

小叶臭黄皮的黄酮甙成分^{*}

何红平、朱伟明, 沈月毛, 杨小生, 左国营, 郝小江^{**}

(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)

摘要: 从云南西双版纳的小叶臭黄皮 (*Clausena excavata* Burm. f.) 中分离到一个新黄酮甙, 5, 7, 5'-三羟基-3', 4'-二甲氧基黄酮 3-O- α -L-吡喃鼠李糖甙 (1) 和 4 个已知黄酮甙, 分别为 5, 7, 3', 5'-四羟基-4'-甲氧基黄酮 3-O- α -L-吡喃鼠李糖甙 (2), 5, 7, 3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮 3-O- α -L-吡喃鼠李糖甙 (3), 5, 7, 4'-三羟基-3', 5'-二甲氧基黄酮 3-O- α -L-吡喃鼠李糖甙 (4), 5, 7, 4'-二羟基黄酮 3-O- α -L-吡喃鼠李糖甙 (5)。根据 HMQC、HMBC 实验修正了化合物 2~5 C6 和 C8 位碳化学位移的归属。

关键词: 芸香科; 小叶臭黄皮; 黄酮甙; 5, 7, 5'-三羟基-3', 4'-二甲氧基黄酮 3-O- α -L-吡喃鼠李糖甙

中图分类号: Q 946

文献标识码: A

文章编号: 0253-2700(2001)02-0256-05

Flavonoid Glycosides from *Clausena excavata*

HE Hong - Ping, ZHU Wei - Ming, SHEN Yue - Mao, YANG Xiao - Sheng,

ZUO Guo - Ying, HAO Xiao - Jiang

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

Abstract: A new flavonoid glycoside, 3', 4'-dimethoxy-5, 7, 5'-trihydroxyl-flavone 3-O- α -L-rhamnopyranoside (1) and four known flavonoid glycosides were isolated from the aerial part of *Clausena excavata* (Rutaceae), collected from Xishuangbanna, Yunnan, P. R. China. The ¹³C NMR assignments for the C6 and C8 of the four known compounds 2~5 were revised by means of 2D NMR experiments.

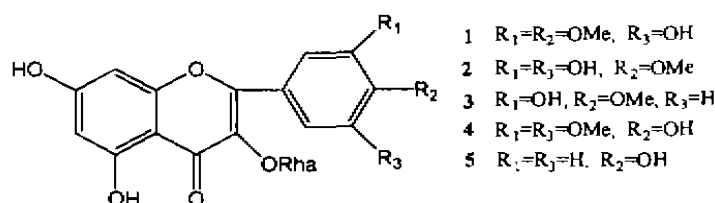
Key words: Rutaceae; *Clausena excavata*; Flavonoid glycosides; 3', 4'-dimethoxy-5, 7, 5'-trihydroxyl-flavone 3-O- α -L-rhamnopyranoside

小叶臭黄皮 (*Clausena excavata* Burm. f.) 系芸香科黄皮属植物, 主要分布于越南、老挝、柬埔寨、缅甸、印度和我国南方地区。其根、叶入药, 用于治疗感冒发烧, 痢疾, 肠炎, 尿道感染等 (中国科学院昆明植物所编, 1995)。黄皮属植物富含香豆素和呋啶生物碱 (Lakshmi 等, 1984)。通过对云南西双版纳的小叶臭黄皮的化学成分进行研究, 我们发现了一个新大环内酰胺 (clausenlactam) (商立坚等, 1993)。本文报道小叶臭黄皮中一个新黄酮甙, 5, 7, 5'-三羟基-3', 4'-二甲氧基黄酮 3-O- α -L-吡喃鼠李糖甙 (1) 和 4 个已知黄酮甙 (2~5)。

* 基金项目: 国家杰出青年基金资助项目 (NO. 39525025)

** 通讯联系人, Email: xjhao@mail.kib.ac.cn

收稿日期: 2000-02-21, 2000-03-09 接受发表



自 70 年代开始对黄酮的 ^{13}C NMR 进行了归属, A 环为 5, 7-二羟基黄酮类化合物的 C6 和 C8 位分别为 $\delta 99$ 和 $\delta 94$ 左右, 至今一直沿用这一指定 (Wagner 等, 1976; Markham 等, 1978; Lallemand 等, 1977; Wolbis, 1989; 龚运淮, 1986)。然而根据化合物 2 和 3 的 2D NMR (HMQC, HMBC) 谱, 我们发现 C6 位应为 $\delta 94$ 左右, 而非 $\delta 99$ 左右; C8 位应为 $\delta 99$ 左右 (图 1), 并进一步确证 A 环为 5, 7-二羟基取代黄酮类化合物 C6 和 C8 位的归属都须修正如图 1 所示。

结果讨论

化合物 1 UV 中的 254、259.5nm (带 II) 及 333nm (带 I), IR 中的 3410 (broad), 1657, 1611 cm^{-1} 等吸收峰表明 1 为黄酮醇。1 的 1H NMR 中的 $\delta 7.00$ (2H, s), 6.39 (1H, d, 2.1), 6.21 (1H, d) 以及 ^{13}C NMR 谱中 $\delta 94.9$ (CH) 和 $\delta 100.0$ (CH) 表明该化合物为 5, 7, 3', 4', 5' 五氧取代黄酮醇类。 $\delta 103.6$ (CH)、71.9 (CH)、72.1 (CH)、72.3 (CH)、73.2 (CH) 和 17.7 (CH₃) 表明为鼠李糖甙。

化合物 2 的 IR、UV、 1H 和 ^{13}C NMR 谱表明其同 1 一样为 5, 7, 3', 4', 5' 五氧取代的黄酮醇鼠李糖甙。HMBC 谱中鼠李糖 C1 位的质子 $\delta 5.30$ (d, 1.7) 与甙元黄酮醇的 3 位碳相关, 表明 α 型鼠李糖连在 C3 位。 $\delta 60.9$ 的甲氧基与 C4' 相关, 表明甲氧基连在 C4' 位。故 2 为 5, 7, 3', 5'-四羟基-4'-甲氧基黄酮 3-O- α -L-吡喃鼠李糖甙。但在 HMBC 谱 (图 1) 中 $\delta 6.35$ 的质子 (与 $\delta 94.8$ 的叔碳相连) 与 C5, C7, C8, C10 相关, $\delta 6.19$ 的质子 (与 $\delta 99.9$ 的叔碳相连) 与 C6, C7, C9, C10 相关, 这表明 $\delta 94.8$ 的叔碳信号应归属为 C6 位, $\delta 99.9$ 的叔碳信号应归属为 C8 位。许多文献 (Wagner 等, 1976; Markham 等, 1978; Lallemand 等, 1977; Wolbis, 1989; 龚运淮, 1986) 都将 5, 7-二羟基取代黄酮类化合物 C6 的碳谱数据推定为 C8, C8 的碳谱数据推定为 C6 位。

对比化合物 1 和 2 的 ^{13}C NMR 数据, 表明 1 的 A、C 环及糖的类型和连接方式与 2 相同。1 的 1H NMR 谱中 $\delta 3.91$ (3H, s), $\delta 3.86$ (3H, s) 以及 ^{13}C NMR 谱中 $\delta 61.2$ (CH₃), $\delta 56.9$ (CH₃) 表明 2 个甲氧基分别归属在 B 环的 4' 和 3' 位。故确定 1 为 5, 7, 5'-三羟基-3', 4'-二甲氧基黄酮 3-O- α -L-吡喃鼠李糖甙。

化合物 3 IR、UV、 1H 和 ^{13}C NMR 谱表明 3 为 5, 7, 3', 4' 四氧取代黄酮鼠李糖甙。从 HMQC、HMBC 判断, $\delta 57.2$ 的甲氧基位于 C4' 位。鼠李糖 C1 位的质子 $\delta 5.36$ (d, 1.7) 与甙元黄酮醇的 3 位碳相关, 表明糖连在 C3 位。故确定化合物 3 为 5, 7, 3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮 3-O- α -L-吡喃鼠李糖甙。在 HMBC 谱中 $\delta 6.36$ 的质子 (与 $\delta 94.8$ 的叔碳

相连)与 C5、C7、C8、C10 相关, $\delta 6.19$ 的质子 (与 $\delta 99.9$ 的叔碳相连) 与 C6、C7、C9、C10 相关, 表明 $\delta 94.8$ 的叔碳信号应归属为 C6 位; $\delta 99.9$ 的叔碳信号应归属为 C8 位。因此, 进一步确证 A 环为 5, 7-二羟基取代黄酮类化合物 C6 和 C8 位的归属都须修正如图 1 所示。

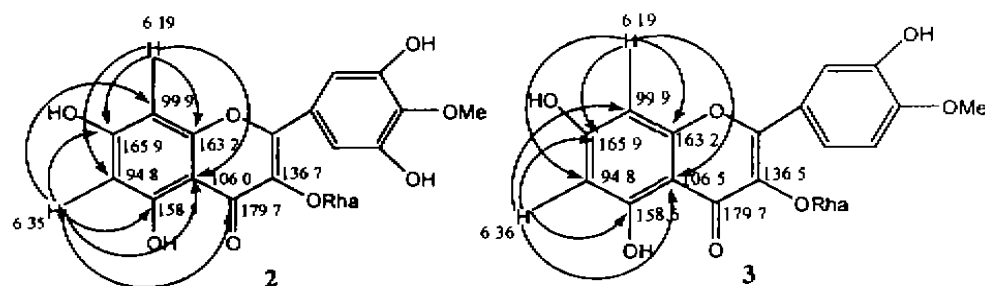


图 1 化合物 2 和 3 的一些重要的碳-氢远程相关

Fig.1 The Key $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ long-range correlations of compounds 2 and 3

实验部分

样品于 1997 年 11 月采自云南省西双版纳, 经中科院西双版纳热带植物园王洪副研究员鉴定为 *Clausenium excavata*。UV 用 210 型分光光度仪测定。IR 用 Perkin-Elmer 577 型分光光度仪测定。MS 用 VG-Autospec-3000 质谱仪测定。1D NMR 谱用 Bruker AM-400 型核磁共振仪测定 (TMS 为内标); 2D NMR 谱用 Bruker DRX-500 型核磁共振仪测定。

小叶臭黄皮风干的枝叶 (地上部分) 6.0 kg 粉碎后用 90% 乙醇回流提取 3 次, 浓缩得棕色浸膏, 分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇和水提取。乙酸乙酯部分 60g 反复经硅胶柱层析、葡聚糖凝胶 LH-20 柱层析, 分别得化合物 1 (7 mg)、2 (200 mg)、3 (26 mg)、4 (20 mg) 和 5 (5 mg)。

化合物 1, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 209, 254, 259.5, 333; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3410, 1657, 1611; FABMS (m/z): 493 $[\text{M}+1]^+$, 347; ^1H NMR (CD_3OD , δ): 7.00 (2H, s, H-2' and H-6'), 6.39 (1H, d, 2.1, H-6), 6.21 (1H, d, 2.1, H-8), 5.34 (1H, d, 1.7, H-1 of Rha), 4.20 (1H, dd, 3.4, 1.7, H-2 of Rha), 3.91 (3H, s, C4'-OMe), 3.86 (3H, s, C3'-OMe), 3.73 (1H, dd, 9.4, 3.4, H-3 of Rha), 3.31 (2H, m, H-4 and H-5 of Rha), 0.92 (3H, d, 5.7, H-6 of Rha); ^{13}C NMR 见表 1。

化合物 2, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 210, 264.5, 337; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3391, 1658, 1615, 1511, 1453, 1202, 1137, 1055; EIMS (70eV, m/z): 332 $[\text{M}-\text{Rha}]^+$, 304, 287, 262; ^1H NMR (CD_3OD , δ): 6.88 (2H, s, H-2' and H-6'), 6.35 (1H, d, 2.1, H-6), 6.19 (1H, d, 2.1, H-8), 5.30 (1H, d, 1.7, H-1 of Rha), 4.22 (1H, dd, 3.3, 1.7, H-2 of Rha), 3.87 (3H, s, C4'-OMe), 3.77 (1H, m, H-3 of Rha), 3.33 (2H, m, H-4 and H-5 of Rha), 0.93 (3H, d, 5.7, H-6 of Rha); ^{13}C NMR 见表 1。

化合物 3, $C_{22}H_{22}O_{11}$, UV λ_{max}^{MeOH} nm: 205.5, 254, 259, 334; IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3383, 1657, 1608, 1497, 1446, 1205, 1092, 1062; FABMS (m/z): 461 $[M-1]^+$; 1H NMR (CD_3OD , δ): 7.41 (1H, dd, 8.5, 2.2, H-6'), 7.33 (1H, d, 2.1, H-2'), 7.07 (1H, d, 8.5, H-5'), 6.36 (1H, d, 2.2, H-6), 6.19 (1H, d, 2.1, H-8), 5.36 (1H, d, 1.7, H-1 of Rha), 4.22 (1H, dd, 3.4, 1.7, H-2 of Rha), 3.93 (3H, s, C4'-OMe), 3.74 (1H, dd, 9.1, 3.4, H-3 of Rha), 3.35 (2H, m, H-4 and H-5 of Rha), 0.93 (3H, d, 5.6, H-6 of Rha); ^{13}C NMR 见表 1.

化合物 4, $C_{23}H_{24}O_{12}$, UV λ_{max}^{MeOH} nm: 209.5, 249, 261, 348.5; IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3411, 1655, 1610, 1500, 1460, 1364, 1206, 1106, 1060; FABMS (m/z): 491 $[M-1]^+$, 345; 1H NMR (CD_3OD , δ): 7.18 (2H, s, H-2' and H-6'), 6.39 (1H, d, 2.1, H-6), 6.20 (1H, d, 2.1, H-8), 5.38 (1H, d, 1.7, H-1 of Rha), 4.18 (1H, dd, 3.4, 1.7, H-2 of Rha), 3.91 (6H, s, C3'-OMe and C5'-OMe), 3.75 (1H, m, H-3 of Rha), 3.35 (2H, m, H-4 and H-5 of Rha), 0.92 (3H, d, 5.7, H-6 of Rha); ^{13}C NMR 见表 1.

表 1 化合物 1~5 的 ^{13}C NMR 化学位移值Table 1 ^{13}C NMR data for compounds 1~5 in CD_3OD

C	1	2	3	4	5
2	159.0	159.0	158.9	159.2	159.3
3	136.7	136.7	136.5	136.3	136.5
4	179.7	179.7	179.7	179.6	180.0
5	158.7	158.5	158.6	158.6	158.6
6	94.9	94.8 ^a	94.8 ^a	94.9 ^a	94.6 ^a
7	166.2	165.4	165.9	165.9	165.9
8	100.0	99.9 ^a	99.9 ^a	99.9 ^a	99.9 ^a
9	163.3	163.2	163.2	163.2	163.2
10	106.0	106.0	106.5	106.0	106.1
1'	127.1	127.0	124.4	121.9	122.7
2'	106.4	109.9	116.7	108.3	131.4
3'	154.6	151.8	147.7	149.2	116.6
4'	136.7	139.4	151.7	140.3	161.6
5'	151.7	151.8	112.5	149.2	116.6
6'	111.6	109.9	122.7	108.3	131.4
Rha-1	103.6	103.6	103.5	103.4	103.6
2	71.9	71.9	71.9	71.8	71.9
3	72.1	72.0	72.0	72.1	72.0
4	72.3	72.1	72.2	72.3	72.2
5	73.2	73.3	73.3	73.2	73.3
6	17.7	17.7	17.7	17.7	17.6
-OMe	56.9 (C3')	60.9 (C4')	56.5 (C4')	57.2 (C3')	—
	61.2 (C4')			57.2 (C5')	

^a 文献指定错误

化合物 5, $C_{21}H_{20}O_{10}$, UV λ_{max}^{MeOH} nm: 205, 263, 341; IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3405, 1650, 1610; EIMS (70eV, m/z): 286 $[M-Rha]^+$, 258, 231, 186; 1H NMR (CD_3OD , δ): 7.78 (2H, dt, 9.6, 2.9, H-2' and H-6'), 6.95 (2H, dt, 9.6, 2.9, H-3' and H-5'), 6.38 (1H, d, 2.1, H-6), 6.20 (1H, d, 2.1, H-8), 5.37 (1H, d, 1.7, H-1 of Rha), 4.22 (1H, dd, 3.3, 1.7, H-2 of Rha), 3.72 (1H, m, H-3 of Rha), 3.36 (2H, m, H-4 and H-5 of Rha), 0.92 (3H, d, 5.7, H-6 of Rha); ^{13}C NMR 见表 1.

致谢 波谱数据由中国科学院昆明植物研究所植化室仪器组测定。

〔参考文献〕

- 中国科学院昆明植物所编, 1995. 云南植物志 [M]. 第 6 卷, 北京: 科学出版社, 759-761
 龚运淮, 1986. 天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 163-170
 商立坚, 文光裕, 郝小江等, 1993. 臭黄皮中的新大环内酰胺 [J]. 云南植物研究, 15 (3): 299-302
 Lakshmi V, Prakash D, Raj K, *et al*, 1984. Monoterpenoid furanocoumarin lactones from *Clausena anisata* [J]. *Phytochemistry*, 23 (11): 2629-2631
 Lallemand J Y, Duteil M, 1977. ^{13}C NMR spectra of Quercetin and Rutin [J]. *Organic Magnetic Resonance*, 3 (9): 179-180
 Markham K R, Ternai B, Stanley R, *et al*, 1978. Carbon-13 NMR studies of flavonoids [J]. *Tetrahedron*, 34: 1389-1397
 Wagner H, Chan V M, Sonnenbichler J, 1976. ^{13}C -NMR-spektren natürlich vorkommender flavonoide [J]. *Tetrahedron Letters*, 20: 1799-1802 (Ger.)
 Wolbis M, 1989. Flavonol glycosides from *Sedum album* [J]. *Phytochemistry*, 28 (8): 2187-2189

致 谢

《云南植物研究》学报在 2000 年中国科学院优秀期刊评比中荣获一等奖。感谢各位编委、审稿专家、广大作者和读者对本刊的多年来的大力支持, 我们的成绩与大家的努力工作是分不开的。在此编辑部全体人员对各位表示衷心的感谢, 并诚恳希望在今后的工作中, 各位专家和学者能一如既往支持我们的工作, 力争我刊能更上一个新的台阶, 为繁荣我国的植物学研究作出更大的贡献。

《云南植物研究》编辑部