

## 小叶红光树中的黄酮类化合物\*

梅文莉, 杨勇, 倪伟, 陈昌祥\*\*

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 云南 昆明 650204)

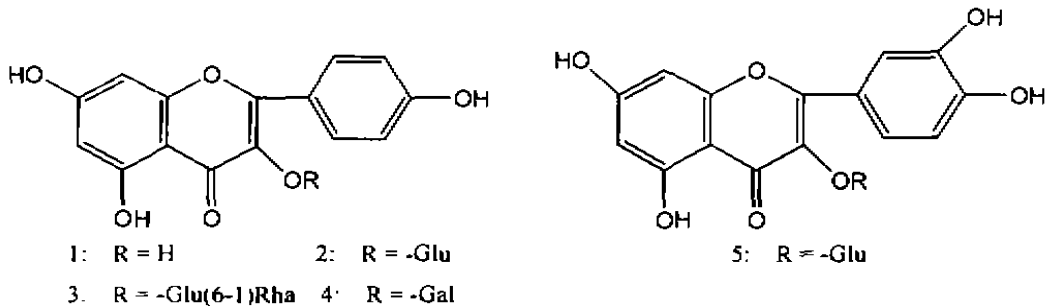
Flavonoids from *Knema globularia*

MEI Wen-Li, YANG Yong, NI Wei, CHEN Chang-Xiang

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

**Key words:** *Knema globularia*, Kaempferol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, Quercetin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside**关键词:** 小叶红光树, 山奈酚-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙, 槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙**中图分类号:** Q 946**文献标识码:** A**文章编号:** 0253-2700(2000)03-0358-03

小叶红光树 (*Knema globularia* (Lamk.) Warb.) 为肉豆蔻科红光树属植物, 产云南省西双版纳、屏边、河口、盈江、沧源等地。对采自云南省西双版纳的小叶红光树的乙醇粗提物进行了活性筛选, 结果表明具有抗 PAF 活性, 并具有对抗花生四烯酸和 ADP 诱导能力。该植物的化学成分尚未见报道, 为寻找其中的活性成分, 对该植物进行了化学研究。



现报道从小叶红光树地上部分分离获得的 5 个黄酮类化合物, 经<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, MS 等波谱测定, 确定了它们的结构, 分别为: 山奈酚 (Kaempferol 1), 山奈酚-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙 (Kaempferol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside 2), 山奈酚-3-O- $\beta$ -D-芦丁甙 (Kaempferol-3-O- $\beta$ -D-rutinoside 3), 山奈酚-3-O- $\beta$ -D-半乳糖甙 (Kaempferol-3-O- $\beta$ -D-galactopyranoside 4), 槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙 (Quercetin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside 5)。

化合物 (2) 为黄色针晶 (甲醇), FAB-MS ( $m/z$ ) 显示准分子离子峰为 447, 与化

\* 基金项目: 植物化学研究开放实验室基金。 \*\* 通讯联系人

收稿日期: 1999-08-20; 1999-09-16 接受发表

合物 (1) 相比, 多了 162。其<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 与化合物 (1) 相比, 增加了一分子葡萄糖基的信号。甙元部分的化学位移值 C-3 向高场移动了 2.4, C-2, C-4 的化学位移分别向低场移动了 9.7, 1.6, 其它值基本一致, 符合配糖位移效应, 说明葡萄糖连接在 C-3 上。综上推定化合物 (2) 的化学结构为山奈酚-3-O-葡萄糖甙。其<sup>13</sup>C NMR 数据与文献值基本一致 (Markham 等, 1978)。

### 实验部分

熔点用 Kofler 显微测熔仪测定 (未校正), IR 用 PE-557 型分光光度计测定, KBr 压片, MS 用 Autospec-300 型测定, NMR 用 Bruker AM-400 超导核磁仪测定, 薄层层析硅胶 G 和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品。小叶红光树枝条采自云南西双版纳, 晒干后加工成粗粉。

小叶红光树粉末 8kg 用工业乙醇冷浸提取三次, 依次用石油醚, 乙酸乙酯, 正丁醇萃取, 分别得到石油醚部分 (365 g), 乙酸乙酯部分 (53 g), 正丁醇部分 (40 g)。将乙酸乙酯部分进行硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 后经 sephadex LH-20 反复柱层析, 以乙醇-水洗脱, 得到 5 个黄酮类化合物。

**山奈酚 (1)** 黄色针晶 (丙酮), mp 276~278°C; FAB<sup>-</sup>-MS (m/z) 显示准分子离子峰 285; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 12.47 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, dd, J=11.6, 2.8 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, dd, J=11.6, 2.8 Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6), <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): ( 146.6 (s, C-2), 135.6 (s, C-3), 175.9 (s, C-4), 160.7 (s, C-5), 98.2 (d, C-6), 163.8 (s, C-7), 93.4 (d, C-8), 156.2 (s, C-9), 103.0 (s, C-10), 121.6 (s, C-1'), 129.4 (d, C-2'), 115.5 (d, C-3'), 159.1 (s, C-4'), 115.5 (d, C-5'), 129.4 (d, C-6') 其<sup>13</sup>C NMR 数据与文献值基本一致 (Markham 等, 1978)。

**山奈酚-3-O-(-D-葡萄糖甙 (2)** 黄色针晶 (甲醇), mp 177~179°C; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): ( 12.61 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, dd, J=2.8, 12.0 Hz, H-2', 6'), 6.68 (2H, dd, J=2.8, 12.0 Hz, H-3', 5'), 6.42 (1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 5.54 (1H, d, J=7.6 Hz, H-1''); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): ( 156.3 (s, C-2), 133.2 (s, C-3), 177.5 (s, C-4), 161.2 (s, C-5), 98.7 (d, C-6), 164.1 (s, C-7), 93.6 (d, C-8), 156.4 (s, C-9), 104.0 (s, C-10), 120.9 (s, C-1'), 130.9 (d, C-2'), 115.1 (d, C-3'), 159.9 (s, C-4'), 115.1 (d, C-5'), 130.9 (d, C-6'), 101.0 (d, C-1''), 74.2 (d, C-2''), 77.4 (d, C-3''), 69.9 (d, C-4''), 76.4 (d, C-5''), 60.9 (t, C-6'')

**山奈酚-3-O-(-D-芦丁甙 (3)** 黄色针晶 (甲醇), mp 185~190°C, FAB<sup>-</sup>-MS (m/z) 显示准分子离子峰 593; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): ( 12.53 (1H, s, 5-OH), 7.96 (2H, dd, J=2.8, 11.6 Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, dd, J=2.8, 11.6 Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 5.29 (1H, d, J=7.8 Hz, H-1''); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): ( 156.5 (s, C-2), 133.2 (s, C-3), 177.4 (s, C-4), 161.2 (s, C-5), 98.8 (d, C-6), 164.4 (s, C-7), 93.8 (d, C-8), 156.6 (s, C-9), 103.9 (s, C-10), 120.9 (s, C-1'), 130.8 (d, C-2'), 115.1 (d, C-3'), 159.9 (s, C-4'), 115.1 (d,

C-5'), 130.8 (d, C-6'), 101.4 (d, C-1''), 74.2 (d, C-2''), 76.4 (d, C-3''), 70.6 (d, C-4''), 75.8 (d, C-5''), 66.9 (t, C-6''), 100.7 (d, C-1'''), 70.3 (d, C-2'''), 70.0 (d, C-3'''), 71.9 (d, C-4'''), 68.2 (d, C-5'''), 17.7 (q, C-6''') 其<sup>13</sup>C NMR 数据与文献值基本一致 (Markham 等, 1978)。

山奈酚-3-O-(-D-半乳糖甙(4) 黄色针晶 (甲醇), mp 231 ~ 232°C; UV $\lambda_{\max}$ nm (log $\epsilon$ ): 208 (4.53), 267 (4.34), 300 (4.07), 353 (4.28); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1660; FAB<sup>-</sup>-MS (m/z) 显示准分子离子峰 447; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): ( 12.58 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, brs.d, J=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.84 (2H, brs.d, J=8.8 Hz, H-3', 5'), 6.64 (1H, d, J=1.2 Hz, H-8), 6.42 (1H, d, J=1.2 Hz, H-6), 5.36 (1H, d, J=7.8 Hz, H-1''); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): ( 156.5 (s, C-2), 133.4 (s, C-3), 177.6 (s, C-4), 161.3 (s, C-5), 98.8 (d, C-6), 164.4 (s, C-7), 93.8 (d, C-8), 156.5 (s, C-9), 104.0 (s, C-10), 121.0 (s, C-1'), 131.0 (d, C-2'), 115.2 (d, C-3'), 160.0 (s, C-4'), 115.2 (d, C-5'), 131.0 (d, C-6'), 101.9 (d, C-1''), 71.3 (d, C-2''), 73.2 (d, C-3''), 68.0 (d, C-4''), 75.8 (d, C-5''), 60.3 (t, C-6'') 甙元部分的<sup>13</sup>C NMR 数据分别与文献中甙元部分的数据一致, 对比槲皮素-3-O- $\beta$ -D-半乳糖甙中糖部分的数据一致 (Markham 等, 1978)。

槲皮素-3-O-(-D-葡萄糖甙(5) 黄色针晶 (甲醇), mp 220 ~ 222°C; FAB<sup>-</sup>-MS (m/z) 显示准分子离子峰 463; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD): ( 7.71 (1H, d, J=2.0 Hz, H-2'), 7.56 (1H, dd, J=2.0, 8.4 Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, J=8.4 Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 5.23 (1H, d, J=7.2 Hz, H-1''); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD): ( 158.4 (s, C-2), 135.7 (s, C-3), 179.5 (s, C-4), 163.0 (s, C-5), 100.0 (d, C-6), 166.0 (s, C-7), 94.8 (d, C-8), 159.1 (s, C-9), 105.7 (s, C-10), 123.1 (s, C-1'), 116.0 (d, C-2'), 145.9 (s, C-3'), 149.8 (s, C-4'), 117.7 (d, C-5'), 123.2 (d, C-6'), 104.5 (d, C-1''), 75.7 (d, C-2''), 78.1 (d, C-3''), 71.3 (d, C-4''), 78.3 (d, C-5''), 62.6 (t, C-6'') 其<sup>13</sup>C NMR 数据与文献值基本一致 (Markham 等, 1978)。

#### [参考文献]

- Markham K R, Ternai B, Stanley R, *et al*, 1978. Carbon-13 NMR studies of flavonoids - III naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 34: 1389