

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

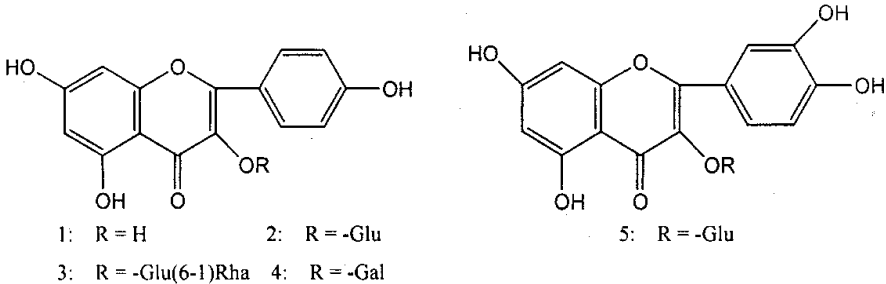
(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Key words: *Knema globularia*, Kaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside, Quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside

关键词: 小叶红光树, 山奈酚-3-O- β -D-葡萄糖甙, 槲皮素-3-O- β -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¹H NMR, ¹³C 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- β -D-葡萄糖甙 (Kaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside 2), 山奈酚-3-O- β -D-芦丁甙 (Kaempferol-3-O- β -D-rutinoside 3), 山奈酚-3-O- β -D-半乳糖甙 (Kaempferol-3-O- β -D-galactopyranoside 4), 槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖甙 (Quercetin-3-O- β -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 ^{13}C NMR(DMSO- d_6)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 ^{13}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Brucker 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(365g),乙酸乙酯部分(53g),正丁醇部分(40g)。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⁻-MS(m/z)显示准分子离子峰285; ^1H NMR(DMSO- d_6): 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), ^{13}C NMR(DMSO- d_6):(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 ^{13}C NMR数据与文献值基本一致(Markham等,1978)。

山奈酚-3-O-(β -D-葡萄糖甙(2)黄色针晶(甲醇),mp 177~179°C; ^1H NMR(DMSO- d_6):(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''), ^{13}C NMR(DMSO- d_6):(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-(β -D-芦丁甙(3)黄色针晶(甲醇),mp 185~190°C,FAB⁻-MS(m/z)显示准分子离子峰593; ^1H NMR(DMSO- d_6):(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''); ^{13}C NMR(DMSO- d_6):(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¹³C 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 λ_{\max} nm (log ϵ): 208(4.53), 267(4.34), 300(4.07), 353(4.28); IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1660; FAB⁻-MS (m/z) 显示准分子离子峰 447; ¹H NMR (DMSO-d₆): (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''), ¹³C NMR (DMSO-d₆): (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¹³C 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- β -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⁻-MS (m/z) 显示准分子离子峰 463; ¹H NMR (CD₃OD): (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''), ¹³C NMR (CD₃OD): (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¹³C 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