

星宿菜的黄酮类化学成分

夏欣^{1,2}, 刘梅芳¹, 林立东^{1*}

(1. 中国科学院华南植物园, 中国科学院植物资源保护与可持续利用重点实验室, 广州 510650; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了解星宿菜(*Lysimachia fortunei* Maxim.)的化学成分,利用溶剂萃取和色谱分离手段,从星宿菜全草的乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位分离得到了5个黄酮类化合物。经波谱分析及与文献数据对照,分别鉴定为:槲皮素(1)、异鼠李素-3-O-(6-香豆酸酯)- β -D-葡萄糖苷(2)、山奈酚-3-O- β -D-半乳糖苷(3)、金丝桃苷(4)和山奈酚-3-O-[6-(3-羟基-3-甲基戊二酸单酯)]- β -D-葡萄糖苷(5),其中化合物2和5为首次从珍珠菜属植物中分离获得。

关键词: 星宿菜; 黄酮类成分; 异鼠李素-3-O-(6-香豆酸酯)- β -D-葡萄糖苷; 山奈酚-3-O-[6-(3-羟基-3-甲基戊二酸单酯)]- β -D-葡萄糖苷

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2014.01.015

Flavonoid Metabolites from *Lysimachia fortunei* Maxim.

XIA Xin^{1,2}, LIU Mei-fang¹, LIN Li-dong^{1*}

(1. Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Sustainable Utilization, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to understand the chemical constituents of *Lysimachia fortunei* Maxim., five flavonoids were isolated from the ethyl acetate-soluble fraction of ethanol extract of whole herbs of *L. fortunei*. On the basis of spectral data, they were identified as: quercetin (1), isorhamnetin-3-O-(6-coumaroyl)- β -D-glucopyranoside (2), kaempferol-3-O- β -D-galactopyranoside (3), hyperin (4) and kaempferol-3-O-[6-(3-hydroxy-3-methylglutaroyl)]- β -D-glucopyranoside (5). Among them, compounds 2 and 5 were obtained from the genus *Lysimachia* for the first time.

Key words: *Lysimachia fortunei*; Flavonoids; Isorhamnetin-3-O-(6-coumaroyl)- β -D-glucopyranoside; Kaempferol-3-O-[6-(3-hydroxy-3-methylglutaroyl)]- β -D-glucopyranoside

星宿菜(*Lysimachia fortunei* Maxim.)别名假辣蓼、泥鳅菜、红根草等,为报春花科(Primulaceae)珍珠菜属草本。分布于广东省中部以北各地,生于路旁、田埂及溪边草丛中。星宿菜为民间常用草药,有清热利湿、活血调经等功效,主治感冒、咳嗽咳血、肠炎、痢疾、肝炎、痞积、疟疾、风湿关节痛、痛经、闭经、白带、乳腺炎、结膜炎、蛇咬伤、跌打损伤等^[1]。目前从星宿菜中报道的化学成分主要有黄酮类和甾体类^[2,3]。为进一步了解其药用的物质基础,

我们对它的化学成分进行了研究,并从中分离鉴定了5个黄酮类化合物。本文报道这些化合物的提取、分离与结构鉴定。

1 材料和方法

1.1 材料

星宿菜(*Lysimachia fortunei* Maxim.)全草于2012年6月采自江西省抚州市宜黄县,由中国科学院华

收稿日期: 2013-04-15 接受日期: 2013-04-24

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KSCX2-YW-R-218)资助

作者简介: 夏欣,女,2009级硕士研究生。E-mail: xxisxx@163.com

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: linld@scbg.ac.cn

南植物园陈炳辉高级工程师鉴定。

柱色谱用硅胶(100~200目和200~300目)为青岛海洋化工有限公司产品;葡聚糖凝胶 LH-20 为瑞典 Amersham Bioscience 公司产品;薄层色谱(TLC)用硅胶板(HFGF254)为烟台江友硅胶开发有限公司产品,显色方法为紫外(254 nm)吸收、喷洒 10% 硫酸-乙醇溶液并烘烤。

1.2 仪器

旋转蒸发仪用 EYELA Rotary Evaporator N-1000 (日本 TOKYO RIKAKIKAI Co. Ltd 生产);ESIMS 用 API 2000 LC/MS/MS (美国 Applied Biosystems 公司生产),甲醇为溶剂,直接进样测定;¹H NMR 和 ¹³C NMR 用 Bruker DRX-400 型超导核磁共振仪测定(瑞士 Bruker 公司生产),以溶剂残留峰为参照。

1.3 提取和分离

星宿菜的晒干全草(2.1 kg)粉碎后经 93% 乙醇提取,减压浓缩至无醇味后溶于适量水中,依次经石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,减压浓缩后得到相应的萃取部位。

对乙酸乙酯萃取部位(47 g)进行硅胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇(95:5~65:35, V/V)洗脱,收集各流份,浓缩液用 TLC 板检查,合并主点相同流份,减压浓缩后得到 3 个部分。通过凝胶柱色谱(甲醇洗脱),从第一部分中分离到化合物 **1** (6 mg);通过硅胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇(95:5~7:3, 体积比)和凝胶柱色谱(甲醇洗脱)从第二部分中分离到化合物 **2** (12 mg);通过反复硅胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇, 9:1~6:4, V/V),从第三部分分离到化合物 **3** (30 mg)、**4** (10 mg) 和 **5** (15 mg)。

1.4 结构鉴定

槲皮素 (Quercetin, 1) 黄色粉末;分子式 C₁₅H₁₀O₇; ESIMS *m/z*: 341 [M + K]⁺, 301 [M - H]⁻; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 12.49 (1H, s, 5-OH), 7.67 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2'''), 7.54 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.1 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-6); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 146.8 (C-2), 135.8 (C-3), 175.9 (C-4), 156.2 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.4 (C-8), 160.8 (C-9), 103.1 (C-10), 122.0 (C-1'), 115.1 (C-2'), 145.1 (C-3'), 147.7 (C-4'),

115.7 (C-5'), 120.0 (C-6')。上述光谱数据与文献[3]报道的一致。

异鼠李素-3-O-(6-香豆酸酯)-β-D-葡萄糖苷 (Isorhamnetin-3-O-(6-coumaroyl)-β-D-glucopyranoside, 2) 黄色粉末;分子式 C₃₁H₂₈O₁₄; ESIMS *m/z*: 625 [M + H]⁺, 647 [M + Na]⁺, 663 [M + K]⁺, 623 [M - H]⁻, 659.5 [M + Cl]⁻; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 12.58 (1H, s, 5-OH), 7.97 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2'), 7.50 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.5 Hz, H-6'), 6.89 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-5'), 6.35 (1H, s, H-8), 6.13 (1H, s, H-6), 5.51 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1''), 3.86 (3H, s, -OCH₃); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 156.1 (C-2), 133.0 (C-3), 177.3 (C-4), 161.1 (C-5), 99.0 (C-6), 165.1 (C-7), 93.8 (C-8), 156.4 (C-9), 103.6 (C-10), 121.0 (C-1'), 113.4 (C-2'), 149.5 (C-3'), 147.0 (C-4'), 115.2 (C-5'), 122.0 (C-6'), 55.9 (C-OCH₃), 101.6 (C-1''), 71.1 (C-2''), 73.0 (C-3''), 68.3 (C-4''), 72.9 (C-5''), 63.1 (C-6''), 124.9 (C-1'''), 130.2 (C-2'''), 6'''), 115.8 (C-3'''), 5'''), 159.9 (C-4'''), 144.7 (C-7'''), 113.6 (C-8'''), 166.2 (C-9''')。上述光谱数据与文献[4]报道的一致。

山奈酚-3-O-β-D-半乳糖苷 (Kaempferol-3-O-β-D-galactopyranoside, 3) 黄色粉末;分子式 C₂₁H₂₀O₁₁; ESIMS *m/z*: 449 [M + H]⁺, 471 [M + Na]⁺, 487 [M + K]⁺, 447 [M - H]⁻, 1081.5 [M + Cl]⁻; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 12.61 (1H, s, 5-OH), 8.07 (2H, m, H-2', 6'), 6.87 (2H, m, 2H, H-3', 5'), 6.44 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.22 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.40 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1'')。上述光谱数据与文献[2]报道的一致。

金丝桃苷 (Hyperin, 4) 黄色粉末;分子式 C₂₁H₂₀O₁₂; ESIMS *m/z*: 465 [M + H]⁺, 487 [M + Na]⁺, 503 [M + K]⁺, 463 [M - H]⁻, 499.5 [M + Cl]⁻; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 12.62 (1H, s, 5-OH), 7.66 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6'), 7.54 (1H, d, *J* = 1.1 Hz, H-2'), 6.82 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.41 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 5.37 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1'')。上述光谱数据与文献[2]报道的一致。

山奈酚-3-O-[6-(3-羟基-3-甲基戊二酸单酯)]-β-D-葡萄糖苷 (Kaempferol-3-O-[6-(3-hydroxy-3-methylglutaroyl)]-β-D-glucopyranoside, 5) 黄色粉末;分子式 C₂₇H₂₈O₁₅; ESIMS *m/z*: 615 [M + Na]⁺, 631 [M + K]⁺, 591 [M - H]⁻; ¹H NMR (400 MHz,

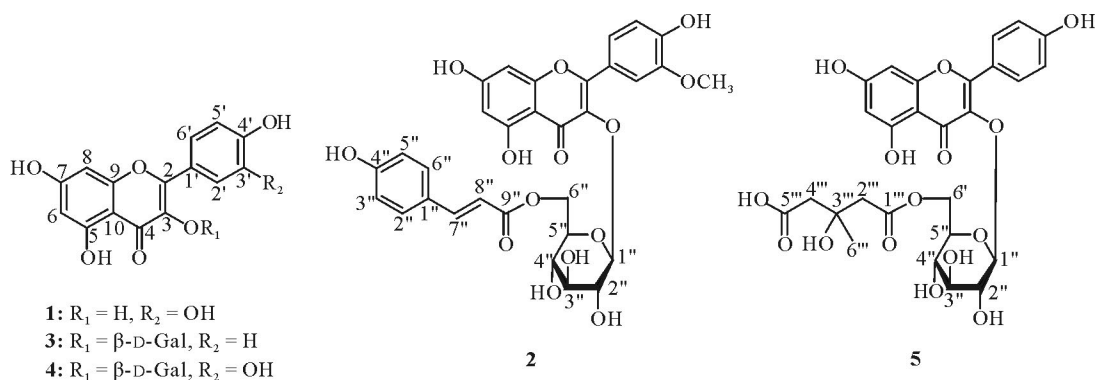


图1 化合物1~5的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1 – 5

DMSO-*d*₆): δ 12.58 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-6), 5.36 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1''), 1.04 (3H, s, H-CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 156.5 (C-2), 133.2 (C-3), 177.5 (C-4), 161.2 (C-5), 98.8 (C-6), 164.4 (C-7), 93.7 (C-8), 156.5 (C-9), 103.9 (C-10), 120.8 (C-1'), 131.0 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 160.1 (C-4'), 101.6 (C-1''), 71.0 (C-2''), 72.8 (C-3''), 68.2 (C-4''), 72.7 (C-5''), 63.1 (C-6'''), 170.2 (C-1'''), 45.5 (C-2'''), 68.8 (C-3'''), 45.4 (C-4'''), 173.6 (C-5'''), 27.2 (C-6'''). 上述光谱数据与文献[5]报道的一致。

2 结果和讨论

通过硅胶柱色谱、葡聚糖凝胶柱色谱等分离手段从星宿菜全草的乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位分离到5个黄酮类化合物(图1)。通过波谱数据分析及与文献数据对比,鉴定化合物结构分别为:槲皮素(1)、异鼠李素-3-*O*-(6-香豆酸酯)-β-D-葡萄糖苷(2)、山奈酚-3-*O*-β-D-半乳糖苷(3)、金丝桃苷(4)和山奈酚-3-*O*-[6-(3-羟基-3-甲基戊二酸单酯)]-β-D-葡萄糖苷(5),其中化合物2和5为首次从珍珠菜属植物中分离获得。槲皮素(1)具有抗氧化、抗炎、抗菌及抗突变等多种生物活性^[7]。对异鼠李素-3-*O*-(6-香豆酸酯)-β-D-葡萄糖苷(2)的体外抗HSV-1病毒复制的研究结果表明,浓度为50 μg mL⁻¹时的抑制率为40%,浓度为500 μg mL⁻¹时的抑制率达到100%^[4]。金丝桃苷(4)具有保肝、心脑血管保护、神经系统保护和抗炎等药理活性^[8]。珍珠菜属植物中的黄酮类化学成分可能是其抗菌消炎、利

尿降压、止咳祛痰的活性成分^[6]。本研究结果可为更好地了解星宿菜的活性物质基础及推进其开发利用提供科学依据。

参考文献

- [1] South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences. Guangdong Flora, Tomus 1 [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 1987: 551–552.
中国科学院华南植物园. 广东植物志, 第1卷 [M]. 广州: 广东科技出版社, 1987: 551–552.
- [2] Yasukawa K, Sekine H, Takido M. Two flavonol glycosides from *Lysimachia fortunei* [J]. Phytochemistry, 1989, 28(8): 2215–2216.
- [3] Hang X A, Cai J Z, Hu Y J, et al. Phytochemical investigation on *Lysimachia fortunei* [J]. China J Chin Mat Med, 2007, 32(7): 596–598.
黄新安, 蔡佳仲, 胡英杰, 等. 星宿菜化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(7): 596–598.
- [4] Jou S J, Chen C H, Guh J H, et al. Flavonol glycosides and cytotoxic triterpenoids from *Alphitonia philippinensis* [J]. J Chin Chem Soc, 2004, 51(4): 827–834.
- [5] Merfort I. Acetylated and other flavonoid glycosides from *Arnica chamissonis* [J]. Phytochemistry, 1988, 27(10): 3281–3284.
- [6] Ren F X, Zhang A J, Zhao Y M. Research progress on the chemical constituents and pharmacological effects of *Lysimachia* [J]. Nat Prod Res Dev, 2008, 20(B05): 131–137, 130.
任凤霞, 张爱军, 赵毅民. 珍珠菜属植物化学成分与药理作用研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(B05): 131–137, 130.
- [7] Qu W T, Zhu W, Zhai G Y, et al. Research progress of synthesis and biological activity of quercetin derivatives [J]. Chem Res, 2012, 23(4): 101–110.
渠文涛, 朱玮, 翟广玉, 等. 槲皮素衍生物的合成及生物活性研究进展 [J]. 化学研究, 2012, 23(4): 101–110.
- [8] Lin P, Yi H W, Zhang F. Research progress on pharmacological effects of hyperin [J]. Mod Chin Med, 2012, 14(10): 23–26.
林萍, 易宏伟, 张斐. 金丝桃苷药理作用研究进展 [J]. 中国现代中药, 2012, 14(10): 23–26.