

## 狗枣猕猴桃叶化学成分研究( II )

陆娟<sup>1</sup>, 李绪文<sup>1</sup>, 桂明玉<sup>1</sup>, 刘桂英<sup>1</sup>, 朱娜<sup>1</sup>,  
于爱民<sup>1</sup>, 马场正树<sup>2</sup>, 奥山徹<sup>2</sup>, 金永日<sup>1</sup>

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130021; 2. 明治药科大学天然药理学, 东京 204-8588)

**摘要** 从狗枣猕猴桃叶中分离出4个新的黄酮类化合物, 经<sup>1</sup>D NMR, <sup>2</sup>D NMR及ESI-MS等波谱分析鉴定了其结构, 分别是4'-甲氧基-槲皮素-7-O-(4"-O-乙酰基-鼠李糖基)-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(1), 山柰甲黄素-7-O-(3"-O-乙酰基-鼠李糖基)-3-O-芸香糖苷(2), 山柰酚-7-O-(4"-O-乙酰基-鼠李糖基)-3-O-芸香糖苷(3)和4'-甲氧基-槲皮素-7-O-(4"-O-乙酰基-鼠李糖基)-3-O-芸香糖苷(4).

**关键词** 狗枣猕猴桃; 猕猴桃科; 乙酰基; 黄酮

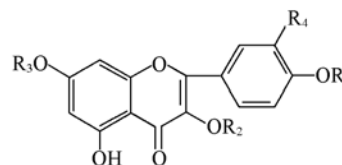
**中图分类号** O629.12

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)03-0468-06

狗枣猕猴桃[*Actinidia kolomikta*(*Rupr. et Maxim.*) *Planch.*]是猕猴桃科(Actinidiaceae)猕猴桃属多年生藤本植物, 俗称狗枣子, 深山木天蓼. 产于我国东北、华北、华中、西北及西南等地, 俄罗斯、日本也有分布. 其中吉林省长白山地区资源较为丰富. 狗枣猕猴桃果实和叶均可入药, 果实可用于治疗维生素C缺乏症<sup>[1]</sup>. 狗枣猕猴桃叶中含有大量黄酮、少量内酯、微量皂苷, 咖啡酸及香豆酸等<sup>[2]</sup>. 常晓丽等<sup>[3]</sup>从狗枣猕猴桃叶中分离鉴定了山柰甲黄素-7-O-鼠李糖苷和山柰甲黄素-7-O-鼠李糖基-3-O-芸香糖苷; 金永日等<sup>[4]</sup>从狗枣猕猴桃叶中分离出7个黄酮类化合物, 分别为山柰甲黄素-3-O-芸香糖苷、山柰甲黄素-7-O-(4"-O-乙酰基-鼠李糖基)-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷、山柰甲黄素-7-O-(4"-O-乙酰基-鼠李糖基)-3-O-芸香糖苷、山柰酚-3-O-β-D-葡萄糖苷、山柰酚-3-O-芸香糖苷、山柰甲黄素-3-O-β-D-葡萄糖苷和山柰甲黄素-7-O-鼠李糖基-3-O-芸香糖苷.

本文在前期<sup>[4]</sup>工作的基础上, 又从狗枣猕猴桃叶的乙醇提取物中分离得到4个新的黄酮类化合物(化合物1~4), 其结构见Scheme 1. 本文报道其提取、分离及结构鉴定过程.



- 1: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = glc, R<sub>3</sub> = 4-OAcRha, R<sub>4</sub> = OH;  
2: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = glc-<sup>6</sup>-rha, R<sub>3</sub> = 4-OAcRha, R<sub>4</sub> = H;  
3: R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = glc-<sup>6</sup>-rha, R<sub>3</sub> = 4-OAcRha, R<sub>4</sub> = H;  
4: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = glc-<sup>6</sup>-rha, R<sub>3</sub> = 4-OAcRha, R<sub>4</sub> = OH.

**Scheme 1** Chemical structure of compounds 1—4

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

狗枣猕猴桃叶于2006年6月采自吉林省靖宇县, 经长春中医药大学邓明鲁教授鉴定为*Actinidia kolomikta*(*Rupr. et Maxim.*) *Planch.*. 硅胶为青岛海洋化工厂产品(200~300目); 其它试剂均为北京化工厂产品.

Koffiler 显微熔点测定仪, Jasco P-1020 数字偏振仪, Bruker AV600 型核磁共振仪(600 Hz), Q-STAR 质谱仪, Nicolet330 型红外光谱仪, Unico UV-2102PCS 型紫外-可见全波长扫描仪.

### 1.2 实验过程

1.2.1 提取与分离 取2 kg 干燥的狗枣猕猴桃叶, 依次加入20, 16和12 L 体积分数为90%的乙醇,

收稿日期: 2008-11-11.

基金项目: 吉林省科委项目(批准号: 20060903)资助.

联系人简介: 金永日, 男, 博士, 教授, 从事天然产物研究. E-mail: jinyr@jlu.edu.cn

加热回流提取3次, 回流时间分别为2, 1.5和1.0 h, 合并提取液, 减压回收溶剂, 干燥, 得乙醇提取物274 g. 将乙醇提取物用水悬浮后依次用乙酸乙酯和正丁醇萃取, 得乙酸乙酯部分103 g, 正丁醇部分136 g. 取正丁醇部分100 g进行硅胶柱层析, 用乙酸乙酯及甲醇梯度洗脱, 得到A~C 3个部分, 其中A部分经反复硅胶柱层析得到化合物1(50 mg); B部分经反复柱层析得到化合物2(100 mg); C部分经反复柱层析得到化合物3(52 mg)和4(47 mg).

1.2.2 化合物1~4的水解 分别取化合物1~4各10 mg, 放入10 mL 0.5 mol/L 硫酸[V(乙醇):V(水)=1:1]溶液中, 加热回流2 h, 放置冷却至室温, 过滤. 母液用Ba(OH)<sub>2</sub>中和, 过滤, 滤液经减压浓缩后用于糖的检测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

化合物1为淡黄色粉末,  $[\alpha]_D^{17} = -90.5714$  (MeOH, *c* 0.07); m. p. 221~223 °C. HR-ESI-MS(pos)给出分子离子峰689.16883[M+Na]<sup>+</sup>, 由此确定分子式为C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>O<sub>17</sub>(分子量计算值666.17906). HCl-Mg鉴别反应、FeCl<sub>3</sub>试剂显色反应及Molish反应均呈阳性, 显示其为含有酚羟基的黄酮苷类化合物. AlCl<sub>3</sub>-HCl反应结果为阳性, 表示化合物1为5-OH黄酮. 化合物1的<sup>13</sup>C NMR给出了30个碳信号, DEPT谱提示存在3个甲基( $\delta_C$  17.66, 21.12和55.86)和1个亚甲基( $\delta_C$  61.00). <sup>1</sup>H NMR谱中,  $\delta_H$  6.85(1H, d, *J*=1.8 Hz)和6.48(1H, d, *J*=1.8 Hz)峰的出现说明A环存在间位氢; 此外,  $\delta_H$  7.06(1H, d, *J*=9.0 Hz), 7.73(1H, dd, *J*=8.4, 2.4 Hz)和7.61(1H, d, *J*=1.8 Hz)峰的出现说明B环3', 4'位氢被取代, 说明化合物1的苷元是槲皮素<sup>[5]</sup>.  $\delta_C$  55.86以及 $\delta_H$  3.86(3H, s)峰的出现说明分子中存在一个甲氧基.  $\delta_C$  100.85和 $\delta_H$  5.49(1H, d, *J*=7.8 Hz)以及 $\delta_C$  98.67和 $\delta_H$  5.62(1H, d, *J*=1.2 Hz)峰的出现说明分子中存在两分子糖, 而 $\delta_C$  61.00(亚甲基)和 $\delta_C$  17.66(甲基)的出现说明其中一个可能是葡萄糖, 另一个可能是鼠李糖<sup>[4-7]</sup>. 酸水解化合物1, 糖部分薄层层析检出鼠李糖和葡萄糖, 证明存在鼠李糖和葡萄糖. 化合物1的7位碳的化学位移为 $\delta_C$  167.44, 与其苷元相比向高场的位移为 $\delta$  2; 而3位碳的化学位移为 $\delta_C$  134.15, 与其苷元相比向高场的位移为 $\delta$  2, 2位碳的化学位移为 $\delta_C$  156.18, 与其苷元相比向低场的位移为 $\delta$  10. 说明这两个糖分别连接在7位和3位上. HMBC谱图(图1)显示, 鼠李糖的端基氢( $\delta_H$  5.62)与 $\delta_C$  167.44(C7)相关, 据此可确定苷元7位连接的是鼠李糖, 而3位连接的是葡萄糖. 由于葡萄糖的端基氢的偶合常数*J*=7.8 Hz, 所以葡萄糖为 $\beta$ -D-葡萄糖. 此外, 从图1还可以看出, 甲氧基H( $\delta_H$  3.86)与 $\delta_C$  150.35(C4')相关, 说明甲氧基连接在4'位.  $\delta_C$  170.38, 21.12及 $\delta_H$  2.01(3H, s)峰的出现, 提示分子中存在一个乙酰基. HMBC显示,  $\delta_H$  4.89的氢(1H, t, *J*=9.7 Hz)与乙酰基上的羰基碳( $\delta_C$  170.38)相关, 从<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY(图1)还可知,  $\delta_H$  4.89的氢是鼠李糖上的4"-H. 据此确定乙酰基连在鼠李糖的4"位上. 综合以上分析, 确定化合物1的结构为4'-甲氧基-槲皮素-7-O-(4"-O-乙酰基-鼠李糖基)-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷[4'-Methoxyl-quercetin-7-(4"-O-acetylramnosyl)-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside]. 此化合物尚未见文献报道.

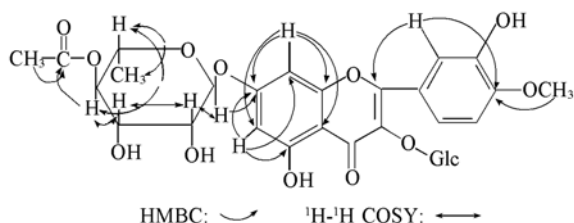


Fig. 1 Selected HMBC and <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY correlations for compound 1

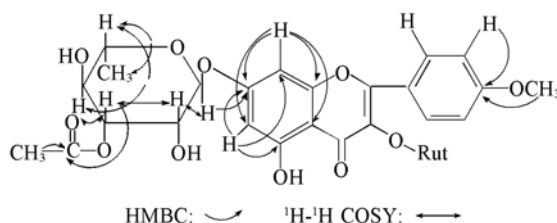


Fig. 2 Selected HMBC and <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY correlations for compound 2

化合物2为淡黄色粉末,  $[\alpha]_D^{17} = -99.3043$  (MeOH, *c* 0.115); m. p. 173~174 °C. HR-ESI-MS(pos)给出分子离子峰为819.23982[M+Na]<sup>+</sup>, 由此确定其分子式为C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>O<sub>20</sub>(分子量计算值797.25005). HCl-Mg鉴别反应、FeCl<sub>3</sub>试剂显色反应及Molish反应均呈阳性, 显示其为含有酚羟基的

黄酮苷类化合物,  $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$  反应为阳性, 显示化合物 **2** 为 5-OH 黄酮. 化合物 **2** 的  $^{13}\text{C}$  NMR 给出 34 个碳信号,  $\delta_{\text{C}}$  131.02 和 113.91 的碳信号的高度约是其它同类型碳信号的两倍, 说明存在两对环境完全相同的碳;  $\delta_{\text{C}}$  131.02 (2', 6') 和 113.91 (3', 5') 以及  $^1\text{H}$  NMR 中  $\delta_{\text{H}}$  8.13 (2H, d,  $J=9.0$  Hz, 2'-H, 6'-H) 和 7.09 (2H, d,  $J=9.0$  Hz, 3'-H, 5'-H) 峰的出现, 说明 B 环 4' 位氢被取代;  $\delta_{\text{H}}$  6.49 (1H, s, 6-H) 和 6.83 (1H, s, 8-H) 峰的出现, 说明 A 环中存在间位氢, 提示化合物 **2** 的苷元是山奈酚<sup>[8]</sup>. DEPT 谱提示存在 4 个甲基 ( $\delta_{\text{C}}$  17.82, 17.93, 21.26 和 55.56) 和一个亚甲基 ( $\delta_{\text{C}}$  66.75).  $\delta_{\text{C}}$  55.56 以及  $\delta_{\text{H}}$  3.85 (3H, s) 峰的出现, 说明分子中存在一个甲氧基. 另外  $\delta_{\text{C}}$  101.39 和  $\delta_{\text{H}}$  5.37 (1H, d,  $J=7.8$  Hz),  $\delta_{\text{C}}$  100.81 和  $\delta_{\text{H}}$  4.38 (1H, d,  $J=1.2$  Hz) 以及  $\delta_{\text{C}}$  98.13 和  $\delta_{\text{H}}$  5.60 (1H, d,  $J=1.2$  Hz) 峰的出现, 说明分子中存在三分子糖,  $\delta_{\text{C}}$  17.82 (甲基) 和  $\delta_{\text{C}}$  17.93 (甲基) 的出现, 说明其中可能存在两分子鼠李糖,  $\delta_{\text{C}}$  66.75 (亚甲基) 的出现, 说明另一个可能是葡萄糖, 而且与鼠李糖 (6-1) 连接成芸香糖<sup>[9]</sup>. 酸水解化合物 **2**, 糖部分薄层析检出鼠李糖和葡萄糖, 证明存在鼠李糖和葡萄糖. 由于葡萄糖的端基氢的偶合常数为  $J=7.8$  Hz, 所以葡萄糖为  $\beta\text{-D}$ -葡萄糖. 化合物 **2** 的 7 位碳的化学位移为  $\delta_{\text{C}}$  161.53, 与其苷元相比向高场的位移为  $\delta$  2; 而 3 位碳的化学位移为  $\delta_{\text{C}}$  133.59, 与其苷元相比向高场位移为  $\delta$  2, 2 位碳的化学位移为  $\delta_{\text{C}}$  156.16, 与其苷元相比向低场的位移为  $\delta$  10, 说明这两个糖分别连接在 7 位和 3 位. HMBC (图 2) 显示鼠李糖的端基氢 ( $\delta_{\text{H}}$  5.60) 与 7 位碳相关, 据此确定苷元 7 位连接的是鼠李糖, 而 3 位连接的是芸香糖.  $\delta_{\text{C}}$  170.50, 21.26 以及  $\delta_{\text{H}}$  2.07 的出现, 提示分子中还存在一个乙酰基. HMBC (图 2) 显示  $\delta_{\text{H}}$  4.90 的氢 (1H, d,  $J=9.7$  Hz) 与乙酰基上的羰基碳相关, 又从  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$  COSY 谱 (图 2) 可知,  $\delta_{\text{H}}$  4.89 的氢是 7 位鼠李糖上的 3''-H. 据此确定乙酰基连接在 7 位鼠李糖的 3'' 位. 综合以上分析, 确定化合物 **2** 的结构为山奈甲黄素-7-*O*-(3''-*O*-乙酰基-鼠李糖基)-3-*O*-芸香糖苷 [Kaempferide-7-*O*-(3''-*O*-acetylramnosyl)-3-*O*-rutinoside]. 此化合物尚未见文献报道.

化合物 **3** 为淡黄色粉末,  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -55.0$  (MeOH,  $c$  0.12); m. p. 183 ~ 185 °C. HR-ESI-MS (pos) 给出分子离子峰为 805.21617, 由此确定其分子式为  $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{O}_{20}$  (分子量计算值 782.22640).  $\text{HCl-Mg}$  鉴别反应、 $\text{FeCl}_3$  试剂显色反应及 Molish 反应均呈阳性, 显示其为含有酚羟基的黄酮苷类化合物,  $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$  反应为阳性, 显示化合物 **3** 为 5-OH 黄酮. 同化合物 **2** 相比, 化合物 **3** 的苷元为山奈酚,  $\delta_{\text{C}}$  131.16 分别为 C2', 6' 信号,  $\delta_{\text{C}}$  115.23 为 C3', 5' 信号,  $\delta_{\text{H}}$  8.03 (2H, d,  $J=9.0$  Hz) 归属为 H2', H6' 信号,  $\delta_{\text{H}}$  6.89 (2H, d,  $J=9.0$  Hz) 归属为 H3', H5',  $\delta_{\text{H}}$  6.48 (1H, d,  $J=1.8$  Hz) 归属为 H6,  $\delta_{\text{H}}$  6.82 (1H, d,  $J=2.4$  Hz) 为 H8 信号; 化合物 **3** 分子中亦存在一分子  $\beta\text{-D}$ -葡萄糖和一分子芸香糖, 且这两个糖分别连接在 7 位和 3 位. HMBC 谱 (图 3) 显示鼠李糖的端基氢 ( $\delta_{\text{H}}$  5.61) 与 7 位碳相关, 据此确定 7 位连接的是鼠李糖, 3 位连接的是芸香糖.  $\delta_{\text{C}}$  170.32, 21.08 以及  $\delta_{\text{H}}$  2.04 峰的出现, 表明分子中还存在一个乙酰基. HMBC 显示  $\delta_{\text{H}}$  4.89 的氢 (1H, t,  $J=9.7$  Hz) 与乙酰基上的羰基碳相关. 从 HMQC, HMBC 及  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$  COSY 可知,  $\delta_{\text{H}}$  4.89 的氢是 7 位鼠李糖上的 4''-H. 据此确定乙酰基连接在 7 位鼠李糖的 4'' 位. 综合以上分析, 确定化合物 **3** 的结构为山奈酚-7-*O*-(4''-*O*-乙酰基-鼠李糖基)-3-*O*-芸香糖苷 [Kaempferol-7-*O*-(4''-*O*-acetylramnosyl)-3-*O*-rutinoside]. 此化合物尚未见文献报道.

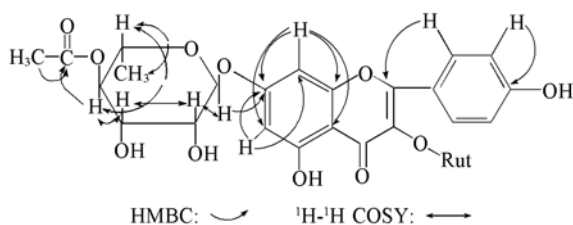


Fig. 3 Selected HMBC and  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$  COSY correlations for compound **3**

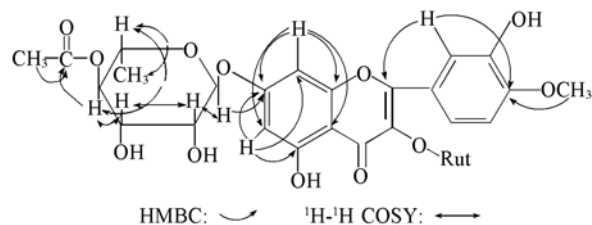


Fig. 4 Selected HMBC and  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$  COSY correlations for compound **4**

化合物 **4** 为淡黄色粉末,  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -89.6667$  (MeOH,  $c$  0.06); m. p. 171 ~ 172 °C. HR-ESI-MS (pos) 给出分子离子峰 851.20067  $[\text{M} + \text{K}]^+$ , 由此确定分子式为  $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{O}_{21}$  (分子量计算值 812.23696).  $\text{HCl-Mg}$  鉴别反应、 $\text{FeCl}_3$  试剂显色反应及 Molish 反应均呈阳性, 显示其为含有酚羟基的黄酮苷类化合物,

AlCl<sub>3</sub>-HCl 反应呈阳性, 显示化合物 **4** 为 5-OH 黄酮. 与化合物 **1** 相比可知, 化合物 **4** 的苷元也是槲皮素,  $\delta_{\text{H}}$  7.74(1H, dd,  $J=10.2, 8.4$  Hz) 归属为 H6',  $\delta_{\text{H}}$  7.65(1H, d,  $J=1.8$  Hz) 归属为 H2',  $\delta_{\text{H}}$  7.07(1H, d,  $J=9.0$  Hz) 归属为 H5',  $\delta_{\text{H}}$  6.86(1H, d,  $J=1.8$  Hz) 归属为 H8,  $\delta_{\text{H}}$  6.47(1H, d,  $J=1.8$  Hz) 归属为 H6.  $\delta_{\text{C}}$  55.86 以及  $\delta_{\text{H}}$  3.88(3H, s) 峰的出现, 说明分子中存在一个甲氧基, HMBC 谱图中  $\delta_{\text{H}}$  3.88 与  $\delta_{\text{C}}$  160.73(C4') 相关, 说明甲氧基连接在 4' 位. 同化合物 **2** 和 **3** 相比, 化合物 **4** 亦包含一分子的芸香糖和一分子的鼠李糖. 在 HMBC 谱图(图 4)中,  $\delta_{\text{H}}$  5.38(H1'') 与  $\delta_{\text{C}}$  134.15(C3) 相关,  $\delta_{\text{H}}$  5.63(H1'') 和  $\delta_{\text{C}}$  167.31(C7) 相关, 证明芸香糖连接在 3 位上, 鼠李糖连接在 7 位上.  $\delta_{\text{C}}$  170.75, 21.30 以及  $\delta_{\text{H}}$  2.04 峰的出现, 显示分子中还存在一个乙酰基. HMBC 显示,  $\delta_{\text{H}}$  4.90 的氢(1H, t,  $J=9.7$  Hz) 与乙酰基上的羰基碳相关, 又从 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱图(图 4)可知,  $\delta_{\text{H}}$  4.89 的氢是 7 位鼠李糖上的 4''-H. 综合以上分析, 确定化合物 **4** 的结构为 4'-甲氧基-槲皮素-7-O-(4''-O-乙酰基-鼠李糖基)-3-O-芸香糖苷 [4'-Methoxyl-quercetin-7-(4''-O-acetylramnosyl)-3-O rutinoid]. 此化合物尚未见文献报道.

## 2.2 结构鉴定

化合物 **1**, IR(KBr),  $\bar{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3400, 1710, 1610, 1520, 1450, 1360, 1280; UV[CH<sub>3</sub>OH],  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\text{lg}\epsilon)$ : 267(3.25), 337(2.87); <sup>13</sup>C NMR 数据见表 1, <sup>1</sup>H NMR 数据见表 2.

化合物 **2**, IR(KBr),  $\bar{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3413, 1723, 1655, 1511, 1492, 1351, 1280; UV[CH<sub>3</sub>OH],  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\text{lg}\epsilon)$ : 267(3.25), 337(2.87); <sup>13</sup>C NMR 数据见表 1, <sup>1</sup>H NMR 数据见表 2.

Table 1 <sup>13</sup>C NMR data( $\delta$ ) of compounds **1**—**4** in DMSO-d<sub>6</sub>

Group	C	1	2	3	4
Aglycone	2	156.18	157.16	157.41	156.21
	3	134.15	133.99	133.56	134.15
	4	177.82	177.22	177.67	177.67
	5	160.59	160.78	160.05	160.50
	6	99.64	99.52	99.51	99.51
	7	167.44	161.53	161.37	161.31
	8	94.77	95.20	94.87	94.97
	9	156.58	156.28	156.21	156.41
	10	106.01	105.97	105.88	105.88
	1'	121.77	122.36	120.90	121.77
	2'	115.91	131.02	131.16	115.90
	3'	145.95	113.91	115.23	145.93
	4'	150.35	161.41	160.73	150.66
	5'	111.61	113.91	115.23	111.61
6'	122.63	131.02	131.16	122.63	
7-O-Sugar	4-OCH <sub>3</sub>	55.86	55.83	—	55.86
	Rha-1''	98.07	98.13	97.97	97.97
	2''	69.75	67.16	69.89	69.85
	3''	67.82	73.68	67.77	67.87
	4''	73.44	68.64	73.39	73.42
	5''	67.69	70.11	67.63	67.65
	6''	17.66	17.93	17.80	17.83
3-O-Sugar	—OAc	170.38	170.53	170.32	170.35
		21.12	21.26	21.08	21.30
	Glc-1'''	100.85	101.39	101.24	101.24
	2'''	74.14	74.14	74.17	74.17
	3'''	76.43	75.79	75.87	75.87
	4'''	69.98	69.69	69.71	69.71
	5'''	77.70	76.25	76.28	76.28
	6'''	61.00	66.75	66.88	66.75
	Rha-1''''		100.81	100.78	100.80
	2''''		70.56	70.52	70.55
	3''''		70.33	70.32	70.35
	4''''		71.76	71.77	71.88
	5''''		68.36	68.33	68.53
	6''''		17.82	17.62	17.56

Table 2  $^1\text{H}$  NMR data ( $\delta$ ) of compounds 1—4 in  $\text{DMSO-d}_6$ 

Group	H	1	2	3	4
Aglycone	2	—	—	—	—
	3	—	—	—	—
	4	—	—	—	—
	5	—	—	—	—
	6	6.48(1H, d, $J=1.8$ Hz)	6.49(1H, d, $J=1.8$ Hz)	6.49(1H, d, $J=1.8$ Hz)	6.47(1H, d, $J=1.8$ Hz)
	7	—	—	—	—
	8	6.85(1H, d, $J=1.8$ Hz)	6.35(1H, d, $J=1.8$ Hz)	6.81(1H, d, $J=1.8$ Hz)	6.86(1H, d, $J=1.8$ Hz)
	9	—	—	—	—
	10	—	—	—	—
	1'	—	—	—	—
	2'	7.61(1H, d, $J=1.8$ Hz)	8.13(1H, d, $J=9.0$ Hz)	8.02(1H, d, $J=9.0$ Hz)	7.65(1H, d, $J=1.8$ Hz)
	3'	—	7.07(1H, d, $J=9.0$ Hz)	6.89(1H, d, $J=9.0$ Hz)	—
	4'	—	—	—	—
5'	7.06(1H, d, $J=9.0$ Hz)	7.07(1H, d, $J=9.0$ Hz)	6.89(1H, d, $J=9.0$ Hz)	7.07(1H, d, $J=9.0$ Hz)	
6'	7.73(1H, dd, $J=8.4, 2.4$ Hz)	8.13(1H, d, $J=9.0$ Hz)	8.02(1H, d, $J=9.0$ Hz)	7.74(1H, dd, $J=8.4, 2.4$ Hz)	
4-OCH <sub>3</sub>	3.86(3H, S)	3.85(3H, S)	—	3.88(3H, S)	
7-O-Sugar	Rha-1''	5.62(1H, d, $J=1.2$ Hz)	5.60(1H, d, $J=1.2$ Hz)	5.60(1H, d, $J=1.2$ Hz)	5.63(1H, d, $J=1.2$ Hz)
	2''	3.91(1H, S)	4.03(1H, S)	3.37(1H, S)	3.39(1H, S)
	3''	3.86(1H, d, $J=7.2$ Hz)	4.90(1H, d, $J=9.7$ Hz)	3.86(1H, dd, $J=9.6, 3.0$ Hz)	3.86(1H, dd, $J=9.6, 3.0$ Hz)
	4''	4.89(1H, t, $J=9.7$ Hz)	3.09(1H, m)	4.90(1H, t, $J=9.7$ Hz)	4.89(1H, t, $J=9.7$ Hz)
	5''	3.62(1H, m)	3.42(1H, m)	3.62(1H, m)	3.66(1H, m)
	6''	1.01(1H, d, $J=6.6$ Hz)	1.15(1H, d, $J=6.0$ Hz)	1.10(1H, d, $J=6.0$ Hz)	1.11(1H, d, $J=6.0$ Hz)
	—OAc	2.01(3H, S)	2.07(3H, S)	2.04(3H, S)	2.03(3H, S)
3-O-Sugar	Glc-1'''	5.49(1H, d, $J=7.8$ Hz)	5.37(1H, d, $J=7.8$ Hz)	5.37(1H, d, $J=7.8$ Hz)	5.38(1H, d, $J=7.8$ Hz)
	2'''	3.23(1H, m)	3.16(1H, m)	3.17(1H, m)	3.18(1H, m)
	3'''	3.09(1H, m)	3.23(1H, m)	3.25(1H, m)	3.25(1H, m)
	4'''	3.21(1H, m)	3.51(1H, m)	3.91(1H, m)	3.94(1H, m)
	5'''	3.09(1H, m)	3.23(1H, m)	3.25(1H, m)	3.28(1H, m)
	6'''	3.57(1H, d, $J=7.2$ Hz)	3.66(1H, d, $J=6.6$ Hz)	3.67(1H, d, $J=6.6$ Hz)	3.66(1H, d, $J=6.6$ Hz)
		3.21(1H, m)	3.26(1H, m)	3.29(1H, m)	3.28(1H, m)
	Rha-1''''	—	4.38(1H, d, $J=1.2$ Hz)	4.36(1H, d, $J=1.2$ Hz)	4.39(1H, d, $J=1.2$ Hz)
	2''''	—	3.91(1H, m)	3.09(1H, m)	3.06(1H, m)
	3''''	—	3.23(1H, m)	3.25(1H, m)	3.26(1H, m)
	4''''	—	3.51(1H, m)	3.62(1H, m)	3.63(1H, m)
	5''''	—	3.23(1H, m)	3.25(1H, m)	3.24(1H, m)
	6''''	—	0.95(1H, d, $J=6.6$ Hz)	0.95(1H, d, $J=6.6$ Hz)	0.95(1H, d, $J=6.6$ Hz)

$\text{nm}(\lg \varepsilon)$ : 267(3.25), 337(2.87);  $^{13}\text{C}$  NMR 数据见表 1,  $^1\text{H}$  NMR 数据见表 2.

化合物 3, IR(KBr),  $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3413, 1723, 1655, 1511, 1492, 1351, 1280; UV[CH<sub>3</sub>OH],  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\lg \varepsilon)$ : 267(3.05), 337(2.75);  $^{13}\text{C}$  NMR 数据见表 1,  $^1\text{H}$  NMR 数据见表 2.

化合物 4, IR(KBr),  $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3403, 1711, 1611, 1525, 1450, 1360, 1280; UV[CH<sub>3</sub>OH],  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\lg \varepsilon)$ : 267(3.25), 337(2.87);  $^{13}\text{C}$  NMR 数据见表 1,  $^1\text{H}$  NMR 数据见表 2.

### 参 考 文 献

- [1] ZHANG Ji-You (张继有), YAN Zhong-Kai (严仲铠), LI Hai-Ri (李海日). Medicinal Plant Flora of Changbai Mountain (长白山植物药志) [M], Changchun: Jilin People's Press, 1982: 736
- [2] YAN Zhong-Kai (严仲铠), LI Wan-Lin (李万林). China Changbai Mountain Medicinal Plants Colour Atlas (中国长白山药用植物彩色图志) [M], Beijing: People's Medical Publishing House, 1997: 285—286
- [3] CHANG Xiao-Li (常晓丽), MA Bing-Ru (马冰如), HE Ling (何玲), *et al.*. Chinese Traditional and Herbal Drugs (中草药) [J], 1993, **24**(6): 285—286
- [4] JIN Yong-Ri (金永日), GUI Ming-Yu (桂明玉), LI Xu-Wen (李绪文), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(11): 2060—2064
- [5] Kazuma K., Noda N., Suzuki M.. Phytochemistry [J], 2003, **62**: 229—237
- [6] Wang J., Yang H., Lin Z. W., *et al.*. Phytochemistry [J], 1997, **46**: 1275—1278

- [7] Ho J. C., Chen C. M., Row L. C. J. Nat. Prod. [J], 2005, **68**: 1773—1775  
[8] Mithser L. A., Gollapudi S. R., Drake S., et al. Phytochemistry[J], 1985, **24**: 1481—1485  
[9] Games E. J. C., Luyengi L., Lee S. K., et al. J. Nat. Prod. [J], 1998, **61**: 706—708

## Studies on Chemical Constituents of Leaves of *Actinidia kolomikta* Planch ( II )

LU Juan<sup>1</sup>, LI Xu-Wen<sup>1</sup>, GUI Ming-Yu<sup>1</sup>, LIU Gui-Ying<sup>1</sup>, ZHU Na<sup>1</sup>,  
YU Ai-Min<sup>1</sup>, OKUYAMA Toru<sup>2</sup>, MASAKI Baba<sup>2</sup>, JIN Yong-Ri<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China;

2. Department of Natural Medicine and Phytochemistry,

Meiji Pharmaceutical University, 2-522-1 Noshio, Kiyose-shi, Tokyo 204-8588, Japan)

**Abstract** Four new acetylated flavonoids, 4'-methoxyl-quercetin-7-(4''-O-acetylramnosyl)-3-O-β-D-glucopyranoside (**1**), kaempferide-7-O-(3''-O-acetylramnosyl)-3-O-rutinoside (**2**), kaempferol-7-O-(4''-O-acetylramnosyl)-3-O-rutinoside (**3**), 4'-methoxyl-quercetin-7-(4''-O-acetylramnosyl)-3-O-rutinoside (**4**) were isolated from the extracts of the leaves of *Actinidia Kolomikta* (Rupr. et Maxim.) Planch. Their structures were elucidated by application of chemical and spectroscopic analysis including HRESI-MS, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, HMQC and HMBC.

**Keywords** *Actinidia Kolomikta Planch*; Actinidiaceae; Acetyl; Flavonoids (Ed.: A, G)

### 欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》

《Chemical Research in Chinese Universities》(《高等学校化学研究》, 英文版, 双月刊)是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的化学学科综合性学术刊物, 1984年创刊。本刊以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域所开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请81位学术造诣精湛的化学家组成学术阵容强大的编委会, 由著名理论化学家唐敖庆院士任名誉主编, 著名高分子化学家周其凤院士任主编。

本刊以“新、快、高”(即选题内容新, 文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色, 刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”和“九七三”计划资助项目及其它科学基金资助项目成果文章达90%以上。从1992年起先后被美国科技信息研究所(ISI)的数据库和《SCI Expanded》、《SCI Search》、《Research Alert》、《Chemistry Citation Index》等检索刊物所收录, 从1999年起被《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录, 据美国科技信息研究所期刊引证报告(JCR)公布的文献计量学数据, 本刊影响因子2001年为0.223, 2002年为0.229, 2003年为0.370, 2004年为0.538, 2005年为0.411, 2006年为0.363, 2007年为0.392。刊文长期被《中国化学化工文摘》、美国《化学文摘》(C. A.)、美国《EI, Compendex》、俄罗斯《文摘杂志》(P. Ж.)和日本《科技文献速报》等中外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。

本刊1992年荣获国家教委直属高校优秀科技期刊奖, 1997年荣获国家教委系统优秀科技期刊二等奖, 1999年荣获国家教育部全国高等学校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖(等同于教育部科技进步一等奖), 2004年荣获全国高校优秀科技期刊二等奖, 2006年荣获首届中国高校精品科技期刊称号。

《Chemical Research in Chinese Universities》于2004年由季刊扩为双月刊, 16开本(A4), 每期128页, 采用微机排版, 激光照排, 铜版纸印刷, 装帧质量高。国内定价30元/期(180元/年), 国内外公开发行, 国际刊号ISSN 1005-9040, 国内刊号CN 22-1183/06, 邮发代号12-170。国内读者可在当地邮局订阅, 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司(国外发行代号: 1533BM)订阅。补订者可与本刊编辑部联系。

通讯地址: 长春市吉林大学前卫校区北区《高等学校化学学报》编辑部(邮政编码: 130021); 电话: 0431-88499216, 88499867, 88499870; 传真: 0431-88925344; E-mail: cjcu@jlu.edu.cn; http://www.cjcu.jlu.edu.cn