

## 唐古特白刺叶黄酮类 及酚酸类成分的分离鉴定

段金廛 周荣汉 赵守训 王明时

(中国药科大学, 南京 210038)

车镇涛

(香港科技大学化学系, 香港)

**摘要** 从蒺藜科植物唐古特白刺(*Nitraria tangutorum* Bor.)叶中分得8个黄酮类及酚酸类化合物, 经理化常数测定和波谱学方法确定了它们的化学结构, 分别为: 3-甲氧基-4-羟基-反式桂皮酸(1)、对-羟基-反式肉桂酸(2)、3-羟基-4-甲氧基-苯甲酸(3)、邻-羟基苯甲酸(4)、3,5-二甲醚-山奈黄素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(5)、3-甲醚-山奈黄素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(6)、异鼠李素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(7)、异鼠李素-3-O- $\beta$ -D-芸香糖甙(8)。以上化合物均为首次从该植物中得到, 可以作为白刺属化学分类学的特征性化合物。

**关键词** 蒺藜科; 唐古特白刺; 黄酮类; 酚酸类成分

**The chemical constituents of flavonoids and phenolic acid compounds of leaves from *Nitraria tangutorum* Bor. in China** Duan Jin'ao, Zhou Ronghan, Zhao Shouxun, Wang Mingshi (China Pharmaceutical University, Nanjing 210038), Che Zhen tao (Department of Chemistry, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong), *J. Plant Resour. & Environ.* 1999, 8(1): 6~9

Eight compounds were isolated from the leaves of *Nitraria tangutorum* Bor. (Zygophyllaceae) endemic to China and were first reported. By spectroscopic studies their chemical structures were identified as: 3-methoxy-4-hydroxy-(trans)-cinnamic acid (1), *p*-hydroxy-trans-cinnamic acid (2), 3-hydroxy-4-methoxy-benzene carboxylic acid (3), *o*-hydroxy-benzene carboxylic acid (4), 3,5-dimethylether-kaempferol-7-O- $\beta$ -D-glucoside (5), 3-methylether-kaempferol-7-O- $\beta$ -D-glucoside (6), isorhamnetin-7-O- $\beta$ -D-glucoside (7), isorhamnetin-3-O- $\beta$ -D-rutinoside (8). All these compounds can be used as characteristic constituents for chemotaxonomy of this genus.

**Key words** Zygophyllaceae; *Nitraria tangutorum* Bor.; flavonoids; phenolic acid

自 Linna(1759)建立白刺属(*Nitraria* L.)并将其置于蒺藜科(Zygophyllaceae)以来, 有关该类群的系统地位的观点颇多, 如 Lindley(1930)将白刺属从蒺藜科中分出, 成立了白刺科(Nitrariaceae); Engler(1931)将其分为7个亚科25属, 置白刺类群于亚科地位<sup>[1]</sup>; Dahlgren(1985)将这一类群恢复为科的等级; Takhtajan(1987)将 Engler 系统中广义蒺藜科的7个亚科改为5个独立科, 其中包括白刺科<sup>[2]</sup>。我国学者席以珍<sup>[3]</sup>、马毓泉<sup>[4]</sup>、李师翁<sup>[5]</sup>等的孢粉学、胚胎学等方面的研究结果亦支持成立白刺科。为了提供化学分类学佐证, 作者以唐古特白刺(*Nitraria tangutorum* Bor.)为对象, 进行了较系统的化学成分和化学分类学研究。该植物的

段金廛: 男, 1956年10月生, 博士, 副教授, 植物化学分类室主任, 主要从事中药资源化学和植物化学分类学研究。

收稿日期 1998-05-25

化学成分仅见有种子中黄酮类成分的报道<sup>[6]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料和仪器

唐古特白刺叶采自宁夏灵武县磁窑堡镇,晒干。熔点用  $X_4$ -显微熔点测定仪测定,温度计未校正;红外光谱用 Shimadzu IR 400 型光谱仪测定;质谱用 JEOL DX-300 型质谱仪测定,核磁共振用 JEOL GX-400 型、300 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。

### 1.2 提取分离

唐古特白刺叶 12 kg, 不经粉碎, 以 80% 乙醇冷渗, 减压回收乙醇得浸膏 1 750 g, 加水搅匀, 以石油醚萃取, 水液继续用氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 将后两部分萃取液回收溶剂后, 以稀醇使溶, 通过聚酰胺柱, 得粗黄酮和酚酸, 再经硅胶柱反复层析得化合物 1(47.4 mg)、2(22 mg)、3(32 mg)、4(19 mg)、5(137 mg)、6(149 mg)、7(121 mg)和 8(82.5 mg)。

### 1.3 结构鉴定

化合物 1 白色针晶, mp 162~163°C (EtOAc)。分子量 194, 分子式为  $C_{10}H_{10}O_4$ 。EIMS  $m/s$  (%): 194( $M^+$ , 10), 169(20), 163(17), 149(22), 134(8), 96(10), 91(15), 81(12), 77(10), 67(20), 44(100)。IR  $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$ : 3450, 3000~2500, 1680, 1622, 1514, 1432, 1276, 1200, 1030, 920, 830, 804。 $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.70 (1H, d,  $J=16.7$  Hz), 6.29 (1H, d,  $J=16$  Hz), 7.1 (1H, dd,  $J=7.8; 1.5$  Hz), 6.93 (1H, d,  $J=8.2$  Hz), 7.0(1H, s), 3.94(3H, s)。 $^{13}\text{C-NMR}$  (100 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ), DEPT:  $\delta$  171.4(C=O), 148.3(C), 147.1(C), 146.8(CH), 126.6(C), 123.0(CH), 114.4(CH), 114.3(CH), 109.0(CH), 55.9(OCH<sub>3</sub>)。为 3-甲氧基-4-羟基-反式桂皮酸[3-methoxy-4-hydroxy-(trans)-cinnamic acid]。

化合物 2 类白色多面体柱状或块状结晶, mp 176~177°C。分子量 164, 分子式为  $C_9H_8O_3$ 。IR  $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$ : 3450, 3100~2400 (br.), 1680, 1600, 1520, 1450, 1320, 710。EIMS  $m/z$  (%): 164( $M^+$ , 100), 165(48), 163(45), 147(48), 119(40), 118(29), 107(20), 91(32)。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.60(1H, d,  $J=16$  Hz), 6.27(1H, d,  $J=16$  Hz), 7.45 (2H, t,  $J=8.7$  Hz, 2.5 Hz), 6.81 (2H, t,  $J=8.3$  Hz, 2.9 Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$  (100 Hz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ), DEPT:  $\delta$  171.0(C), 161.0(C), 115.0(CH $\times$ 2), 131.0(CH $\times$ 2), 127(C), 146(CH), 116(CH)。经鉴定其结构为对-羟基-反式肉桂酸(*p*-hydroxy-trans-cinnamic acid)。

化合物 3 无色针晶, mp 255~256°C (EtOH)。分子量 168, 分子式  $C_8H_8O_4$ 。EIMS  $m/z$  (%): 168( $M^+$ , 100), 169(10), 153(85), 152(20), 125(30), 97.2(49), 44(95)。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.55(1H, dd,  $J=8.4, 2.2$  Hz), 6.92(1H, d,  $J=8.4$  Hz), 7.43(1H, d,  $J=2.2$  Hz), 3.91(3H, s)。 $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ); DEPT:  $\delta$  170.2(C), 153.5(C), 147.6(C), 124.7(C), 123.9(CH), 117.6(CH), 112.0(CH), 56.6(OCH<sub>3</sub>)。经光谱分析, 并按照取代苯环  $\delta$  作近似计算确认了甲氧基与羟基的相互位置, 确定其结构为 3-羟基-4-甲氧基苯甲酸(3-hydroxy-4-methoxy-benzene carboxylic acid)。

化合物 4 白色针晶( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH), mp 115°C (分解)。分子量 138, 分子式为  $C_7H_6O_3$ 。

EIMS  $m/z$  (%): 138( $M^+$ , 58), 120(100), 121(8), 92(85), 93(6), 64(30), 65(12)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 10.3 (1H, brs.), 7.92 (1H, dd,  $J=8, 1.5$  Hz), 7.52 (1H, dd,  $J=7.6, 1.5$  Hz), 7.01(1H, dd,  $J=8.2, 1.0$  Hz), 6.93(1H, dd,  $J=8, 1.4$  Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), DEPT:  $\delta$ 174.3(C), 162.2(C), 136.9(CH), 130.9(CH), 119.5(CH), 117.8(CH), 113.0(C) ppm。经光谱分析, 该化合物的结构为邻-羟基苯甲酸, 即水杨酸(salicylic acid), 其 MS 与文献[7]完全一致。

化合物 5 黄色颗粒状结晶, mp 221~223°C (Pyridine-MeOH)。分子量 476, 分子式为  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_{11}$ 。UV  $\lambda_{\text{max}}$ (nm): 265, 274, 315 (sh), 362。EIMS  $m/z$  (100): 477( $M^+ + 1, 5$ ), 476( $M^+, 12$ ), 315( $M^+ + 1 - \text{glu}, 100$ ), 314( $M^+ - \text{glu}, 99$ ), 299( $M^+ - \text{glu} - \text{CH}_3, 12$ ), 283( $M^+ - \text{glu} - \text{OCH}_3, 14$ ), 180(glucosyl, 9)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3 - \text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$ 8.07 (2H, d,  $J=8.8$  Hz), 7.05(2H,  $J=8.8$  Hz), 6.67(1H, d,  $J=1.5$  Hz), 6.46(1H, d,  $J=1.4$  Hz), 5.01(1H, d,  $J=6.3$  Hz), 3.90(3H, s), 3.85(3H, s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,  $\text{CDCl}_3 - \text{CD}_3\text{OD}$ ), DEPT:  $\delta$ 178.1(C-4), 163.0(C-7), 161.4(C-5), 161.0(C-4'), 161.0(C-4'), 156.0(C-9), 155.7(C-2), 138.2(C-3), 130.0(C-2', 6'), 122.1(C-1'), 114.1(C-5'), 106.0(C-10), 100.1(C-1''), 99.2(C-6), 94.5(C-8), 77.2(C-5''), 76.4(C-3''), 73.0(C-2''), 69.5(C-4''), 60.7(C-6''), 59.6( $\text{OCH}_3$ ), 55.3( $\text{OCH}_3$ )。经光谱分析, 其结构为 3, 5-二甲醚-山柰黄素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(3, 5-dimethylether-kaempferol-7-O- $\beta$ -D-glucoside)。

化合物 6 淡黄色针晶(DMMA-MeOH), mp 151°C (分解)。分子量 462, 分子式为  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_{11}$ 。UV  $\lambda_{\text{max}}$ (nm): 265, 316(sh), 368。CIMS  $m/z$  (%): 463( $M^+ + 1, 8$ ), 301( $M^+ + 1 - \text{glu}, 100$ ), 317( $M^+ - \text{O} - \text{glu}, 16$ ), 180(glucose, 18); EIMS  $m/z$  (%): 462( $M^+$ ), 300(甙元离子峰, 100), 285(甙元离子峰 -  $\text{CH}_3$ )。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3 - \text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$ 12.6 (1H, s), 7.97(2H, d,  $J=6.8$  Hz), 6.97(2H, d,  $J=8.8$  Hz), 6.62(1H, d,  $J=2$  Hz), 6.46 (1H, d,  $J=2.4$  Hz), 5.03(1H, d,  $J=6.8$  Hz), 3.83(3H, s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,  $\text{CDCl}_3 - \text{CD}_3\text{OD}$ ), DEPT:  $\delta$ 156.3(C-2), 138.4(C-3), 178.6(C-4), 161.6(C-5), 99.7(C-6), 162.8(C-7), 94.6(C-8), 156.8(C-9), 106.7(C-10), 120.9(C-1'), 130.2(C-2'), 15.8(C-3'), 160(C-4'), 115.8(C-5'), 130.2(C-6'), 100.3(C-1''), 73.2(C-2''), 76.1(C-3''), 70.1(C-4''), 76.7(C-5''), 61.8(C-6''), 59.9( $\text{OCH}_3$ )。与  $\text{ZrOCl}_2$  试液作用进一步证明 C-3 位无游离羟基。根据以上光谱数据推测该化合物为 3-甲醚-山柰黄素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(3-methylether-kaempferol-7-O- $\beta$ -D-glucoside)。

化合物 7 黄色颗粒状结晶, mp 251~253°C (Pyridine-MeOH)。分子量 478, 分子式为  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ 。UV  $\lambda_{\text{max}}$ (nm): 207, 254, 317.5。CIMS  $m/z$  (%): 478( $M^+$ )。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,  $\text{CDCl}_3 - \text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.78(1H, d,  $J=2.4$  Hz), 7.75(1H, dd), 6.96(1H, d,  $J=8.8$  Hz), 6.66(1H, d,  $J=1.96$  Hz), 6.44(1H, d,  $J=2.4$  Hz), 5.03(1H, d,  $J=7.3$  Hz), 3.90 (3H, s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz,  $\text{CDCl}_3 - \text{CD}_3\text{OD}$ ), DEPT:  $\delta$ 147.9(C-2), 135.8(C-3), 175.1(C-4), 159.9(C-5), 98.3(C-6), 162.0(C-7), 93.7(C-8), 155.2(C-9), 104.2(C-10), 99.6(C-1''), 72.4(C-2''), 75.9(C-3''), 69.1(C-4''), 76.0(C-5''), 60.6(C-6'')。

推测该化合物为异鼠李素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(isorhamnetin-7-O- $\beta$ -D-glucoside)。与文献[5]报道一致。

化合物 8 黄色粉末状结晶, mp 180~183 $^{\circ}$ C (DMMA-MeOH)。分子量 624, 分子式为  $C_{28}H_{32}O_{16}$ 。UV  $\lambda_{max}$  (nm): 254, 356。CIMS  $m/z$  (%): 624 ( $M^+$ )。 $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ -DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ 7.75 (1H, dt,  $J=8.5$  Hz), 6.96 (1H, d,  $J=8.7$  Hz), 7.69 (1H, d,  $J=2.2$  Hz), 6.40 (1H, d,  $J=2.0$  Hz), 6.24 (1H, d,  $J=1.9$  Hz), 3.94 (3H, s); 5.10 (1H, d,  $J=7.4$  Hz, 1'-H), 4.52 (1H, d,  $J=0.72$  Hz, 1''-H), 1.12 (3H, d,  $J=6.3$  Hz, rha- $CH_3$ )。  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ -DMSO- $d_6$ ), DEPT:  $\delta$ 156.2 (C-2), 133.3 (C-3), 177.3 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.0 (C-7), 93.7 (C-8), 156.4 (C-9), 104.1 (C-10), 103.2 (C-1''), 74.4 (C-2''), 76.7 (C-3''), 70.2 (C-4''), 75.3 (C-5''), 67.0 (C-6''), 100.4 (C-1'''), 69.3 (C-2'''), 70.7 (C-3'''), 72.2 (C-4'''), 67.6 (C-5'''), 17.6 (C-6'', rha- $CH_3$ )。根据光谱数据分析, 结构为异鼠李素-3-O- $\beta$ -D-芸香糖甙(isorhamnetin-3-O- $\beta$ -D-rutinoside), 其 NMR 谱与文献[8]一致。

## 2 讨 论

从唐古特白刺叶中获得上述黄酮类和酚酸类化合物, 并以此为化学性状, 采用聚酰胺薄层析和高效毛细管电泳(HPCE)的分析手段, 对我国白刺属及其相关植物类群进行了定性检测分析, 结果表明: (1) 异鼠李素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙为唐古特白刺叶中的主要成分和特征性成分。(2) 异鼠李素-3-O- $\beta$ -D-芸香糖甙为白刺属植物共有的化学性状, 并为联系霸王属(*Zygophyllum* L.)的化学性状之一。(3) 以对-羟基-反式肉桂酸为主的酚酸类成分体现了白刺属植物的又一组化学特征性成分。结合白刺属中大量的生物碱类成分进行分析讨论表明, 白刺属植物的化学性状与蒺藜科其他类群显著歧异(另文报道)。因此, 作者支持将白刺属从蒺藜科中分列出来, 提升成立白刺科(Nitrariaceae)的观点。

## 参 考 文 献

- 1 Engler A. Prantl K. Die Natürlichen Pflanzenfamilien, Band 19a, Verlag Von Wilhelm Engelmann: Leipzig, 1931. 144~148.
- 2 Hegnauer A. Chemotaxonomie der Pflanzen, Band 6. Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart, 1973. 707.
- 3 席以珍, 周世权. 中国蒺藜科花粉形态及其外壁超微结构. 见: 中国科学院植物研究所编著. 植物学集刊(第4集), 北京: 科学出版社, 1989. 75~85.
- 4 马毓泉, 张寿洲. 四合木系统地位的研究. 植物分类学报, 1990, 28(2): 89~95.
- 5 李师翁, 屠骊珠. 白刺属的胚胎学特征及其系统学意义. 植物研究, 1994, 14(3): 255~262.
- 6 贾忠建. 唐古特白刺种子的黄酮类成分. 植物学报, 1989, 31(3): 241~243.
- 7 丛蒲珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1987. 518.
- 8 于德泉, 杨峻山, 谢晶曦. 分析化学手册, 第五分册, 核磁共振波谱分析. 北京: 化学工业出版社, 1989. 757.

(责任编辑: 惠 红)