维普资讯 http://www.cqvip.com

红芽大戟化学成分研究

王玉波[1], 赵静峰[1], 李干鹏[2], 杨靖华[3], 李 良[1*]

(1. 云南大学 药学院, 云南 昆明 650091; 2. 兰州大学 化学系, 甘肃 兰州 730000;
3. 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, 云南 昆明 650204)

摘要: 目的 研究茜草科植物红芽大戟(*Knoxia corymbosa* Willd.)的化学成分。**方法** 利用硅胶、聚酰胺等色谱技术分离纯化,根据化合物的理化性质和光谱数据进行鉴定。**结果** 从红芽大戟的正丁醇萃取部分分离得到4个黄酮醇苷成分,分别鉴定为:槲皮素-7-*O*-α-*L*-阿拉伯糖-3-*O*-β-*D*-6″-乙酰基吡喃葡糖苷(quercetin-7-*O*-α-*L*-arabinosyl-3-*O*-β-*D*-6″-acetylglucopyranoside,**1**);山奈酚-7-*O*-α-*L*-阿拉伯糖-3-*O*-β-*D*-吡喃葡糖苷(kaempferol-7-*O*-α-*L*-arabinosyl-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside,**2**);槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃葡糖苷(quercetin-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside,**3**);槲皮素-3-*O*-β-*D*-6″-乙酰基吡喃葡糖苷(quercetin-3-*O*-β-*D*-6″-acetylglucopyranoside,**4**)。**结论** 化合物**1**为新化合物,其余均为首次从该种植物分到。

关键词: 红芽大戟; 黄酮醇苷; 槲皮素-7-*O*-α-*L*-阿拉伯糖-3-*O*-β-*D*-6″-乙酰吡喃葡糖苷

中图分类号: R284.1; R284.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 0513-4870(2004)06-0439-03

Studies on the chemical constituents of *Knoxia corymbosa*

WANG Yu-bo[1], ZHAO Jing-feng[1], LI Gan-peng[2], YANG Jing-hua[3], LI Liang[1*]

(*1. School of Pharmacy, Yunnan University, Kunming 650091, China; 2. Department of Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 3. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Science, Kunming 650204, China*)

Abstract: Aim To study the chemical constituents of *Knoxia corymbosa* Willd. **Methods** Chromatography was used to isolate and purify the chemical constituents, their structures were identified by spectral analysis. **Results** Four flavonol glycosides were identified as quercetin-7-*O*-α-*L*-arabinosyl-3-*O*-β-*D*-6″-acetylglucopyranoside (**1**), kaempferol-7-*O*-α-*L*-arabinosyl-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**2**), quercetin-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**3**), quercetin-3-*O*-β-*D*-6″-acetylglucopyranoside (**4**). **Conclusion** Compound **1** is a new flavonol glycoside. The other flavonol glycosides were isolated from *Knoxia corymbosa* Willd for the first time.

Key words: *Knoxia corymbosa*; flavonol glycoside; quercetin-7-*O*-α-*L*-arabinosyl-3-*O*-β-*D*-6″-acetylglucopyranoside

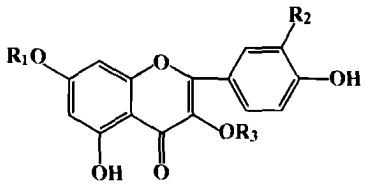
红芽大戟系茜草科(Rubiaceae)红大戟属植物*Knoxia corymbosa* Willd.,为直立草本,主要分布于我国西南地区。民间用于利尿等,但认为其品质不如同属植物红大戟[1]。在20世纪60年代印度学者曾经从该植物分离到甾醇类化合物[2],此后未见有其相关的报道。为研究其生物活性成分,作者对采自云南红河州的该种植物的化学成分进行了研究。前文已报道了从该种植物分到的4个新黄酮苷成分[3,4]。现又从中分离得到4个黄酮苷成分,其中化合物**1**为新化合物。

化合物1 黄色无定形粉末,mp 223~225 ℃; $[\alpha]_D^{23}$ -26.19°(c 0.420,DMSO)。HRFAB-MS给出分子式为 $C_{28}H_{30}O_{17}$(实测值:637.1450,计算值

收稿日期: 2003-06-30.
基金项目: 云南省跨世纪中青年学术技术带头人基金; 云南大学理科校级科研基金(2002Q005YY).
* 通讯作者 Tel: 86-871-5035699, Fax: 86-871-5035538, E-mail: liliang5758@sina.com

维普资讯 http://www.cqvip.com

637.1395,[M - 1]⁻)。与三氯化铁-盐酸反应显墨绿色,表明含有酚羟基。酸水解后与标准品薄层对照检测到葡萄糖和阿拉伯糖。红外光谱3 370,3 210 cm^{-1}的宽带吸收峰也表明该化合物含有羟基。紫外光谱的最大吸收363,298 nm指出该化合物有黄酮类化合物典型的带Ⅰ和带Ⅱ吸收[5]。^{13}CNMR也给出了黄酮类化合物的基本骨架信号以及在δ_C 60 ~ 80的信号表明该化合物含有五碳糖和六碳糖。在氢谱中,低场处δ 12.59的信号表明该黄酮类化合物具有5-OH并且和4位羰基形成了分子内氢键。同时δ 6.43(d,J = 2.0 Hz),6.76(d,J = 2.0 Hz)的AX共振峰表明化合物**1**的A环7位被取代。而B环芳香质子的ABX信号[δ 6.86(d,J = 8.6 Hz),7.58(dd,J = 2.1,8.6 Hz),7.62(d,J = 2.1 Hz)]指出该化合物具有槲皮素的基本母核。葡萄糖端基质子的J值δ 5.38(d,J = 7.2 Hz)表明葡萄糖是以β构型形式存在的。在HMBC谱中,葡萄糖的端基质子与黄酮醇母核的C-3(δ 133.8)有相关,因此葡萄糖是连接在苷元的3位。阿拉伯糖的端基质子δ 5.04(d,J = 7.2 Hz)与母核的C-7(δ 163.1)有相关点,所以阿拉伯糖是连接在苷元的7位上。在核磁共振谱图上还有一个乙酰基的特征信号δ_H 1.72(s,3H)和δ_C 170.2,20.4。通过^{1}H-^{1}H COSY,HMQC谱图发现,与**3**相比,**1**葡萄糖上的5位碳的化学位移明显移向高场δ_C 74.3,而6位碳的化学位移明显移向低场δ_C 63.1。因此该乙酰基是连接在葡萄糖的6位[6]。HMBC谱中,葡萄糖6位质子与该乙酰基的羰基上的相关峰证实了以上推断。所以鉴定**1**为槲皮素-7-*O*-α-*L*-阿拉伯糖-3-*O*-β-*D*-6″-乙酰基吡喃葡糖苷。



1 R_1 = α-*L*-arabinose, R_2 = OH, R_3 = β-*D*-6-acetylglucose
2 R_1 = α-*L*-arabinose, R_2 = H, R_3 = β-*D*-glucose
3 R_1 = α-*L*-H, R_2 = OH, R_3 = β-*D*-glucose
4 R_1 = α-*L*-H, R_2 = OH, R_3 = β-*D*-6-acetylglucose

实验部分

熔点用XT-4双目显微熔点仪测定,温度未校正;紫外光谱用UV-2501光谱仪测定;红外光谱用Bio-Rad Win-IR傅里叶变换红外光谱仪测定;旋光用JASCO-20旋光仪测定;核磁共振光谱用Bruker AV 500 MHz和Bruker AV 300 MHz超导核磁共振仪测定;质谱用Autospec-3000仪器测定。色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品。柱色谱用聚酰胺为浙江台州路桥四青生化材料厂产品。植物材料2000年7月采自云南红河州,由云南大学生物系王跃华教授鉴定,并由云南大学标本馆馆长朱维明教授复核。

1 提取分离

红芽大戟全草8 kg,95%的工业EtOH提取3次。真空回收EtOH后,浸膏用H_2O-MeOH溶解后,分别用石油醚,EtOAc,*n*-BuOH依次萃取。*n*-BuOH萃取部分(273 g)经硅胶柱色谱分离,$CHCl_3$-MeOH梯度洗脱得16份。Fr 4再次用硅胶柱色谱($CHCl_3$-MeOH-H_2O 10:1:0.1)分离,得化合物**4**(86 mg),**3**(51 mg)。Fr 6用聚酰胺柱色谱以水-乙醇(8:2,7:3,6:4,5:5)反复洗脱,得化合物**2**(40 mg),**1**(200 mg)。

Table 1 ^{13}CNMR spectral of compounds 1 - 4

Position	1[a]	2[a]	3[b]	4[b]
2	156.3(s)	156.6(s)	156.2(s)	155.8(s)
3	133.8(s)	134.1(s)	133.3(s)	132.6(s)
4	177.9(s)	178.3(s)	177.4(s)	176.9(s)
5	161.2(s)	161.5(s)	161.2(s)	160.7(s)
6	99.7(d)	99.9(d)	98.6(d)	98.2(d)
7	163.1(s)	163.3(s)	164.1(s)	163.7(s)
8	94.7(d)	95.1(d)	93.5(d)	93.4(d)
9	157.5(s)	157.5(s)	156.3(s)	156.0(s)
10	105.8(s)	106.3(s)	103.9(s)	103.4(s)
1′	121.3(s)	121.4(s)	121.6(s)	120.5(s)
2′	116.7(d)	131.7(d)	116.2(d)	115.8(d)
3′	145.2(s)	115.8(d)	144.8(s)	144.3(s)
4′	149.0(s)	160.7(s)	148.4(s)	148.0(s)
5′	115.3(d)	115.8(d)	115.2(d)	115.6(d)
6′	122.0(d)	131.7(d)	121.2(d)	121.0(d)
3-*O*-glucose				
1	101.2(d)	101.4(d)	100.9(d)	100.5(d)
2	76.6(d)	74.8(d)	74.1(d)	75.7(d)
3	76.8(d)	77.0(d)	76.5(d)	76.5(d)
4	70.2(d)	70.5(d)	69.9(d)	69.3(d)
5	74.3(d)	78.1(d)	77.6(d)	73.5(d)
6	63.1(t)	61.5(t)	60.9(t)	62.3(t)
6-CH_3CO	170.2(s)			169.4(s)
6-CH_3CO	20.4(q)			19.6(q)
7-*O*-arabinose				
1	100.6(d)	100.8(d)		
2	70.4(d)	70.7(d)		
3	72.6(d)	72.9(d)		
4	67.7(d)	68.0(d)		
5	66.1(t)	66.4(t)		

[a] ^{13}CNMR spectra were obtained at 125 MHz, DMSO-d_6; [b] ^{13}CNMR spectra were obtained at 75 MHz, DMSO-d_6

维普资讯 http://www.cqvip.com

2 鉴定

化合物1 黄色无定形粉末。mp 220~222 ℃, $[\alpha]_D^{23}$ - 19.93°(c 0.602, DMSO)。UVλ_{max}^{MeOH} nm: 363,298。IR(KBr) cm^{-1}:3 370,3 210,1 727,1 659, 1 598,1 452,1 070。FAB-MS *m/z*:637([M-1]$^-$)。HRFAB-MS: found 637.145 0, calcd 637.139 5 for $C_{28}H_{30}O_{17}$;其NMR数据见表1和表2。

化合物2 黄色无定型粉末。mp 223~225 ℃, $[\alpha]_D^{23}$ -26.19°(c 0.420, DMSO)。UVλ_{max}^{MeOH} nm:356,268。IR(KBr) cm^{-1}:3 435,3 205,1 658, 1 603,1 401,1 081。FAB-MS *m/z*: 579([M-1]$^+$)。其NMR数据见表1和表2。

化合物3 黄色无定形粉末。mp 238~240 ℃。其NMR数据见表1和表2。其光谱数据与文献报道的quercetin-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside[7]的光谱数据基本相同。

化合物4 黄色无定形粉末。mp 232~234 ℃。其NMR数据见表1和表2。其光谱数据与文献报道quercetin-3-*O*-β-*D*-6″-acetylglucopyranoside[6]的光谱数据基本相同。

Table 2 ^{1}HNMR spectral data of compounds 1-4

No.	1[a]	2[a]	3[b]	4[b]
H-6	6.43(d,*J*=2.0 Hz)	6.44(d,*J*=2.1 Hz)	6.20(d,*J*=1.9 Hz)	6.20(d,*J*=2.0 Hz)
H-8	6.76(d,*J*=2.0 Hz)	6.79(d,*J*=2.1 Hz)	6.41(d,*J*=1.9 Hz)	6.41(d,*J*=2.0 Hz)
H-2′	7.58(d,*J*=2.1 Hz)	6.91(d,*J*=8.9 Hz)	7.58(m)	7.53(m)
H-3′		8.08(d,*J*=8.9 Hz)		
H-5′	6.86(dd,*J*=2.1,8.6 Hz)	6.91(d,*J*=8.9 Hz)	6.85(d,*J*=9.0 Hz)	6.83(d,*J*=9.0 Hz)
H-6′	7.62(d,*J*=8.6 Hz)	8.08(d,*J*=8.9 Hz)	7.58(m)	7.53(m)
OH-5	12.59(s)	12.62(s)	12.64(s)	12.62(s)
OH-7			10.84(s)	10.87(s)
OH-3′	9.77(s)		9.71(s)	9.65(s)
OH-4′	9.26(s)	10.39(s)	9.21(s)	9.27(s)
H_{Glc}-1	5.38(d,*J*=7.2 Hz)	5.48(d,*J*=7.4 Hz)	5.47(d,*J*=7.5 Hz)	5.37(d,*J*=7.5 Hz)
6″-$COCH_3$	1.72(s)			1.73(s)
H_{Ara}-1	5.04(d,*J*=6.7 Hz)	5.05(d,*J*=6.9 Hz)		

[a] ^{1}HNMR spectra were obtained at 500 MHz, DMSO-d_6; [b] ^{1}HNMR spectra were obtained at 300 MHz, DMSO-d_6

水解反应 取化合物1 10 mg置于小烧瓶中,加入1 mol·L^{-1} HCl在80 ℃水浴中搅拌2 h。取其水解液与标准品的葡萄糖、阿拉伯糖TLC同板对照(EtOAc-MeOH-H_2O-AcOH 13:3:3:4),硫酸120 ℃显色。

致谢:核磁共振谱由云南大学药学院梅双喜博士和云南大学实验中心黄荣老师测定。红外光谱和紫外光谱由云大科技药物中心测定。质谱由中国科学院昆明植物所测定。

References:

[1] Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Republican Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Vol 71. Sect 2. Beijing: Science Press, 1999.5.

[2] Subhas D, Anil KB. Chemical investigation on *Knoxia corymbosa* [J]. *J Indican Chem Soc*, 1969,**46**(4):301-302.

[3] Wang YB, Mei SX, Wang YH, *et al*. Two new flavonol glycosides from *Knoxia corymbosa* [J]. *Chin Chem Lett*, 2003,**14**(9):923-925.

[4] Wang YB, Pu JX, Ren HY, *et al*. New acetylated flavonol glycosides from *Knoxia corymbosa* [J]. *Chin Chem Lett*, 2003,**14**(12):1268-1270.

[5] Shanghai Institue of Material Medica, Chinese Academy of Sciences, *The identification Handbook of Flavonoides* (黄酮体化合物鉴定手册) [M]. Beijing: Science Press, 1981.399.

[6] Merfort I, Wenisch D. Flavonoid glycosides from *Arnica montana* and *Arnica chamissonis* [J]. *Planta Med*, 1987,**53**(5):434-437.

[7] Zhou ZH, Zhang YJ, Yang CR. Saluenin, a new flavonol glycoside from *Camellia saluenensis* [J]. *Acta Bot Yunn* (云南植物研究), 2000,**22**(1):90-96.