

加拿大杨树芽中的苷类成分*

□南 垚 王想想 周立东**

(中国医学科学院北京协和医学院药用植物研究所 北京 100193)

摘要:目的:研究杨树芽的化学成分,探明蜂胶和杨树芽内在成分差异。方法:采用溶剂提取和柱层析色谱分离,根据化合物理化性质和光谱数据鉴定其结构。结果:从加拿大杨树芽的正丁醇提取物和水提取物中分离得到 3 个苷类化合物和 1 个黄酮类化合物,分别为高良姜素(1)、乔松素-5-O- β -D-葡萄糖苷(2)、紫丁香苷(3)和水杨苷(4)。结论:化合物 2 和 3 为首次从杨属植物中分离得到,同时首次报道了化合物 2 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据。

关键词:杨树 杨树芽 蜂胶 苷类化合物 黄酮类化合物 乔松素-5-O- β -D-葡萄糖苷 紫丁香苷

doi: 10.3969/j.issn.1674-3849.2010.06.020

加拿大杨(*Populus canadensis* Moench.)为杨柳科杨属黑杨组(*Sect. Aigeios Duby*)植物,在我国有广泛分布。杨树和蜂胶关系密切,是北温带蜂胶主要胶源植物^[1]。近年来,蜂胶在我国医药和保健品行业中得到广泛应用。蜂胶的化学成分研究比较深入,但其胶源植物研究较少^[2]。为了探明蜂胶和杨树芽内在成分的差异,我们对杨树芽的化学成分进行系统研究,从加拿大杨树芽的正丁醇提取物和水提取物中分离得到 4 个化合物,根据理化性质和波谱数据并与文献对照,分别鉴定为高良姜素(*Galangin*, 1)、*Verecundin* 即乔松素-5-O- β -D-葡萄糖苷(2)、紫丁香苷(*Syringin*, 3)和水杨苷(*Salicin*, 4)。其中化合物 2 和 3 首次从该属植物中分离得到,并首次报道了化合物 2 的 NMR 数据。

一、材料与仪器

Fisher-Johns 熔点仪(未校正);SHIMADZU UV-2550 型紫外可见分光光度仪;BRUKER 核磁共振仪(500MHz, TMS 为内标);AutoSpec Ultima Tof 质谱仪。Sephadex LH-20 凝胶(Pharmacia);柱色谱硅胶及 GF254 薄层板(青岛海洋化工厂);聚酰胺薄层板(浙江四甲生化塑料厂)。所用试剂均为分析纯(北京化工厂)。所用标准对照品购于中国药品生物制品检定所。

加拿大杨树芽采自本所,原植物经本所标本馆米泰康先生鉴定。

二、实验方法

加拿大杨树芽(6.5kg)冷冻粉碎,以 95% 和 70% 乙醇渗漉提取各 3 次,减压回收渗漉液,浓缩液在水浴上加热挥发至无醇味,得浸膏 4380g。用少量水分

收稿日期:2009-06-19

修回日期:2010-12-10

* 科学技术部科研院所社会公益研究专项(2004DIB4J144):中国蜂胶质量评价技术和标准研究,负责人:赵静。

** 通讯作者:周立东,研究员,硕士生导师,主要研究方向:天然药物化学, Tel: 010-62813152, E-mail: ldzhou@implad.ae.cn。

散,分别用石油醚(60~90℃)、二氯甲烷、乙酸乙酯和正丁醇依次萃取。取正丁醇部分(约162g)经大孔树脂用醇水梯度洗脱,将30%乙醇洗脱部分(约43g)用硅胶(80~100目)柱层析,以氯仿-甲醇梯度洗脱,氯仿-甲醇(15:1)洗脱部分经Sephedex LH-20分离纯化得到化合物1(22mg)。氯仿-甲醇(9:1)洗脱部分经Sephedex LH-20分离纯化得到化合物2(15mg)。取水部分(约57g)经聚酰胺(60~120目)柱层析,以氯仿-甲醇梯度洗脱,氯仿-甲醇(19:1)洗脱部分经Sephedex LH-20分离纯化得到化合物3(98mg),氯仿-甲醇(9:1)洗脱部分经Sephedex LH-20分离纯化得到化合物4(624mg)。

三、结构鉴定

1. 高良姜素(1)

黄色颗粒(CH_3OH), mp. 218~220℃, 盐酸镁粉反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz) δ : 12.34(1H, s, OH), 10.85(1H, s, OH), 9.67(1H, s, OH), 8.15~8.12(2H, m, H-2', 6'), 7.56~7.47(3H, m, H-3', 4', 5'), 6.46(1H, d, J=2 Hz, H-8), 6.20(1H, d, J=2 Hz, H-6)。氢谱数据与文献报道^[9]的高良姜素氢谱数据相符。点样于聚酰胺板上,用高良姜素对照品对照,采用多种溶剂体系展开,均显示相同Rf值。故将该化合物鉴定为高良姜素(Galangin)。

2. 乔松素-5-O- β -D-葡萄糖苷(2)

无色片状结晶(CH_3OH), mp. 156~158℃。盐酸镁粉反应呈阳性。FAB m/z: 463[M+2Na]⁺, 441[M+Na]⁺, 257[M-162]⁺, 153[A1+H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz) δ : 10.79(1H, s, 7-OH), 7.50(2H, m, H-2', 6'), 7.42~7.36(3H, m, H-3', 4', 5'), 6.40(1H, d, J=2 Hz, H-8), 6.11(1H, d, J=2 Hz, H-6), 5.52(1H, dd, J=13.0, 3.0 Hz, H-2), 4.71(1H, d, J=7.5 Hz, H-1'), 3.73(1H, dd, J=9.5, 5.0 Hz, H-6'' α), 3.29~3.19(3H, m, H-2'', 4'', 5''), 3.05(1H, m, H-6'' β), 3.04(1H, dd, J=17.0, 13.0 Hz, H-3 α), 3.03(1H, m, H-3''), 2.70(1H, dd, J=17.0, 3.0 Hz, H-3 β)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 125 MHz) δ : 189.5(C-4), 164.8(C-9), 163.9(C-7), 160.5(C-5), 138.9(C-1'), 128.4(C-3', 4', 5'), 126.4(C-2', 6'), 105.4(C-10), 103.2(C-1''), 98.6(C-8), 97.6(C-6), 78.0(C-2), 77.4(C-3''), 75.9(C-5''), 73.3(C-2''), 69.6(C-4''), 60.7(C-6''), 44.6(C-3)。将化合物点于硅胶高效板上,盐酸热熏水解,以葡萄

糖标准品作对照层析,检出葡萄糖。上述数据与文献报道进行对比^[4],推测为乔松素的 β -D-葡萄糖苷。在使用诊断试剂的紫外图谱中,比较 AlCl_3/HCl 和 MeOH 的光谱,没有发生明显变化,说明结构中没有5位羟基,故鉴定为Verecundin^[5]即乔松素-5-O- β -D-葡萄糖苷。

3. 紫丁香苷(3)

无色片状结晶(CH_3OH), mp. 192~194℃。FAB m/z: 395[M+Na]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz) δ : 6.72(2H, s, H-3, 5), 6.44(1H, d, J=16.0 Hz, H-7), 6.33(1H, dt, J=16.0, 5.0 Hz, H-8), 4.88(1H, d, J=8 Hz, H-1'), 4.09(2H, t, J=5.0 Hz, H-9), 3.76(6H, s, OCH_3), 3.58(1H, dd, J=9.5, 5.0 Hz, H-6' α), 3.39(1H, m, H-6' β), 3.17(2H, m, H-2', 5'), 3.12(1H, m, H-4'), 3.02(1H, m, H-3')。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 125 MHz) δ : 152.8(C-2, 6), 134.1(C-1), 132.7(C-4), 130.3(C-8), 128.6(C-7), 104.7(C-3, 5), 102.8(C-1'), 77.3(C-3'), 76.7(C-5'), 74.3(C-2'), 70.1(C-4'), 61.6(C-9), 61.1(C-6'), 56.5(OCH_3)。以上数据与文献报道^[6]一致,鉴定为紫丁香苷(Syringin)。

4. 水杨苷(4)

无色针晶(CH_3OH), mp. 198~199℃。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz) δ : 7.35(1H, d, J=7.5 Hz, H-3), 7.18(1H, t, J=7.5 Hz, H-5), 7.08(1H, d, J=7.5 Hz, H-6), 6.99(1H, t, J=7.5 Hz, H-4), 4.75(1H, d, J=7.5 Hz, H-1'), 3.28(2H, m, H-7)。氢谱数据与文献报道^[6]的水杨苷数据相符。点样于硅胶板上,用水杨苷对照品对照,用多种溶剂体系展开,均显示相同Rf值。故鉴定为水杨苷(Salicin)。

四、结果与讨论

从加拿大杨树芽的正丁醇提取物和水提取物中分离得到4个化合物,根据理化性质和波谱数据并与文献对照,分别鉴定为:高良姜素(Galangin, 1)、乔松素-5-O- β -D-葡萄糖苷(Verecundin, 2)、紫丁香苷(Syringin, 3)和水杨苷(Salicin, 4)。

我们曾从加拿大杨树芽中分到2个苷类化合物^[7],连同本文得到的3个,共从加拿大杨树芽中分离得到5个苷类化合物。此外,文献^[2]中还报道过杨属植物中存在的其它苷类化合物。在综述蜂胶化学研究的进展后我们曾指出,蜂胶中极可能不含有任何苷类化合物^[8]。我们的其它实验数据^[9]也支持了上述观

点。而事实上,上述苷类化合物的苷元在杨树型蜂胶中广泛存在。此外,有文献报道^[10]从蜜蜂咽下腺和蜂蜜中均分离得到糖苷酶。综上所述,我们认为,杨树芽中的苷类化合物应该是在蜜蜂采集加工蜂胶的过程中,被其分泌的糖苷酶水解成苷元的。

参考文献

- 1 王想想,周立东.蜂胶与其胶源植物的化学成分相关性研究综述.中药材,2007,30(4):487~492.
- 2 王欣,王强,徐国均,等.杨属植物化学成分和药理作用的研究进展.天然产物研究与开发,1999,11(1):65~74.
- 3 迟家平,薛秉文,陈海生.辽西蜂胶黄酮类化学成分的研究.中国药学杂志,1996,31(5):264~266.
- 4 周立东,郭伽,余竞光,等.北京蜂胶的黄酮类成分.中国中药杂志,1999,24(3):162~165.
- 5 Hasegawa M, Shirato T. Flavanoids of various *Prunus* species. V. The flavanoids in the wood of *Prunus verecunda*. Journal of the American Chemical Society, 1957, 79:450~452.
- 6 邹忠杰,杨峻山.泥胡菜化学成分研究.广东药学院学报,2007,23:492~493.
- 7 王想想,周立东,南珏,等.加拿大杨树芽化学成分的研究.世界科学技术-中医药现代化,2007,9(6):63~67.
- 8 南珏,郭伽,郑莲香,等.蜂胶化学成分研究进展.世界科学技术-中医药现代化,2006,8(1):61~71,56.
- 9 南珏,周立东.蜂胶、杨树叶及杨树芽中水杨苷和芦丁含量比较.世界科学技术-中医药现代化,2008,10(6):59~61.
- 10 Pontoh J, Low NH. Purification and characterization of β -glucosidase from honey bees (*Apis mellifera*). Insect Biochemistry and Molecular Biology, 2002, 32:679~690.

Glucosides from the Buds of *Populus canadensis* Moench.

Nan Yao, Wang Xiangxiang, Zhou Lidong

(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100193, China)

Abstract: Chemical components of the buds of *P. canadensis* were separated with various chromatographic techniques. The structures were elucidated by means of spectral analysis and physicochemical properties. Three glucosides and one flavonoid were isolated and identified as galangin (1), Verecundin (pinocembrin-5-glucoside, 2), syringin (3) and salicin (4). Compound 2 and 3 were isolated from *Populus L.* and reported for the first time. The ^1H -NMR and ^{13}C -NMR of compound 2 were reported for the first time.

Keywords: *Populus L.*, Buds of *Populus canadensis* Moench., Propolis, Glucosides, Flavonoids, Verecundin, Syringin

(责任编辑:张志华 李沙沙,责任译审:王 晶)