

## 长叶榧双黄酮及其在分类上的意义

何关福 马忠武 印万芬

(中国科学院植物研究所)

### 一、前 言

长叶榧 (*Torreya jackii* Chun) 是中国特有的裸子植物,产于浙江和福建<sup>[1]</sup>。对本种的化学成分研究还未见前人报道。我们从福建泰宁采集的长叶榧叶中分得一个重要特征成分榧黄素 (Kayaflavone), 它是长叶榧叶中主要黄酮成分。该成分首先由日本学者刈米达夫等人 (1958)<sup>[2]</sup>从日本榧树 [(*T. nucifera* (L.) Sieb. et Zucc.] 中分出。我们并以此成分为标准品,对红豆杉科中各属的几个代表种作了比较检测。

### 二、实验结果和讨论

熔点用显微熔点仪测定 (未校正), 红外吸收光谱采用东德 IR-75 红外光谱仪测定, 紫外吸收光谱采用日本日立 356 二波长双光束分光光度计测定。薄层层析采用青岛海洋化工厂出品的硅胶 G 和进口硅胶 Kieselgel G nach Stahl (Typ 60) (Merck)。

#### (一) 双黄酮榧黄素的提取和分离

取长叶榧叶 700 克,用三氯乙烯热提取三次,将提取液合并后浓缩到一定体积,放置二天,过滤析出物,干燥,得 2.25 克,得率为 0.32%。将析出物溶于 5% NaOH 溶液中,过滤,滤去不溶物。然后将滤液用稀盐酸酸化,析出淡黄色粉末结晶,抽滤。将滤出物用水洗到中性,干燥,得粗品 K (榧黄素) 1.4 克,经吡啶、甲醇和吡啶、丙酮反复重结晶,得 K 纯品。

#### (二) 榧黄素 (K) 的鉴定

1. 颜色反应: K 的乙醇溶液对盐酸-镁粉反应为橙黄色,盐酸-锌粉反应为紫红色,三氯化铁呈绿褐色,遇醋酸铅产生黄色沉淀,遇浓硫酸呈黄色溶液,不出现荧光。

2. 理化常数和光谱测定: 熔点 310—314°C (分解), 元素分析  $C_{33}H_{24}O_{10}$ , 实验值%: C, 68.23; H, 4.25; 计算值%: C, 68.27; H, 4.14; 低分辨质谱  $m/e$  580( $M^+$ ), 565, 533, 505, 431, 382, 251; 红外吸收光谱  $\nu_{\max}^{KBr}(cm)^{-1}$ : 3300(OH); 1670 ( $\triangleright C=O$ ); 1610, 1510, 1470 (芳环)。紫外吸收光谱  $\lambda_{\max}^{EtOH}(nm)$ : 271, 329。

#### 3. 衍生物的制备

(1) 三-乙酰基衍物 (Triacetykayaflavone): K 样品 30 毫克和 5 倍量的醋酐混合, 滴加浓硫酸 1—2 滴, 呈橙红色, 反应结束后, 溶液注入大量水, 放置过夜, 吸滤固体物, 用乙

醇反复重结晶,熔点 189—190°C [文献<sup>[3]</sup>: 190—191°C]。

(2) 单甲基衍生物 (Monomethylkayaflavone): 取 K 样品 20 毫克,丙酮 5 毫升,碘甲烷 0.2 克,碳酸钾细末 0.2 克混合后,在水浴上加热 1 小时,冷后过滤,蒸去丙酮,残留物呈黄色粉末状,丙酮重结晶,微黄色,熔点 281—282°C [文献<sup>[3]</sup>: 281—282°C]。

从以上颜色反应、理化常数、光谱数据和衍生物特性,确定 K 为榧黄素 (Kayaflavone)<sup>[3,4]</sup>。其结构式如图 1。

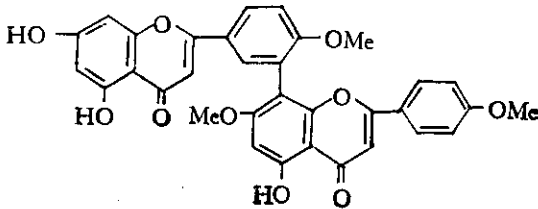


图 1 榧黄素结构式

(三) 红豆杉科各属代表种榧黄素 (K) 的检测

红豆杉科有五个属,即红豆杉属 (*Taxus*)、白豆杉属 (*Pseudotaxus*)、澳洲红豆杉属 (*Austrotaxus*)、穗花杉属 (*Amentotaxus*) 和榧树属 (*Torreya*)。除澳洲红豆杉属外,我们将红豆杉属中的

南方红豆杉 [*T. chinensis* var. *mairii* (Lemée et Lévl.) Cheng et L. K. Fu]、云南红豆杉 (*Taxus yunnanensis* Cheng et L. K. Fu), 榧树属中的榧树 (*Torreya grandis* Fort.)、云南榧 (*Torreya yunnanensis* Cheng et L. K. Fu), 白豆杉属中的白豆杉 [*Pseudotaxus chienii* (Cheng) Cheng] 以及穗花杉属中的穗花杉 [*A. argotaenia* (Hance) Pilger] 的叶按上述提取长叶榧叶中榧黄素 (K) 的方法,用三氯乙烯提取,浓缩后,将析出物纯化,用少量吡啶溶解,然后在硅胶薄层板上点样,用甲苯:甲酸乙酯:甲酸 (5:4:1)、甲苯:乙酸乙酯:甲酸 (10:4:1) 两个溶剂系统分别展开,以长叶榧叶中分得的榧黄素作标准品,进行定性检查 (我们曾对我国特有植物白豆杉 [*P. chienii* (Cheng) Cheng] 枝干部分作了化学分析,未发现双黄酮榧黄素成分)<sup>[2]</sup>。

在所有被检测的红豆杉科各属植物的叶中,仅榧树属含有榧黄素,其他属均未检测到榧黄素这个特征化合物。这一特点似乎支持了某些分类学家在红豆杉科中建立榧族 (Trib. *Torreyaecae*) 的意见<sup>[1]</sup>。

## 参 考 文 献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会, 1978: 中国植物志(第七卷), 科学出版社。  
 [2] 马忠武、何关福、印万芬, 1982: 中国特有种子植物白豆杉主要化学成分的研究, 植物学报, 24(6): 554—557。  
 [3] 刘米達夫、沢田徳之助, 1958: 松柏类及び近縁植物葉中のフラボノイドの研究(第一報)カセ葉中のフラボノイドについて, 薬学雑誌, 78(9): 1023。  
 [4] Wilson Baker, A. C. M. Finch, W. D. Ollis and K. W. Robinson, 1963: The structures of the Naturally occurring Biflavonyls. *J. Chem. Soc.*, 1477—1490。

## BIFLAVONE OF *TORREYA JACKII* CHUN AND ITS TAXONOMICAL SIGNIFICANCE

HI GUAN-FU MA ZHONG-WU YIN WAN-FEN

(*Institute of Botany, Academia Sinica*)

### Abstract

Kayaflavone has been isolated from leaves of *Torreya jackii* Chun, a species endemic to China. Seven species, belonging to *Taxus*, *Pseudotaxus*, *Amentotaxus* as well as *Torreya*, in Taxaceae were examined for kayaflavone, which has been detected only in the genus *Torreya*. The result seems to justify the separation of the genus from the others and the establishment of the monotypic tribe, Torreyae.