

## 云贵腺药珍珠菜化学成分研究

王盈盈, 梁鑫, 钟惠民\*

青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042

**摘要:** 目的 对云贵腺药珍珠菜 *Lysimachia stenosepala* var. *flavescens* 的化学成分进行研究。方法 运用硅胶柱、凝胶柱、中压柱、聚酰胺柱等色谱技术进行分离纯化, 根据波谱数据进行结构鉴定。结果 从云贵腺药珍珠菜乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为山柰酚 (1)、槲皮素 (2)、鼠李柠檬素 (3)、山柰酚-3-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷 (4)、槲皮素-3-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷 (5)、山柰酚-3-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖苷-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷 (6)、山柰酚-3-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖苷-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷 (7)、槲皮素-3-*O*- $\beta$ -*D*-木糖苷-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷 (8)、山柰酚-3-*O*-(2-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖苷-6-*O*- $\beta$ -*D*-木糖苷)- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷 (9)、 $\beta$ -谷甾醇 (10)、原报春花素 A (11)、 $\beta$ -胡萝卜苷 (12)。结论 化合物 1~12 为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 8、9 为首次从珍珠菜属中分离得到。

**关键词:** 云贵腺药珍珠菜; 珍珠菜属; 槲皮素-3-*O*- $\beta$ -*D*-木糖苷-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷; 原报春花素 A; 鼠李柠檬素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)07-1280-05

## Chemical constituents of *Lysimachia stenosepala* var. *flavescens*

WANG Ying-ying, LIANG Xin, ZHONG Hui-min

College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

**Abstract: Objective** To investigate the chemical constituents in *Lysimachia stenosepala* var. *flavescens*. **Methods** Compounds were isolated by chromatography on silica gel, Sephadex LH-20, and polyamide columns and their structures were identified by spectral data. **Results** Twelve compounds were identified as kaempferol (1), quercetin (2), rhamnocitrin (3), kaempferol-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (4), quercetin-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (5), kaempferol-3-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (6), kaempferol-3-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (7), quercetin-3-*O*- $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (8), kaempferol-3-*O*-(2-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-6-*O*- $\beta$ -*D*-xylopyranosyl)- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (9),  $\beta$ -sitosterol (10), protoprimumagenin A (11), and  $\beta$ -daucosterol (12). **Conclusion** Compounds 1—12 are isolated from this plant for the first time and compounds 8 and 9 are isolated from the plants in *Lysimachia* L. for the first time.

**Key words:** *Lysimachia stenosepala* Hemsl. var. *flavescens* Chen et C. M. Hu; *Lysimachia* L.; quercetin-3-*O*- $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside; protoprimumagenin A; rhamnocitrin

云贵腺药珍珠菜 *Lysimachia stenosepala* Hemsl. var. *flavescens* Chen et C. M. Hu 为报春花科 (Primulaceae) 珍珠菜属 *Lysimachia* L. 植物, 产于云南、贵州和四川南部。珍珠菜属植物约有 180 种, 隶属于报春花科, 主要分布于北半球温带和亚热带地区, 中国约有 132 种、1 亚种和 17 变种<sup>[1]</sup>, 全国各地均有分布。腺药珍珠菜为中国特有多年生草本植物, 全草可入药, 有行气破血、利水消肿、清热解毒之功效, 主治经闭、降压、劳伤、疔疮等症<sup>[2-3]</sup>。

该属植物所含黄酮类化合物主要为槲皮素、异鼠李素、山柰酚及其苷, 苷的糖基化主要发生在 C-3 位, 糖链多为半乳糖、葡萄糖、鼠李糖、阿拉伯糖、

木糖等以不同连接方式构成的三糖链<sup>[4]</sup>。本实验从云贵腺药珍珠菜中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为山柰酚 (kaempferol, 1)、槲皮素 (quercetin, 2)、鼠李柠檬素 (rhamnocitrin, 3)、山柰酚-3-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside, 4)、槲皮素-3-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside, 5)、山柰酚-3-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖苷-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranoside, 6]、山柰酚-3-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖苷-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -*D*-glucopyranoside, 7]、槲皮素-3-*O*- $\beta$ -*D*-木糖苷-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷

收稿日期: 2012-02-13

作者简介: 王盈盈 (1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。Tel: 18954262320 E-mail: ym86\_87@163.com

\*通讯作者 钟惠民 Tel: 13361269779 E-mail: zhonghuimin@qust.edu.cn

[quercetin-3-*O*- $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside, **8**]、山柰酚-3-*O*-(2-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖苷-6-*O*- $\beta$ -*D*-木糖苷)- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*-(2-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-6-*O*- $\beta$ -*D*-xylopyranosyl)- $\beta$ -*D*-glucopyranoside, **9**]、 $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, **10**)、原报春花素 A (protoprimulagenin A, **11**)、 $\beta$ -胡萝卜苷 ( $\beta$ -daucosterol, **12**)。化合物 **1**~**12** 为首次从云贵腺药珍珠菜中分离得到, 其中化合物 **8**、**9** 为首次从珍珠菜属中分离得到。

### 1 仪器和材料

Bruker Avance 500 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); 653 型 Buchi 中压制备色谱仪 (瑞士 Buchi 公司); SGW X-4 型显微熔点仪 (上海精密仪器有限公司); Agilent 5975C 质谱仪。Agilent 1260 Infinity 型高效液相色谱仪 (G1311C 型四元泵, G1329B 型自动进样器, G1315D 型紫外检测器, 美国 Agilent 公司); Zonran KP-C<sub>18</sub> 色谱柱 (150 mm $\times$ 4.6 mm, 淮安中冉科技有限公司)。柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20、C-18 为 Merck 公司产品; 聚酰胺为上海摩速科学器材公司产品。各单糖对照品及 1-苯基-3-甲基-5-吡啶啉酮 (PMP, 美国 Sigma-Aldrich 公司); 其他试剂均为国产分析纯。

实验所用云贵腺药珍珠菜于 2008 年 6 月采自重庆南川, 由重庆药物种植研究所刘正宇研究员鉴定为云贵腺药珍珠菜 *Lysimachia stenosepala* Hemsl. var. *flavescens* Chen et C. M. Hu, 标本存于本实验室。

### 2 提取与分离

云贵腺药珍珠菜 1.5 kg, 晒干粉碎, 用 95%乙醇回流提取 3 次, 每次 4 h, 合并提取液, 滤过、减压回收乙醇至无醇味, 得到浓缩粗提液 1.2 L。将浓缩粗提液分散于蒸馏水中成悬浊液, 分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次, 合并萃取液, 减压回收溶剂, 浓缩得到石油醚部分 (45.0 g)、醋酸乙酯部分 (28.0 g)、正丁醇部分 (20.0 g) 及水部分浸膏。将醋酸乙酯部分经正相硅胶柱色谱后再经反复聚酰胺及 C-18 反相柱色谱得到化合物 **1** (6.2 mg)、**2** (6.5 mg)、**3** (5.5 mg)、**4** (29 mg)、**5** (13 mg)、**6** (12.4 mg)、**7** (4.9 mg)、**8** (16.7 mg)、**9** (21.9 mg)、**10** (22 mg)、**11** (7 mg)、**12** (12 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色针晶 (丙酮), 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。ESI-MS  $m/z$ : 285.1 [M-

H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 8.17 (1H, dd,  $J = 9.0, 2.6$  Hz, H-2', 6'), 7.04 (1H, dd,  $J = 9.0, 2.6$  Hz, H-3', 5'), 6.56 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-6), 6.55 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-8), 12.19 (1H, s, 5-OH); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 146.2 (C-2), 135.7 (C-3), 175.8 (C-4), 157.0 (C-5), 98.3 (C-6), 164.1 (C-7), 93.7 (C-8), 161.3 (C-9), 102.5 (C-10), 122.5 (C-1'), 129.6 (C-2'), 115.5 (C-3'), 159.3 (C-4'), 115.5 (C-5'), 129.6 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为山柰酚。

化合物 **2**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 446, 277, 210; ESI-MS  $m/z$ : 301.1 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.63 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2'), 6.87 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 7.52 (1H, dd,  $J = 8.5, 1.9$  Hz, H-6'), 6.40 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-8), 6.17 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-6), 12.47 (1H, s, 5-OH); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 147.3 (C-2), 136.2 (C-3), 176.3 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.5 (C-7), 93.9 (C-8), 151.7 (C-9), 103.5 (C-10), 122.5 (C-1'), 115.5 (C-2'), 145.6 (C-3'), 148.2 (C-4'), 116.1 (C-5'), 120.6 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为槲皮素。

化合物 **3**: 黄色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.44 (1H, s, H-6), 6.21 (1H, s, H-8), 8.15 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', 6'), 7.04 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3', 5'), 3.50 (3H, overlap, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 56.4 (-OCH<sub>3</sub>), 146.2 (C-2), 135.7 (C-3), 177.4 (C-4), 157.1 (C-5), 99.7 (C-6), 159.3 (C-7), 94.5 (C-8), 157.1 (C-9), 103.7 (C-10), 121.5 (C-1'), 131.3 (C-2'), 115.6 (C-3'), 160.3 (C-4'), 115.6 (C-5'), 131.3 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为鼠李柠檬素。

化合物 **4**: 黄色针晶 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 346, 267, 225; ESI-MS  $m/z$ : 593.3 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, dd,  $J = 2.5, 8.5$  Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, dd,  $J = 2.5, 8.5$  Hz, H-3', 5'), 6.45 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.22 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.46 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 156.8 (C-2), 133.7 (C-3), 177.9 (C-4), 161.7 (C-5), 99.2 (C-6), 164.6 (C-7), 94.2 (C-8), 156.8 (C-9), 104.5 (C-10), 121.4

(C-1'), 131.41 (C-2', 6'), 115.6 (C-3', 5'), 160.5 (C-4'), 101.4 (C-1''), 74.7 (C-2''), 76.9 (C-3''), 70.4 (C-4''), 77.9 (C-5''), 61.3 (C-6''). 以上数据与文献报道一致<sup>[8-10]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为山柰酚-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 黄色粉末, mp 232~236 °C, Molish 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.02 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-2'), 7.65 (1H, dd, *J* = 2.5, 8.5 Hz, H-6'), 6.81 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-5'), 6.43 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-8), 6.13 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-6), 5.38 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, Glc-H-1); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 156.3 (C-2), 133.4 (C-3), 178.0 (C-4), 161.2 (C-5), 99.0 (C-6), 164.4 (C-7), 93.3 (C-8), 156.2 (C-9), 104.0 (C-10), 122.0 (C-1'), 115.5 (C-2'), 145.0 (C-3'), 148.6 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.7 (C-6'), 101.1 (C-1''), 74.9 (C-2''), 76.3 (C-3''), 69.5 (C-4''), 76.7 (C-5''), 61.4 (C-6''). 以上数据与文献报道一致<sup>[11-12]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为槲皮素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **6**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, FeCl<sub>3</sub> 反应显蓝绿色。UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> (nm): 346, 266, 208; ESI-MS *m/z*: 593.3 [M-H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.03 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.6 Hz, H-2', 6'), 6.88 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.6 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-8), 6.15 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-6), 5.66 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, Rha-H-1), 5.06 (1H, s, Glc-H-1), 0.75 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, Rha-H-6); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 156.4 (C-2), 133.2 (C-3), 177.7 (C-4), 161.8 (C-5), 99.5 (C-6), 167.5 (C-7), 94.3 (C-8), 157.0 (C-9), 104.2 (C-10), 121.5 (C-1'), 131.2 (C-2', 6'), 115.6 (C-3', 5'), 160.4 (C-4'), 101.1 (Glc-C-1), 78.1 (Glc-C-2), 78.0 (Glc-C-3), 70.8 (Glc-C-4), 77.8 (Glc-C-5), 61.4 (Glc-C-6), 98.9 (Rha-C-1), 71.7 (Rha-C-2), 71.1 (Rha-C-3), 72.4 (Rha-C-4), 68.8 (Rha-C-5), 17.8 (Rha-C-6)。HMBC 谱显示 C-3 与 Glc-H-1 相关, Glc-C-2 与 Rha-H-1 相关, 则糖的连接方式为 Rha-(1→2)-Glc。结合 HSQC、HMBC 数据与文献报道<sup>[13]</sup>, 鉴定化合物 **6** 为山柰酚-3-*O*-α-*L*-鼠李糖苷-(1→2)-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。[α]<sub>D</sub><sup>26</sup> -58.9 (*c* 0.13, MeOH); UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> (nm): 345.5, 266.5, 209; ESI-MS *m/z*: 593.3 [M-H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.96 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.86 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-8), 6.19

(1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-6), 5.29 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, Glc-H-1), 4.37 (1H, s, Rha-H-1), 0.98 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, Rha-H-6); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 157.0 (C-2), 133.8 (C-3), 177.9 (C-4), 161.7 (C-5), 99.2 (C-6), 164.7 (C-7), 94.3 (C-8), 160.4 (C-9), 104.5 (C-10), 121.4 (C-1'), 131.4 (C-2', 6'), 115.6 (C-3', 5'), 161.7 (C-4'), 101.9 (Glc-C-1), 74.7 (Glc-C-2), 76.9 (Glc-C-3), 70.5 (Glc-C-4), 76.3 (Glc-C-5), 67.4 (Glc-C-6), 101.3 (Rha-C-1), 70.5 (Rha-C-2), 70.9 (Rha-C-3), 72.4 (Rha-C-4), 68.7 (Rha-C-5), 18.2 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为山柰酚-3-*O*-α-*L*-鼠李糖苷-(1→6)-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, FeCl<sub>3</sub> 反应显蓝绿色。[α]<sub>D</sub><sup>26</sup> -28.9 (*c* 0.23, MeOH); UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> (nm): 360, 257, 211.5; ESI-MS *m/z*: 595.1 [M-H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.53 (1H, dd, *J* = 8.5, 1.5 Hz, H-6'), 7.44 (1H, s, H-2'), 6.72 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.29 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-8), 6.07 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-6), 5.59 (1H, d, *J* = 6.5 Hz, Glc-H-1), 4.46 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, Xyl-H-1); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 155.9 (C-2), 133.5 (C-3), 177.9 (C-4), 161.7 (C-5), 99.1 (C-6), 164.6 (C-7), 93.9 (C-8), 156.7 (C-9), 104.4 (C-10), 121.7 (C-1'), 116.5 (C-2'), 145.4 (C-3'), 149.0 (C-4'), 115.7 (C-5'), 122.4 (C-6'), 98.4 (Glc-C-1), 82.3 (Glc-C-2), 78.1 (Glc-C-3), 77.3 (Glc-C-4), 69.9 (Glc-C-5), 61.1 (Glc-C-6), 105.0 (Xyl-C-1), 74.4 (Xyl-C-2), 76.6 (Xyl-C-3), 70.1 (Xyl-C-4), 66.1 (Xyl-C-5)。HMBC 谱显示 Glc-H-1 与苷元 C-3 相关, Xyl-H-1 与 Glc-C-2 相关, 从而确定糖的连接方式为 Xyl-(1→2)-Glc。结合 HMBC 与文献报道<sup>[15]</sup>, 鉴定化合物 **8** 为槲皮素-3-*O*-β-*D*-木糖苷-(1→2)-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, FeCl<sub>3</sub> 反应显蓝绿色。[α]<sub>D</sub><sup>26</sup> -50.5 (*c* 0.22, MeOH), UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> (nm): 348, 266.5, 223.5; ESI-MS *m/z*: 725.2 [M-H]<sup>-</sup>, 推测其分子式为 C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub>。

色谱条件: Zonran KP-C<sub>18</sub> 色谱柱 (150 mm × 4.6 mm, 淮安中冉科技有限公司), 流动相 0.1 mol/L 磷酸盐 (pH 6.7) 缓冲液-乙腈 (83 : 17), 柱温 30 °C, 检测波长 245 nm, 体积流量 1.0 mL/min, 进样体积 20 μL。

取 15 mg 样品与 3 mL 6 mol/L HCl, 3 mL 无水乙醇溶于圆底烧瓶中, 110 °C 加热回流 3 h, 使苷键断裂, 减压蒸馏所得样品以 200 μL H<sub>2</sub>O 溶解后取 100 μL 上清液, 进行 PMP 衍生<sup>[16-17]</sup>, 经色谱柱与对照品对照可知糖基组成为: 鼠李糖、葡萄糖、木糖, 单糖物质的量之比为 1 : 1 : 1。

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.02 (1H, dd, *J* = 8.5, 1.5 Hz, H-6', 2'), 6.88 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6), 5.56 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, Glc-H-1), 4.58 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, Xyl-H-1), 4.33 (1H, s, Rha-H-1), 3.72 (1H, dd, *J* = 6.0, 11.0 Hz, Glc-H-6), 3.62 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, Xyl-H-5), 3.02 (1H, dd, *J* = 1.3, 11.0 Hz, Glc-H-6), 0.92 (1H, d, *J* = 6.5 Hz, Rha-H-6); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 156.3 (C-2), 133.3 (C-3), 177.8 (C-4), 161.7 (C-5), 99.1 (C-6), 164.5 (C-7), 94.1 (C-8), 156.8 (C-9), 104.3 (C-10), 121.4 (C-1'), 131.4 (C-2'), 115.6 (C-3'), 160.3 (C-4'), 115.6 (C-5'), 131.4 (C-6'), 98.7 (Glc-C-1), 82.0 (Glc-C-2), 77.2 (Glc-C-3), 71.1 (Glc-C-4), 76.5 (Glc-C-5), 66.1 (Glc-C-6), 100.9 (Rha-C-1), 69.9 (Rha-C-2), 70.7 (Rha-C-3), 72.3 (Rha-C-4), 68.6 (Rha-C-5), 18.0 (Rha-C-6), 104.8 (Xyl-C-1), 74.2 (Xyl-C-2), 76.2 (Xyl-C-3), 70.0 (Xyl-C-4), 66.6 (Xyl-C-5)。HMBC 和 HSQC 谱显示 Glc-H-1 与苷元 C-3 相关, Rha-H-1 与 Glc-C-2 相关, Glc-H-6 与 Xyl-C-1 相关, 由此得出糖的连接方式为 3-*O*-(2-*O*-α-*L*-Rha-6-*O*-β-*D*-Xyl)-β-*D*-Glc, 对照文献数据<sup>[18]</sup>, 鉴定化合物 **9** 为山柰酚-3-*O*-(2-*O*-α-*L*-鼠李糖基-6-*O*-β-*D*-木糖基)-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色针状结晶 (氯仿), mp 140~142 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR 数据与文献报道的 β-谷甾醇数据一致<sup>[19]</sup>, 在不同的展开体系下与 β-谷甾醇对照品共薄层, 其 R<sub>f</sub> 值相同, 与 β-谷甾醇对照品混合测定熔点不下降, 故鉴定化合物 **10** 为 β-谷甾醇。

化合物 **11**: mp 269~271 °C。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.64 (1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-5), 0.71 (3H, s, H-24), 0.81 (3H, s, H-25), 0.85 (3H, s, H-30), 0.90 (1H, s, H-1), 0.93 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-23), 1.08 (1H, m, H-15ax), 2.17 (1H, brdd, *J* = 14.5, 5.5 Hz, H-15eq), 1.10 (3H, s, H-27), 1.11 (1H, s, H-9), 1.13 (1H, s, H-7), 1.23 (3H, s, H-26), 1.83 (2H, td, *J* = 13.5, 5.0 Hz, H-21), 1.91 (1H, m, H-12), 2.21 (1H, dd,

*J* = 15.0, 2.0 Hz, H-19), 3.15 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-28), 3.19 (1H, dd, *J* = 12.0, 5.0 Hz, H-3), 3.45 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-28), 3.93 (1H, d, *J* = 5.0 Hz, H-16); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 39.9 (C-1), 28.8 (C-2), 78.1 (C-3), 39.1 (C-4), 55.8 (C-5), 16.4 (C-6), 37.4 (C-7), 42.6 (C-8), 50.7 (C-9), 37.4 (C-10), 18.7 (C-11), 34.6 (C-12), 86.5 (C-13), 44.7 (C-14), 37.0 (C-15), 78.0 (C-16), 44.7 (C-17), 51.6 (C-18), 39.1 (C-19), 33.9 (C-20), 36.9 (C-21), 31.9 (C-22), 28.7 (C-23), 15.6 (C-24), 16.6 (C-25), 18.3 (C-26), 19.6 (C-27), 78.0 (C-28), 33.0 (C-29), 24.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为原报春花素 A。

化合物 **12**: 白色粉末, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 显紫红色, 紫外灯 (254 nm) 下无荧光, mp 291~294 °C。在不同的展开体系下与 β-胡萝卜苷对照品共薄层, 其 R<sub>f</sub> 值相同, 样品与 β-胡萝卜苷对照品混合测定熔点不下降, 故鉴定化合物 **12** 为 β-胡萝卜苷。

致谢: 在中国海洋大学药学院于广利教授帮助下测试鉴定了单糖组成。

#### 参考文献

- [1] 陈封怀, 胡启明. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [2] 张水国, 何顺志. 贵州珍珠菜属药用植物的种类与分布 [J]. 世界科学技术—中药现代化, 2005, 7(5): 59-67.
- [3] 刘广军, 刘建勇. 腺药珍珠菜挥发性成分分析 [J]. 济宁学院学报, 2010, 31(3): 21-24.
- [4] Halabalaki M, Urbain A, Paschali A, et al. Quercetin and kaempferol 3-*O*-[α-*L*-rhamnopyranosyl-(1-2)-α-*L*-arabinopyranoside]-7-*O*-α-*L*-rhamnopyranosides from *Anthyllis hermanniae*: structure determination and conformational studies [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(9): 1939-1945.
- [5] 陈超, 胡钰, 孙家祥, 等. 野核桃叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(11): 2177-2180.
- [6] 王晓阳, 刘丽萍, 康廷国, 等. 绿玉树的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2398-2401.
- [7] Tian L W, Pei Y, Zhang Y J, et al. 7-*O*-Methylkaempferol and quercetin glycosides from the whole plant of *Nerwillia fordii* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(6): 1057-1060.
- [8] Harborne J B. *The Flavonoid Advances in Rresearch since 1980* [M]. New York: Chapman and Hall, 1982.
- [9] 任风芝, 郗建坤, 屈会化, 等. 珍珠菜脂溶性部位的化学成分研究 [J]. 解放军药学学报, 2001, 17(4): 178-180.
- [10] Prinza S, Ringla A, Huefnerb A, et al. 4'''-Acetylvitexin-

- 2"-*O*-rhamnoside, isoorientin, orientin, and 8-methoxykaempferol-3-*O*-glucoside as markers for the differentiation of *Crataegus monogyna* and *Crataegus pentagyna* from *Crataegus laevigata* (Rosaceae) [J]. *Chem Biodivers*, 2007, 4(12): 2920-2931.
- [11] 王光荣, 周正华, 杜安全, 等. 黄蜀葵花黄酮成分的研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(2): 91-93.
- [12] 易醒, 石建功, 周光雄, 等. 青钱柳化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2002, 27(1): 43-45.
- [13] Kazuma K, Noda N, Suzuki M. Malonylated flavonol glycosides from the petals of *Clitoria ternatea* [J]. *Phytochemistry*, 2003(62): 229-237.
- [14] Sang S M, Lapsley K, Jeong W S, *et al.* Antioxidative phenolic compounds isolated from almond skins (*Prunus amygdalus* Batsch) [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(8): 2459-2463.
- [15] Webby R F. A flavonol triglycoside from *Avtinidia arguta* var. *giraldii* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(7): 2443-2444.
- [16] 付海宁, 赵峡, 于广利, 等. 盐藻多糖单糖组成分析的四色谱方法比较 [J]. 中国海洋药物杂志, 2008, 27(4): 30-34.
- [17] 王培培, 于广利, 赵峡, 等. 海茸多糖的分离纯化与结构表征 [J]. 中国海洋药物杂志, 2010, 29(5): 1-5.
- [18] Fico G, Rodondi G, Flamini G, *et al.* Comparative phytochemical and morphological analyses of three Italian *Primula* species [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(12): 1683-1691.
- [19] 李泓波, 胡军, 陈剑超, 等. 江西青牛胆的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(2): 125-127.
- [20] 张道敬, 张偲, 吴军, 等. 桐花树五环三萜化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(3): 306-308.