

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-methylhurrin(8)、3,3',4',5,7-五羟基黄酮(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*}

¹State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; ²College 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-methylgallagic acid 4'-O-α-L-rhamnopyranoside (1), quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside (2), 3,3'-di-O-methylgallagic 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-methylhurrin (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 *rbcL*、核糖体 18S 和线粒体 *matR* 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。

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);¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.45 (1H, s, H-5), 7.73

(1H, s, H-5'), 5.54 (1H, d, $J = 1.58$ Hz, H-1''), 4.02 (3H, s, 3-Me), 4.04 (3H, s, 3'-Me); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) 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-C₆H₁₁O₄ + 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);¹H 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, $J = 7.72$ Hz, H-1''), 4.17~4.81 (7H, m, H-2''~H-6''); ¹³C 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-C₆H₁₁O₅ + H]⁺ (100); negative FAB-MS m/z : 463 [M-H]⁻; ¹³C 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;¹H 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); ¹³C 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

氧基鞣酸-4'-葡萄糖苷。

化合物 4 白色晶体(氯仿-甲醇);¹H 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);¹³C 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);¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.60 (4H, s, H-2, 3, 5, 6);¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) 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);¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.87 (2H, d, *J* = 8.79 Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, *J* = 8.79 Hz, H-3, 5);¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) 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);¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) 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);¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) 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);¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) 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);¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) 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-C₆H₁₁O₅ + H]⁺ (16), 147 [M-C₆H₁₁O₅-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¹H NMR 波谱数据与文献^[12]相符,鉴定为 6-*O*-methyl dhurrin。

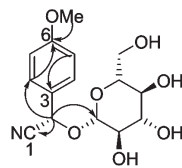


图 1 化合物 8 的 HMBC 关系

Fig. 1 Key HMBC correlations of compound 8

化合物 9 无色针晶(氯仿-甲醇);¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) 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');¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) 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

[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); ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.27 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.91 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3, 5), 9.76 (1H, s, -CHO); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) 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); ¹H 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''); ¹³C 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-C₆H₁₁O₄ + H]⁺ (100); negative FAB-MS *m/z*: 447 [M-H]⁻。¹³C 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

- Dunn A. *Dipentodon*, a new genus of uncertain systematic position. *Bull Misc Inform Kew*, 1911:310-313.
- Sprague TA. Samydeaceae. *J Bot Brit Foreign*, 1925, 63:9-13.
- Fischer CEC. Contributions to the flora of Burma: XVIII. *Kew Bull*, 1940:282-294.
- Lobreau D. Les limites de 1" ordre" des Celastrales d'apres le pollen. *Pollen & Spores*, 1969, 11:499-555.
- Loesener T. Celastraceae. In A. Engler and K. Prantl (eds.), *Die Natürlichen Pflanzenfamilien* 20b. Berlin: Duncker & Humblot, 1942. 87-197.
- Merrill ED. Dipentodontaceae. Plants collected by Captain F Kindon-Ward on the Vernay-Cutting Expedition. 1938-39. *Brittonia*, 1941, 4:69-73.
- Cronquist A. An Integrated System of Classification of Flowering Plants. New York: Columbia University Press, 1981. 681.
- Peng YL, Chen ZD, Gong X, et al. Phylogenetic position of *Dipentodon sinicus*: evidence from DNA sequences of chloroplast *rbcl*, nuclear ribosomal 18S, and mitochondria *matR* genes. *Bot Bull Acad Sin*, 2003, 44:217-222.
- 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.
- Chen C (陈维), 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.
- Luo XD, Wu DG, Cai XH, et al. New antioxidant phenolic glycosides from *Walsura yunnanensis*. *Chemistry & Biodiversity*, 2006, 3:581-587.
- Selmar D, Irandoost Z, Wray V. Dhurrin-6'-glucoside, a cyanogenic diglucoside from *Sorghum bicolor*. *Phytochemistry*, 1996, 43:569-572.
- Shen CC, Chang YS, Ho LK. Nuclear magnetic resonance studies of 5, 7-dihydroxyflavonoids. *Phytochemistry*, 1993, 34:843-845.
- 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.