6**(3.8 mg)、**7**(3.5 mg);由 Fr. 9 得到化合物 **8**(10.9 mg);由 Fr. 10 得到化合物 **9**(12 mg);由 Fr. 11 得到化合物 **10**(6.3 mg);由 Fr. 14 得到化合物 **2**(32 mg)和 **3**(44 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色无定形粉末(氯仿-甲醇);^{1}H NMR (500 MHz,CD_3OD) δ:7.45 (1H,s,H-5),7.73 (1H,s,H-5′),5.54 (1H,d,J = 1.58Hz,H-1′′),4.02 (3H,s,3-Me),4.04 (3H,s,3′-Me);^{13}C NMR (125 MHz,CD_3OD) δ: 110.9 (C-1),140.9 (C-2),140.1 (C-3),152.8 (C-4),111.6 (C-5),111.8 (C-6),158.2 (C-7),114.0 (C-1′),141.4 (C-2′),141.8 (C-3′),150.2 (C-4′),111.7 (C-5′),112.5 (C-6′),158.3 (C-7′),99.9 (C-1′′),70.0 (C-2′′),70.4 (C-3′′),71.5 (C-4′′),70.3 (C-5′′),17.9 (C-6′′),60.9 (3-Me),61.5 (3′-Me);EI-MS m/z (rel. int.):330 [M-$C_6H_{11}O_4$ + H]$^+$ (100),315 (56),287 (21);Negative FAB-MS m/z:475 [M-H]$^-$。化合物波谱数据与文献[9]相符,鉴定为 3,3′-二甲氧基鞣酸-4′-鼠李糖苷。

化合物 2 黄色晶体(氯仿-甲醇);^{1}H NMR (400 MHz,pyridine-d_5) δ:8.42 (1H,d,J = 1.83 Hz,H-2′),7.24 (1H,d,J = 8.40 Hz,H-5′),8.13 (1H,dd,J = 8.40,1.83 Hz,H-6′),6.67 (1H,d,J = 1.74 Hz,H-6),6.61 (1H,d,J = 1.74 Hz,H-8),6.07 (1H,d,J = 7.72Hz,H-1′′),4.17 ~ 4.81 (7H,m,H-2′′ ~ H-6′′);^{13}C NMR (100 MHz,pyridine-d_5) δ: 157.6 (C-2),135.8 (C-3),178.9 (C-4),162.7 (C-5),99.8 (C-6),166.0 (C-7),94.6 (C-8),157.8 (C-9),105.2 (C-10),122.8 (C-1′),116.3 (C-2′),146.8 (C-3′),150.8 (C-4′),117.8 (C-5′),122.3 (C-6′),105.5 (C-1′′),73.4 (C-2′′),75.5 (C-3′′),69.8 (C-4′′),77.7 (C-5′′),61.9 (C-6′′);EI-MS m/z (rel. int.):302 [M-$C_6H_{11}O_5$ + H]$^+$ (100);negative FAB-MS m/z:463 [M-H]$^-$;^{13}C NMR 数据与文献[10]一致,鉴定为槲皮素-3-*O*-β-D-葡萄糖苷。

化合物 3 白色无定型粉末;^{1}H NMR (400 MHz,pyridine-d_5) δ:8.01 (1H,s,H-5),8.45 (1H,s,H-5′),5.44 (1H,d,7.8 Hz,H-1′′),4.17 (3H,s,3-Me),4.26 (3H,s,3′-Me);^{13}C NMR (100 MHz,pyridine-d_5) δ:111.8 (C-1),142.0 (C-2),141.3 (C-3),154.5 (C-4),113.1 (C-5),112.9 (C-6),159.0 (C-7),114.8 (C-1′),142.4 (C-2′),142.8 (C-3′),152.7 (C-4′),113.1 (C-5′),113.9 (C-6′),159.2 (C-7′),102.6 (C-1′′),74.9 (C-2′′),78.6 (C-3′′),71.1 (C-4′′),79.2 (C-5′′),62.3 (C-6′′),61.3 (3-Me),61.9 (3′-Me);EI-MS m/z (rel. int.):330 (100),315 (57),287 (25),259 (9),231 (12),203 (12);negative FAB-MS m/z:492 [M]$^-$。NMR 数据与文献[9]相符,鉴定为 3,3′-二甲

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

氧基鞣酸-4′-葡萄糖苷。

化合物 4 白色晶体(氯仿-甲醇);^{1}H NMR (400 MHz, pyridine-d_5) δ:7.31 (1H, s, H-2), 7.14 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 7.00 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 4.53 (1H, d, J = 10.73 Hz, H-7), 2.38 (1H, dd, J = 10.73, 10.51 Hz, H-8), 4.58 (1H, m, H-9a), 3.61 (1H, m, H-9b), 6.83 (1H, s, H-2′), 6.85 (1H, s, H-5′), 3.33 (1H, dd, J = 11.46, 15.46 Hz, H-7′a), 3.13 (1H, dd, J = 4.09, 15.73 Hz, H-7′b), 2.47 (1H, m, H-8′), 4.30 (1H, m, H-9′a), 3.59 (1H, m, H-9′b), 4.61 (1H, d, J = 7.23 Hz, H-1′′), 4.04 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-2′′), 4.12 (1H, t, J = 8.7 Hz, H-3′′), 4.22 (1H, m, H-4′′), 4.26 (2H, m, H-5′′), 3.70 (3H, s, 3-OMe), 3.77 (3H, s, 3′-OMe); ^{13}C NMR (100 MHz, pyridine-d_5) δ:137.9 (C-1), 114.4 (C-2), 148.5 (C-3), 146.4 (C-4), 116.6 (C-5), 122.6 (C-6), 47.4 (C-7), 45.5 (C-8), 68.5 (C-9), 128.1 (C-1′), 112.5 (C-2′), 147.0 (C-3′), 146.1 (C-4′), 118.0 (C-5′), 134.0 (C-6′), 33.8 (C-7′), 39.2 (C-8′), 67.2 (C-9′), 106.1 (C-1′′), 75.2 (C-2′′), 78.5 (C-3′′), 71.2 (C-4′′), 64.2 (C-5′′), 55.8 (3-OMe), 56.0 (3′-OMe); EI-MS m/z (rel. int.):492 [M]$^+$ (1), 360 (13), 341 (36), 137 (100); negative FAB-MS m/z:491 [M-H]$^-$。**波谱数据与文献**[11] **相符,鉴定为** isolariciresinol-9-*O*-α-L-arabinopyranoside。

化合物 5 无色针晶(氯仿-甲醇);^{1}H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ:6.60 (4H, s, H-2,3,5,6); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ:151.2 (C-1,4), 116.8 (C-2,3,5,6); EI-MS m/z (rel. int.):110 (100), 81 (24)。**化合物结构由波谱数据解析为对苯二酚**。

化合物 6 浅黄色晶体(氯仿-甲醇);^{1}H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ:7.87 (2H, d, J = 8.79 Hz, H-2,6), 6.80 (2H, d, J = 8.79 Hz, H-3,5); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ:122.7 (C-1), 133.0 (C-2,6), 116.0 (C-3,5), 163.4 (C-4), 170.1 (-COOH); EI-MS m/z (rel. int.):138 [M]$^+$ (65), 121 (100), 93 (23)。**化合物结构由波谱数据解析为对羟基苯甲酸**。

化合物 7 无色晶体(氯仿-甲醇);^{1}H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ:7.32 (2H, d, J = 8.60 Hz, H-2,6), 6.80 (2H, d, J = 8.60 Hz, H-3,5), 5.48 (1H, s, H-α); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ:129.0 (C-1), 129.3 (C-2,6), 116.5 (C-3,5), 159.5 (C-4), 121.2 (-CN), 63.6 (C-α); EI-MS m/z (rel. int.): 149 [M]$^+$ (5), 138 (58), 121 (100), 93 (30)。**化合物结构由波谱数据解析为** α-hydroxy-(4-hydroxyphenyl) acetonitrile。

化合物 8 无色针晶(氯仿-甲醇);^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ:5.95 (1H, s, H-2), 7.49 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-4,8), 6.97 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-5,7), 4.63 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1′), 3.23 (1H, m, H-2′), 3.41 (1H, m, H-3′), 3.28 (1H, m, H-4′), 3.37 (1H, m, H-5′), 3.68 (1H, dd, J = 6.3, 12.0 Hz, H-6′a), 3.92 (1H, dd, J = 2.0, 12.0 Hz, H-6′b), 3.81 (3H, s, OMe); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 118.7 (C-1), 68.2 (C-2), 127.2 (C-3), 130.4 (C-4,8), 115.2 (C-5,7), 162.3 (C-6), 101.9 (C-1′), 74.8 (C-2′), 78.0 (C-3′), 71.6 (C-4′), 78.6 (C-5′), 62.8 (C-6′), 55.9 (6-OMe); EI-MS m/z (rel. int.):163 [M-$C_6H_{11}O_5$ + H]$^+$ (16), 147 [M-$C_6H_{11}O_5$-Me + H]$^+$ (100); Negative FAB-MS m/z: 324 [M-H]$^-$。**化合物骨架结构由** HMBC **数据(图 1)得出**, dhurrin **骨架部分**^{1}H NMR **波谱数据与文献**[12] **相符,鉴定为** 6-*O*-methyldhurrin。

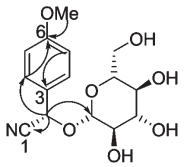

图 1 化合物 8 的 HMBC **关系**

Fig. 1 Key HMBC correlations of compound **8**

化合物 9 无色针晶(氯仿-甲醇);^{1}H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ:4.55 (1H, d, J = 7.52 Hz, H-2), 3.97 (1H, m, H-3), 2.84 (1H, dd, J = 5.37, 16.11 Hz, H-4a), 2.50 (1H, dd, J = 8.20, 16.12 Hz, H-4b), 5.92 (1H, d, J = 2.27 Hz, H-6), 5.85 (1H, d, J = 2.25 Hz, H-8), 6.83 (1H, d, J = 1.78 Hz, H-2′), 6.71 (1H, dd, J = 1.85, 8.14 Hz, H-5′), 6.75 (1H, d, J = 8.09 Hz, H-6′); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ:82.9 (C-2), 68.8 (C-3), 28.5 (C-4), 156.9 (C-5), 96.2 (C-6), 157.8 (C-7), 95.4 (C-8), 157.6 (C-9), 100.8 (C-10), 132.2 (C-1′), 116.0 (C-2′), 146.2 (C-3′), 146.3 (C-4′), 115.2 (C-5′), 120.0 (C-6′); EI-MS m/z (rel. int.): 290

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[M]$^+$(15),152 (40),139 (100),123 (38);negative FAB-MS *m/z*: 289 [M-H]$^-$。NMR 数据与文献[13]一致,鉴定为3,3′,4′,5,7-五羟基黄烷。

化合物10 黄色晶体(氯仿-甲醇);^{1}H NMR (400 MHz,CD_3OD) δ:7.27 (2H,d,*J*=8.5Hz,H-2,6),6.91 (2H,d,*J*=8.6 Hz,H-3,5),9.76 (1H,s,-CHO);^{13}C NMR (100 MHz,CD_3OD) δ:130.3 (C-1),133.5 (C-2,6),116.9 (C-3,5),165.2 (C-4),192.8 (-CHO);EI-MS *m/z* (rel. int.):122 [M]$^+$ (73),121 [M-H]$^+$(100),93 [M-CHO]$^+$(36);negative FAB-MS *m/z* (rel. int.):121 [M-H]$^-$(100)。化合物结构由波谱数据解析为对羟基苯甲醛。

化合物11 黄色晶体(氯仿-甲醇);^{1}H NMR (500 MHz,pyridine-d_5) δ:6.69 (1H,s,H-6),6.64 (1H,s,H-8),8.01 (1H,s,H-2′),7.29 (1H,d,*J*=8.25 Hz,H-5′),7.69 (1H,d,*J*=8.25 Hz,H-6′),6.27 (1H,s,H-1″),5.07 (1H,s,H-2″),4.63 (1H,dd,*J*=9.25,1.52 Hz,H-3″),4.29 (1H,dd,*J*=9.25,9.35 Hz,H-4″),4.37 (1H,m,H-5″),1.47 (3H,d,*J*=6.10 Hz,H-6″);^{13}C NMR (125 MHz,pyridine-d_5) δ:157.7 (C-2),136.1 (C-3),179.1 (C-4),163.0 (C-5),99.7 (C-6),165.8 (C-7),94.6 (C-8),158.2 (C-9),105.5 (C-10),122.4 (C-1′),116.5 (C-2′),147.3 (C-3′),150.6 (C-4′),117.1 (C-5′),122.2 (C-6′),104.6 (C-1″),72.0 (C-2″),72.6 (C-3″),73.4 (C-4″),72.1 (C-5″),18.4 (C-6″);EI-MS *m/z* (rel. int.):302 [M-$C_6H_{11}O_4$+H]$^+$(100);negative FAB-MS *m/z*: 447 [M-H]$^-$。^{13}C NMR 数据与文献[14]一致,鉴定为槲皮素-3-*O*-β-L-鼠李糖苷。

参考文献

1 Dunn A. Dipentodon,a new genus of uncertain systematic position. *Bull Misc Inform Kew*,1911:310-313.

2 Sprague TA. Samydaceae. *J Bot Brit Forein*,1925,63:9-13.

3 Fischer CEC. Contributions to the flora of Burma:XVIII. *Kew Bull*,1940:282-294.

4 Lobreau D. Les limites de 1"ordre" des Celastrales d'apres le pollen. *Pollen & Spores*,1969,11:499-555.

5 Loesener T. Celastraceae. *In* A. Engler and K. Prantl (eds.), Die Natürlichen Pflanzenfamilien 20b. Berlin: Duncker & Humblot,1942. 87-197.

6 Merrill ED. Dipentodontaceae. Plants collected by Captain F Kindon-Ward on the Vernay-Cutting Expedition. 1938-39. *Brittonia*,1941,4:69-73.

7 Cronquist A. An Integrated System of Classification of Flowering Plants. New York: Columbia University Press,1981. 681.

8 Peng YL,Chen ZD,Gong X,*et al*. Phylogenetic position of *Dipentodon sinicus*:evidence from DNA sequences of chloroplast *rbc*L,nuclear ribosomal 18S,and mitochondria *mat*R genes. *Bot Bull Acad Sin*,2003,44:217-222.

9 Ye G,Peng H,Fan MS,*et al*. Ellagic acid derivatives from the stem bark of *Dipentodon sinicus*. *Chem Nat Comp*,2007,43:125-127.

10 Chen C(陈雏),Zhang H(张浩),Gu H(顾恒),*et al*. Flavonoid glycosides from the berries of *Hippophae rhamnoides* subsp. Sinensis Rousi. *West China J Pharm Sci*,2007,22:367-370.

11 Luo XD,Wu DG,Cai XH,*et al*. New antioxidant phenolic glycosides from *Walsura yunnanensis*. *Chemistry & Biodiversity*,2006,3:581-587.

12 Selmar D,Irandoost Z,Wray V. Dhurrin-6′-glucoside,a cyanogenic diglucoside from *Sorghum bicolor*. *Phytochemistry*,1996,43:569-572.

13 Shen CC,Chang YS,Ho LK. Nuclear magnetic resonance studies of 5,7-dihydroxyflavonoids. *Phytochemistry*,1993,34:843-845.

14 Ge DD(葛丹丹),Zhang Y(张祎),Liu EW(刘二伟),*et al*. Chemical constituents of *Mangifera indica* leaves (I). *Chin Tradit Herb Drugs*,2011,42:428-431.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net