

东方肉穗草黄酮类化学成分研究

万春鹏^{1,2,3}, 郑 啸^{1,2}, 陈海峰², 邹秀红⁴, 宋子荣², 周寿然^{3*}, 邱 彦^{1,2*}

(1. 厦门大学 医学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 生物医学研究院, 福建 厦门 361005;
3. 江西中医学院 基础医学科, 江西南昌 330006; 4. 福建省永春县林业局, 福建 永春 362600)

【摘要】 目的: 系统研究东方肉穗草中的黄酮类化学成分。方法: 利用大孔吸附树脂、Sephadex LH-20, ODS 及正相硅胶柱等色谱手段进行分离, 通过多种波谱学数据分析进行黄酮类化合物的结构鉴定。结果: 从醋酸乙酯部分分离得到 8 个黄酮类化合物, 经鉴定为异鼠李素(1)、槲皮素(2)、异鼠李素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(3)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷(4)、异鼠李素-3-O-(6"-乙酰基)-β-D-吡喃葡萄糖苷(5)、异鼠李素-3-O-(2"-乙酰基)-β-D-吡喃葡萄糖苷(6)、槲皮素-3-O-(6"-乙酰基)-β-D-吡喃葡萄糖苷(7)、槲皮素-3-O-(6"-反式-对香豆酰基)-β-D-吡喃葡萄糖苷(8)。结论: 所有化合物均系首次从该属植物中分离鉴定。

【关键词】 野牡丹科; 东方肉穗草; 黄酮

东方肉穗草 *Sarcopyramis bodinieri* var. *delicata* 为野牡丹科 Melastomataceae 肉穗草属植物, 在我国主要分布于台湾、福建等地。该植物以全草入药, 具有清热解毒、清肝泻火之效, 是治疗急性肝炎、肺热咳嗽、蛇头疔、无名肿毒、胃肠炎等疾病的珍稀名贵中草药^[1-4], 在闽南地区民间应用极广。然而, 目前国内外尚未见有关东方肉穗草系统的化学成分及药理药效研究报道。该研究利用多种分离分析手段, 首次对东方肉穗草乙醇提取物醋酸乙酯萃取部分的化学成分进行了研究, 从中分离得到 8 个黄酮类化合物, 经核磁共振波谱、质谱等数据分析, 并与文献对照鉴定了其结构。所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与试剂

Bruker Avance-600 FT 型核磁共振仪。3200 Q-trap (美国 ABI 公司) 质谱仪。各种色谱硅胶均系青岛海洋化工厂生产, D101 大孔树脂为沧州宝恩化工有限公司产品, ODS, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司进口分装产品, 岛津 LC-20AD 高效液相色谱仪。东方肉穗草全草于 2006 年 9 月采集于永春县下洋镇牛姆林生态旅游区, 2007 年 3 月由福建省永春县林业局提供, 经该局高级工程师邹秀

红鉴定, 原植物为 *S. bodinieri* var. *delicata*, 标本 (RSC07) 现存放于厦门大学医学院药学系。

2 提取与分离

取干燥的东方肉穗草全草 10 kg, 粉碎后以 70% 乙醇室温浸提 3 次 (每次 7 d), 合并滤液减压浓缩, 得总浸膏 1.81 kg。取浸膏 1.8 kg 悬浮于 15 L 蒸馏水中, 依次用石油醚、三氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇分别萃取 3 次, 回收溶剂后得石油醚部分 55 g、三氯甲烷部分 60 g、醋酸乙酯部分 160 g 及正丁醇部分 280 g。将醋酸乙酯部分 (155 g) 用 2 L 蒸馏水溶解, 过滤, 滤液经大孔树脂 (D101) 柱, 以不同浓度的乙醇进行梯度洗脱。取 70% 乙醇洗脱部分 (2.9 g) 经反复 Sephadex LH-20 柱色谱, 得到化合物 1 (280 mg), 2 (120 mg)。50% 乙醇洗脱部分 (13.7 g) 经 Sephadex LH-20 柱, 分为 SBC-C1 至 SBC-C6 等 6 个组分。其中 SBC-C2 (2.6 g) 部分经 Sephadex LH-20 柱色谱, 分为 SBC-C2A 至 SBC-C2E 等 5 个组分, SBC-C2C 组分经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 3 (100 mg), SBC-C2B 组分经硅胶和 ODS 柱色谱得到化合物 5 (46 mg), 6 (35 mg)。SBC-C3 部分 (4.65 g) 经 Sephadex LH-20 分离, 分为 SBC-C3A 至 SBC-C3E 等 5 个组分, SBC-C3C 组分经硅胶和 ODS 柱色谱分离得到化合物 4 (25 mg), 7 (12 mg), SBC-C3D 组分经硅胶柱色谱得到化合物 8 (7 mg)。

【收稿日期】 2008-06-30

【通信作者】 *周寿然, Tel: (0791)7118921, E-mail: 9x8f@163.com,

*邱彦, Tel: (0592) 2188681, E-mail: yanqiu@xmu.edu.cn

3 结构鉴定

化合物1 黄色无定形粉末, 盐酸-镁粉反应显阳性, Molish 反应呈阴性; UV (MeOH) nm: 371, 255; ESI-MS m/z 315 [M-H]⁻; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 7.74 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.69 (1H, dd, $J=2.0, 8.4$ Hz, H-6'), 6.94 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.48 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 3.84 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 147.3 (C-2), 135.6 (C-3), 175.9 (C-4), 156.3 (C-5), 98.4 (C-6), 163.7 (C-7), 93.6 (C-8), 160.6 (C-9), 103.2 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.4 (C-2'), 146.5 (C-3'), 148.7 (C-4'), 111.3 (C-5'), 121.4 (C-6'), 55.6 (-OMe)。以上数据与文献[5-6]对照一致, 由此确定化合物1为异鼠李素。

化合物2 黄色无定形粉末, 盐酸-镁粉反应显阳性, Molish 反应呈阴性; UV (MeOH) nm: 370, 256; ESI-MS m/z 301 [M-H]⁻; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) 数据与文献[7]对照一致, 由此确定化合物2为槲皮素。

化合物3 淡黄色粉末, 盐酸-镁粉反应显阳性, Molish 反应呈阳性; UV (MeOH) nm: 354, 256; ESI-MS m/z 477 [M-H]⁻; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 7.95 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.50 (1H, dd, $J=2.0, 8.4$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.44 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.57 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1''), 3.84 (3H, s, -OMe); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 156.3 (C-2), 133.4 (C-3), 177.2 (C-4), 160.8 (C-5), 98.3 (C-6), 163.8 (C-7), 93.6 (C-8), 156.6 (C-9), 103.3 (C-10), 121.5 (C-1'), 115.2 (C-2'), 146.5 (C-3'), 149.2 (C-4'), 111.3 (C-5'), 121.8 (C-6'), 55.7 (-OMe), 100.6 (C-1''), 74.3 (C-2''), 77.5 (C-3''), 70.2 (C-4''), 76.3 (C-5''), 60.8 (C-6'')。以上数据与文献[8]对照一致, 由此确定化合物3为异鼠李素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物4 淡黄色粉末, 盐酸-镁粉反应显阳性, Molish 反应呈阳性; UV (MeOH) nm: 356, 258; ESI-MS m/z 463 [M-H]⁻; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) 与 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) 数据与文献[9]对照一致, 由此确定化合物4为槲皮

素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物5 黄色针状结晶 (MeOH), 盐酸-镁粉反应显阳性; UV (MeOH): 357, 256 nm; ESI-MS m/z 519 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 7.85 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 7.52 (1H, dd, $J=2.1, 8.4$ Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.47 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.45 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1''), 4.01~4.09 (2H, m, H-6''), 3.86 (3H, s, -OMe), 3.26~3.39 (4H, m, H-2''~5''), 1.74 (3H, s, -COMe); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 156.31 (C-2), 132.9 (C-3), 177.3 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.2 (C-7), 93.7 (C-8), 156.29 (C-9), 103.9 (C-10), 120.9 (C-1'), 113.3 (C-2'), 146.8 (C-3'), 149.5 (C-4'), 115.1 (C-5'), 122.2 (C-6'), 101.1 (C-1''), 74.2 (C-2''), 76.1 (C-3''), 69.8 (C-4''), 73.8 (C-5''), 62.7 (C-6'')。以上数据与文献[10-11]对照一致, 由此确定化合物5为异鼠李素-3-*O*- (6''-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物6 黄色针状结晶 (MeOH), 盐酸-镁粉反应显阳性; UV (MeOH): 354, 255 nm; ESI-MS m/z 519 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) 数据与文献[12]对照一致, 由此确定化合物6为异鼠李素-3-*O*- (2''-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物7 淡黄色针状结晶 (MeOH), 盐酸-镁粉反应显阳性; UV (MeOH) nm: 357, 256; ESI-MS m/z 505 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 7.55 (1H, dd, $J=2.0, 8.4$ Hz, H-6'), 7.54 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.83 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-6), 5.38 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1''), 4.13 (1H, dd, $J=1.9, 12.0$ Hz, H-6''a), 3.95 (1H, dd, $J=6.0, 12.0$ Hz, H-6''b), 1.73 (3H, s, -COMe); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 155.7 (C-2), 132.8 (C-3), 177.1 (C-4), 160.8 (C-5), 98.3 (C-6), 163.9 (C-7), 93.4 (C-8), 156.1 (C-9), 103.5 (C-10), 120.6 (C-1'), 115.7 (C-2'), 144.7 (C-3'), 148.2 (C-4'), 115.3 (C-5'), 121.1 (C-6'), 100.7 (C-1''), 75.6 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.4 (C-4''), 73.6 (C-5''), 62.4 (C-6''), 169.4 (-COMe), 19.7 (-COMe)。以上数据与文献[13-14]对照一致, 由

此确定化合物 7 为槲皮素-3-O- (6"-乙酰基)-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 8 淡黄色针状结晶 (MeOH), 盐酸-镁粉反应显阳性; UV (MeOH) nm: 315, 263; ESI-MS *m/z* 609 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ: 7.54 (1H, dd, *J*=2.0, 8.2 Hz, H-6'), 7.54 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 7.36 (2H, d, *J*=8.2 Hz, H-2''', 6'''), 7.34 (1H, d, *J*=16.1 Hz, H-7'''), 6.83 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-5'), 6.79 (2H, d, *J*=8.2 Hz, H-3''', 5'''), 6.36 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-8), 6.14 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-6), 6.13 (1H, d, *J*=16.1 Hz, H-8'''), 5.50 (1H, d, *J*=7.2 Hz, H-1''), 4.27 (1H, dd, *J*=1.6, 12.0 Hz, H-6''a), 4.05 (1H, dd, *J*=6.6, 12.0 Hz, H-6''b)。以上数据与文献[15]对照一致, 由此确定化合物 8 为槲皮素-3-O- (6"-反式-对香豆酰基)-β-D-吡喃葡萄糖苷。

[致谢] 核磁共振谱由厦门大学生命科学学院核磁室黄慧英代测; 质谱由厦门大学医学院药学系代测。

[参考文献]

[1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志. 第 53 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 246.
 [2] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草. 第 15 卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 694.

[3] 福建省医药研究所. 福建药物志. 第 1 册[M]. 福州: 福建人民出版社, 1979: 352.
 [4] 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册[M]. 上海: 上海人民卫生出版社, 1977: 2290.
 [5] 王 斌, 李慧梁, 汤 建, 等. 藜芦的黄酮类化学成分研究[J]. 药学服务与研究, 2007, 7 (5): 347.
 [6] 杨念云, 段金版, 李 萍, 等. 金钱草中黄酮类化合物的分离与结构鉴定[J]. 中国药学杂志, 2006, 41 (21): 1621.
 [7] 张国英, 曾 韬. 辣蓼主要化学成分的研究[J]. 林产化学与工业, 2005, 25 (3): 21.
 [8] 梁 鸿, 赵玉英, 崔艳君, 等. 北柴胡中黄酮类化合物的分离鉴定[J]. 北京医科大学学报, 2000, 32 (3): 223.
 [9] 凌 云, 鲍燕燕, 郭秀芳, 等. 蒲公英中两个黄酮甙的分离鉴定[J]. 中国中药杂志, 1999, 24 (4): 225.
 [10] Slimestad R, Oyvind M, Francis, et al. Syringetin-3-O- (6"-acetyl)-glucopyranoside and other flavonols from needles of Norway spruce, *Picea abies*[J]. Phytochemistry, 1995, 40 (5): 1537.
 [11] Yinrong Lu, Yan Sun, L Yeap Foo, et al. Phenolic glycosides of forage legume *Onobrychis viciifolia*[J]. Phytochemistry, 2000, 55 (1): 67.
 [12] Maria Wolbis, Maria Krolikowska. Flavonol glycosides from *Sedum acre*[J]. Phytochemistry, 1988, 27 (12): 3941.
 [13] 王玉波, 赵静峰, 李干鹏, 等. 红芽大戟化学成分研究[J]. 药学学报, 2004, 39 (6): 439.
 [14] 李丽红, 原 忠. 罗布麻叶黄酮类成分的研究[J]. 中国中药杂志 2006, 31 (16): 1337.
 [15] Bruno Danieli, Andrea Bertario. Chemo-enzymic synthesis of 6"-O- (3-arylprop-2-enoyl) derivatives of the flavonol glucoside isoquercitrin[J]. Helvet Chim Acta, 1993, 76 (8): 2981.

Flavonoid constituents from herbs of *Sarcopyramis bodinieri* var. *delicata*

WAN Chunpeng^{1,2,3}, ZHENG Xiao^{1,2}, CHEN Haifeng², ZOU Xiuhong⁴, SONG Zirong²,
ZHOU Shouran^{3*}, QIU Yan^{1,2*}

(1. School of Medicine, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Institute for Biomedical research, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China;

4. Forest Administration of Yongchun county, Fujian Province, Yongchun 362600, China)

[Abstract] Phytochemical studies of the herb *Sarcopyramis bodinieri* var. *delicata* (Melastomataceae) have been carried out. The compounds were separated by repeated D101 macroporous adsorption resin column combined with Sephadex LH-20, ODS, and silica gel chromatography. The structures were identified on the basis of extensive spectroscopic data analysis, and by comparison of their spectral data with those reported. Eight flavonoid compounds isolated from the ethyl acetate extract was identified as isorhamnetin (1), quercetin (2), isorhamnetin-3-O-β-D-glucopyranoside (3), quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside (4), isorhamnetin-3-O- (6"-acetyl)-β-D-glucopyranoside (5), isorhamnetin-3-O- (2"-acetyl)-β-D-glucopyranoside (6), quercetin-3-O- (6"-acetyl)-β-D-glucopyranoside (7), and quercetin-3-O- (6"-O-E-p-coumaroyl)-β-D-glucopyranoside (8). All of the compounds were separated from the genus of *Sarcopyramis* for the first time.

[Key words] Melastomataceae; *Sarcopyramis bodinieri* var. *delicata*; flavonoids

[责任编辑 王亚君]