

岗松中的一个新黄酮醇苷类化合物

卢文杰, 牙启康*, 陈家源, 刘布鸣

(广西中医药研究院, 广西南宁 530022)

摘要: 为了研究岗松的化学成分, 采用硅胶、聚酰胺柱层析谱和重结晶的方法对化合物进行分离纯化, 通过理化性质和波谱技术鉴定化合物结构。分离并鉴定了 8 个化合物: 6,8-二甲基山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷(1)、槲皮素(2)、槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷(3)、杨梅素(4)、杨梅素-3-O- α -L-鼠李糖苷(5)、没食子酸(6)、熊果酸(7)和 1,3-二羟基-2-(2'-甲氧基丙酰基)-5-甲氧基-6-甲基苯(8)。其中, 化合物 1 为新黄酮醇苷类化合物, 化合物 2~7 为首次从该植物中分离得到, 化合物 8 为首次从植物中分离得到。

关键词: 桃金娘科; 岗松; 黄酮醇; 6,8-二甲基山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2008)10-1032-04

A new flavonol glycoside from *Baeckea Frutescens* L.

LU Wen-jie, YA Qi-kang*, CHEN Jia-yuan, LIU Bu-ming

(Guangxi Institute of Pharmaceutical and Medical Science, Nanning 530022, China)

Abstract: To study the chemical constituents of the traditional Chinese herb *Baeckea Frutescens* L., a new flavonol glycoside, named 6,8-dimethylkaempferol-3-O- α -L-rhamnoside (1), together with seven known compounds; quercetin (2), quercetin-3-O- α -L-rhamnoside (3), myricetin (4), myricetin-3-O- α -L-rhamnoside (5), gallic acid (6), ursolic acid (7) and 1,3-dihydroxy-2-(2'-methoxypropionyl)-5-methoxy-6-methylbenzene (8) were isolated by using silica gel column chromatography, polyamide column chromatography and recrystallization. Their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectroscopic analysis. Among them, compounds 2-7 were isolated from this plant for the first time and compound 8 was first isolated from plant.

Key words: Myrtaceae; *Baeckea Frutescens* L.; flavonol; 6,8-dimethylkaempferol-3-O- α -L-rhamnoside

岗松 (*Baeckea frutescens* L.) 为桃金娘科 (*Myrtaceae*) 植物, 分布于我国广西、广东、江西、福建等地^[1]。岗松作为一种民间药材, 全株入药, 具有祛风行气、去瘀止痛、解毒止痒、清热、利尿、杀虫等功效, 民间常用于治疗感冒、跌打损伤、风湿骨痛、淋病、膀胱炎、疥疮、脚癣、皮炎、肠炎腹泻、湿疹搔痒、蛇虫咬伤等^[2]。岗松的化学成分研究国外已有报道, 主要含有间苯三酚衍生物、碳配色原酮、黄烷

酮衍生物、色原酮等成分^[3~7]。为了更好的开发利用这一民间药用资源, 作者对其化学成分进行研究, 报道了 2 个黄烷酮、2 个三萜、1 个色原酮和 β -谷甾醇^[8] 等成分。本文报道从岗松中分离鉴定了 1 个新黄酮醇苷类化合物和 7 个已知化合物, 其中, 化合物 2~7 为首次从该植物中分离得到, 化合物 8 为首次从植物中分离得到。

化合物 1 黄色针状结晶 (MeOH), mp 232 ~ 235 °C。ESI-MS 给出准分子离子峰 $[M + H]^+$ m/z : 461.1。HR-ESI-MS 给出了准分子离子峰 $[M + Na]^+$ m/z : 483.1250 ($C_{23}H_{24}O_{10}Na$, 计算值为 483.1267), 推断化合物的分子式为 $C_{23}H_{24}O_{10}$ 。红外光谱显示

收稿日期: 2008-05-07.

基金项目: 广西自然科学基金资助项目(桂科自 0542021).

*通讯作者 Tel: 86-771-5868986, Fax: 86-771-5867737,

E-mail: yaqikang@163.com

该化合物结构中含有羟基($3\ 387\ \text{cm}^{-1}$)、共轭羰基($1\ 652\ \text{cm}^{-1}$)和苯环($1\ 608, 1\ 558, 1\ 506\ \text{cm}^{-1}$)。化合物 1 紫外光谱吸收带 I 和带 II 分别为 353 和 257 nm, 表明该化合物是一个典型的 3-O-黄酮醇类化合物, 提示糖基连在 C-3 位上。 ^1H NMR (表 1) 谱显示含有 4 个芳环质子 $\delta\ 7.81, 6.93$ (each 2H, d, $J=8.8$ Hz), 它们的偶合常数表明有一个 AA'BB' 偶合系统, 为一个对位取代苯环。 ^1H NMR 谱还显示有 3 个酚羟基质子 $\delta\ 12.78, 10.14, 9.56$ (each 1H, br s), 9 个甲基质子 $\delta\ 2.22, 2.06$ (each 3H, s) 和 $\delta\ 0.79$ (3H, d, $J=5.1$ Hz) 和 8 个鼠李糖质子 $\delta\ 5.30$ (1H, d, $J=1.2$ Hz), 4.90 (1H, br s), 4.66 (1H, br s), 4.54 (1H, br s), 3.99 (1H, br s), 3.49 (1H, br s), 3.15 (2H, m)。 ^{13}C NMR (表 1) 谱显示 23 个碳原子信号, 包括 2 个与芳环直接相接的甲基碳原子 ($\delta\ 8.0, 8.1$), 15 个芳环碳原子 ($\delta\ 101.7 \sim 177.9$) 和 6 个鼠李糖碳原子 ($\delta\ 101.8, 70.4, 70.6, 71.2, 70.1$ 和 17.4)。化合物 1 的 ^1H NMR 谱和 ^{13}C NMR 谱与 6,8-二甲基-3-甲氧基山柰酚^[9] 相比, 发现化合物 1 中后者的甲氧基信号消失, 出现了一个鼠李糖信号, 表明该化合物是 6,8-二甲基-3-甲氧基山柰酚的甲氧基被鼠李糖基取代的化合物; ^1H NMR 与山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷^[10] 相比, 发现化合物 1 较后者多了两个甲基信号, 而后者 H-6 和 H-8 的氢质子信号消失, 表明该化合物是山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷 6 位和 8 位上的氢原子被两个甲基取代的化合物。

该化合物经酸水解, 水解产物与标准糖对照品共薄层色谱 (co-TLC), 发现具有与 L-鼠李糖的 R_f 相同的成分, 表明化合物 1 结构中具有鼠李糖片段。在 ^1H NMR 谱中, 糖端基 H-1'' [$\delta\ 5.30$ (1H, d, $J=1.2$ Hz)] 为双峰, 偶合常数为 1.2 Hz, 表明鼠李糖应为 α 构型。

上述鉴定结果在 HMBC 谱中得到证实。在 HMBC 谱中, 氢质子 $\delta\ 2.06$ (H-11) 与碳原子 C-6 ($\delta\ 106.9$), C-5 ($\delta\ 155.7$) 和 C-7 ($\delta\ 159.9$) 远程相关, 氢质子 $\delta\ 2.22$ (H-12) 与碳原子 C-8 ($\delta\ 101.7$), C-9 ($\delta\ 151.7$) 和 C-7 ($\delta\ 159.9$) 远程相关, 氢质子 $\delta\ 6.93$ (H-2', 6') 与碳原子 C-1' ($\delta\ 120.9$) 远程相关, 氢质子 $\delta\ 7.81$ (H-3', 5') 与碳原子 C-2' ($\delta\ 130.4$) 和 C-4' ($\delta\ 159.7$) 远程相关, 氢质子 $\delta\ 12.78$ (5-OH) 与碳原子 C-10 ($\delta\ 104.0$), C-6 ($\delta\ 106.9$) 和 C-5 ($\delta\ 155.7$) 远程相关 (图 1)。以上数据确认化合物 1 为 6,8-二甲基山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷 (图 1)。

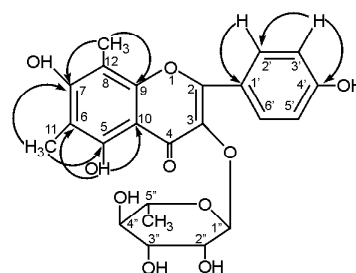


Figure 1 Structure and key HMBC of compound 1

Table 1 ^1H NMR (500 MHz) and ^{13}C NMR (125 MHz) data of compound 1 (DMSO- d_6)

No.	δ_c	δ_H
2	156.8	-
3	134.0	-
4	177.9	-
5	155.7	-
6	106.9	-
7	159.9	-
8	101.7	-
9	151.7	-
10	104.0	-
11	8.0	2.06 (3H, s)
12	8.1	2.22 (3H, s)
4'-OH	-	9.56 (1H, br s)
5-OH	-	12.78 (1H, br s)
1'	120.9	-
2'	130.4	6.93 (1H, d, $J=8.8$ Hz)
3'	115.5	7.81 (1H, d, $J=8.8$ Hz)
4'	159.7	-
5'	115.5	7.81 (1H, d, $J=8.8$ Hz)
6'	130.4	6.93 (1H, d, $J=8.8$ Hz)
1''	101.8	5.30 (1H, d, $J=1.2$ Hz)
2''	70.4	3.99 (1H, br s)
3''	70.6	3.49 (1H, br s)
4''	71.2	3.15 (1H, m)
5''	70.1	4.90 (1H, br s)
6''	17.4	0.79 (3H, d, $J=5.1$ Hz)
7-OH	-	10.14 (1H, br s)

实验部分

熔点用国产 X-4 熔点仪测定 (未校正); 红外光谱 (溴化钾压片) 用 Nicolet 4700FTIR 型仪器测定; 紫外光谱由 UV-210A 型紫外光谱仪测定; 核磁共振谱用 Bruker Am-500 MHz 型仪器测定; ESI-MS 质谱用 Agilent 1100 LC-MSD TRAPSL 型仪器测定; 高分辨质谱由 VG AutoSpec-3000 型质谱仪测定; 柱色谱和薄层色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产; 所用试剂均为国产分析纯。岗松于 2005 年 10 月采自广西南宁市, 并由本单位赖茂祥研究员鉴定为岗松

(*Baeckea frutescens* L.) 植物, 样品(编号 No. 35 - 289)存放在广西中医药研究院中药研究所标本室。

1 提取分离

岗松, 阴干, 粉碎, 取 4 kg 用 95% 乙醇提取 5 次, 每次 10 L, 提取液浓缩后得浸膏 742.5 g, 加适量水混悬, 依次用石油醚(60~90 °C)、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取。石油醚部位回收溶剂后得 90 g 浸膏, 取 50 g 进行硅胶柱色谱, 石油醚-乙酸乙酯(99:1→90:10)梯度洗脱, 得 80 个流分(1 L/份), 第 42~44 流分经重结晶得化合物 8(29 mg)。氯仿部位回收溶剂后得 66 g 浸膏, 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(99:1→90:10)梯度洗脱, 得 55 个流分(1 L/份), 第 25~30 流分经反复硅胶柱色谱和重结晶得化合物 7(53 mg)。乙酸乙酯部位回收溶剂后得 61 g 浸膏, 经硅胶柱色谱, 先用氯仿-甲醇(99:1→90:10)梯度洗脱, 最后用 95% 乙醇洗脱, 得 62 个流分(1 L/份), 第 32~35 流分先经聚酰胺柱色谱(Me_2CO -95% EtOH- H_2O 2:1:2 洗脱), 再经反复硅胶柱色谱(CHCl_3 -MeOH- H_2O 8:1.5:0.1 洗脱)和重结晶得化合物 2(10 mg)、5(62 mg)和 6(13 mg); 第 62 流分经反复硅胶柱色谱(CHCl_3 -MeOH- H_2O 8:1.5:0.1 洗脱)和重结晶得 1(38 mg)、3(20 mg)和 4(75 mg)。

2 结构鉴定

化合物 1 黄色针状结晶(MeOH), mp 232~235 °C。ESI-MS m/z : 461 [M + H]⁺, HR-ESI-MS m/z : 483.1250 [M + Na]⁺ (calcd. 483.1267)。IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3387, 2929, 1684, 1652, 1608, 1558, 1507, 1482, 1456, 1382, 1297, 1177, 1055, 989, 924, 886, 835, 803, 753, 723。¹³C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.9 (C-4), 159.9 (C-7), 159.7 (C-4'), 156.8 (C-2), 155.7 (C-5), 151.7 (C-9), 134.0 (C-3), 130.4 (C-2'), 130.4 (C-6'), 120.9 (C-1'), 115.5 (C-3'), 115.5 (C-5'), 106.9 (C-6), 104.0 (C-10), 101.8 (C-1''), 101.7 (C-8), 71.2 (C-4''), 70.6 (C-3''), 70.4 (C-2''), 70.1 (C-5''), 17.4 (C-6''), 8.1 (C-12), 8.0 (C-11)。¹H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.79 (3H, d, $J = 5.1$ Hz, H-6''), 2.06 (3H, s, H-11), 2.22 (3H, s, H-12), 3.15 (1H, m, H-4''), 3.49 (1H, br s, H-3''), 3.99 (1H, br s, H-2''), 4.90 (1H, br s, H-5''), 5.30 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-1''), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.81 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 9.56 (1H, br, 4'-OH), 10.14 (1H, br, 7-OH), 12.78 (1H, br, 5-OH)。

化合物 2 黄色针状结晶(MeOH), mp >250 °C。EI-MS m/z : 303 [M + H]⁺。IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3365, 1667, 1613, 1511, 1241, 1213, 1165, 999, 885, 819。¹³C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 176.3 (C-4), 164.4 (C-7), 161.2 (C-5), 156.6 (C-9), 148.2 (C-4'), 147.3 (C-2), 145.5 (C-3'), 136.2 (C-3), 122.5 (C-1'), 120.5 (C-6'), 116.1 (C-2'), 115.6 (C-5'), 103.5 (C-10), 98.7 (C-6), 93.8 (C-8)。¹H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.90 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.55 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.68 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 9.30 (1H, br, 3'-OH), 9.56 (1H, br, 4'-OH), 10.72 (1H, br, 7-OH), 12.48 (1H, br, 5-OH)。与文献^[11]波谱数据对照鉴定化合物 2 为槲皮素。

化合物 3 黄色针状结晶(H_2O -MeOH), mp 184~187 °C。ESI-MS m/z : 449 [M + H]⁺。IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3293, 2929, 1657, 1608, 1567, 1507, 1448, 1363, 1301, 1273, 1203, 1165, 1067, 1013, 935, 883, 818, 795。¹³C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.7 (C-4), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 157.2 (C-9), 156.4 (C-2), 148.8 (C-4'), 145.2 (C-3'), 134.2 (C-3), 121.1 (C-1'), 120.8 (C-6'), 115.7 (C-5'), 115.4 (C-2'), 104.1 (C-10), 101.9 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.6 (C-8), 71.2 (C-4''), 70.5 (C-3''), 70.3 (C-2''), 70.0 (C-5''), 17.4 (C-6'')。¹H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.81 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, H-6''), 5.25 (1H, s, H-1''), 6.19 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.85 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.24 (1H, d, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.29 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 9.32 (1H, br, 3'-OH), 9.68 (1H, br, 4'-OH), 10.85 (1H, br, 7-OH), 12.64 (1H, br, 5-OH)。与文献^[11]波谱数据对照鉴定化合物 3 为槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物 4 黄色针状结晶(H_2O -MeOH), mp >250 °C。ESI-MS m/z : 319 [M + H]⁺。IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3370, 1659, 1607, 1513, 1319, 1240, 1201, 1165, 1024, 938, 833, 768。¹³C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.9 (C-4), 164.2 (C-7), 161.1 (C-5), 156.8 (C-9), 146.6 (C-2), 145.3 (C-3'), 145.3 (C-5'), 135.9 (C-3), 135.6 (C-4'), 121.7 (C-1'), 107.2 (C-2'), 107.2 (C-6'), 103.1 (C-10), 97.9 (C-6), 93.0 (C-8)。¹H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.18 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.38 (1H, d, $J = 1.9$ Hz,

H-6), 7.34(2H, s, H-2', 6')。与文献^[12]波谱数据对照鉴定化合物 **4** 为杨梅素。

化合物 5 黄色针状结晶 (H₂O-MeOH), mp 194 ~ 197 °C。ESI-MS m/z : 465 [M + H]⁺。IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3 341, 1 659, 1 611, 1 509, 1 453, 1 355, 1 303, 1 207, 1 166, 1 059, 1 061, 1 024, 959, 917, 837, 813。¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.8 (C-4), 164.1 (C-7), 161.3 (C-5), 157.5 (C-2), 156.4 (C-9), 145.8 (C-3'), 145.8 (C-5'), 136.4 (C-4'), 134.30 (C-3), 119.5 (C-1'), 107.9 (C-2'), 107.9 (C-6'), 104.0 (C-10), 101.9 (C-1''), 98.6 (C-6), 93.5 (C-8), 71.3 (C-4''), 70.5 (C-3''), 70.4 (C-2''), 70.0 (C-5''), 17.5 (C-6'')。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.20 (1H, s, H-1''), 6.19 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 6.36 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6), 6.88 (2H, s, H-2', 6')。与文献^[12]波谱数据对照鉴定化合物 **5** 为杨梅素-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 6 无色针状结晶 (H₂O-MeOH), mp 248 ~ 252 °C。ESI-MS m/z : 171 [M + H]⁺。IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3 495, 3 280, 3 060, 2 655, 1 649, 1 614, 1 545, 1 325, 1 220, 866。¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 169.5 (C-1), 145.7 (C-4, 6), 138.8 (C-5), 121.0 (C-2), 109.0 (C-3, 7)。¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.09 (2H, s, H-3, 7)。与文献^[13]波谱数据对照鉴定化合物 **6** 为没食子酸。

化合物 7 无色针状结晶 (MeOH-CHCl₃), mp >250 °C。ESI-MS m/z : 457 [M + H]⁺。将该化合物与熊果酸标准品混合点样, 其与熊果酸的 R_f 值相同, 与标准品混合熔点不下降, 故鉴定为熊果酸。

化合物 8 黄色针状结晶 (CH₃Cl-MeOH), mp 144 ~ 145 °C。ESI-MS m/z : 225 [M + H]⁺。IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3 550, 3 477, 3 413, 3 241, 1 699, 1 617, 1 541, 1 449, 1 384, 1 339, 1 252, 1 027, 865, 766, 730, 702。¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 210.9 (C-1'), 163.5 (C-5), 162.6 (C-1), 160.1 (C-3), 103.7 (C-2), 103.5 (C-6), 89.8 (C-4), 54.5 (C-OCH₃), 38.8 (C-2'), 18.3 (C-3'), 5.9 (C-7)。¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 1.14 (6H, d, J = 6.7 Hz, H-3'), 1.91 (3H, s, H-7), 3.82 (3H, s, H-OMe), 4.01 (1H,

m, H-2'), 6.01 (1H, s, H-4)。与文献^[14]波谱数据对照鉴定化合物 **8** 为 1,3-二羟基-2-(2'-甲基丙酰基)-5-甲氧基-6-甲基苯。

References

- [1] Wu ZY, Zhou TY, Xiao PG. Outline of Chinese Medicinal Plants, Vol 2 (新华本草纲要) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1991:331-332.
- [2] Jiangsu New Medical College, Dictionary of Traditional Chinese Drug (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People Publishers, 2003.
- [3] Yasuo F, Shuiti U, Mitsuo M, et al. Phloroglucinols from *Baeckea frutescens* [J]. Phytochemistry, 1996, 41: 923-925.
- [4] Toshiko S, Kohei K, Yasuhisa S, et al. Chromone C-glycosides from *Baeckea frutescens* [J]. Phytochemistry, 1999, 50:303-306.
- [5] Mitsuo M, Yasuo F. Flavanones from *Baeckea frutescens* [J]. Phytochemistry, 1999, 50:273-277.
- [6] Tsui WY and Brown GD. Chromones and chromanones from *Baeckea frutescens* [J]. Phytochemistry, 1996, 41: 871-876.
- [7] Tsui WY, Brown GD. Unusual metabolites of *Baeckea frutescens* [J]. Tetrahedron, 1996, 52:9735-9742.
- [8] Chen JY, Ya QK, Lu WJ, et al. Study on chemical constituents of *Baeckea frutescens* [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2008, in press.
- [9] Joseph CI, Abiodun OO, Francis OO, et al. A 2-phenoxychromone, and C-methylflavonols from *Ptilostigma thonningii* [J]. Phytochemistry, 1996, 43:687-690.
- [10] Li YZ, Li ZL, Hua HM. Studies on flavonoids from stems and leaves of *Calophyllum inophyllum* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2007, 32:692-694.
- [11] Li Y, Guo SX, Wang CL, et al. Studies on flavonoids of *Saussurea involucreata* [J]. Chin Pharm J (中国药理学杂志), 2007, 42:575-577.
- [12] Zhou ZH, Yang CR. Phenolic constituents of fresh leaves of *Myrica nana* [J]. Acta Bot Yunnan (云南植物研究), 2000, 22:219-224.
- [13] Yang XW, Guo QM. Studied on chemical constituents in fruits of *Eucalyptus* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2007, 32:496-500.
- [14] Guenter PS, Heinz B, Claus PE, et al. Trimethoxyphenyl compounds XI [1] constituents of *Hagenia abyssinica*, 2: Synthesis of phloracylophenones containing one phlorogmeinol unit [J]. Z Naturforsch B: Anorg Chem, Org Chem, 1985, 40B:681-692.