

• 化学成分 •

福寿草的化学成分研究

尹蕾, 张 宽, 田海妍, 江仁望*

暨南大学中药及天然药物研究所, 中药药效物质基础及创新药物研究广东省高校重点实验室, 广东 广州 510632

摘要: 目的 研究福寿草 *Adonis amurensis* 带根全草的化学成分。方法 运用硅胶、凝胶、小孔树脂及 PR-HPLC 等多种色谱技术对福寿草带根全草的化学成分进行分离纯化, 并根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从福寿草带根全草 95%乙醇提取物的醋酸乙酯和正丁醇萃取部位分离鉴定了 15 个化合物, 其中强心苷类化合物 7 个, 分别为毒毛旋花子苷元 (1)、铃兰毒苷 (2)、铃兰毒原苷 (3)、索马林 (4)、洋地黄毒苷元 (5)、罗布麻苷 (6)、叶含杠柳鼠李糖苷 (7); 黄酮类化合物 5 个, 分别为木犀草素 (8)、芹菜素 (9)、芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸 (10)、荭草苷 (11)、异槲皮苷 (12); 木脂素类化合物 3 个, 分别为松脂素 (13)、松脂素-8-*O*- β -D-葡萄糖苷 (14)、9'-脱羧迷迭香酸-4'-*O*-(1 $\rightarrow$ 4)-半乳糖鼠李糖苷 (15)。结论 化合物 10、13~15 是首次从该属植物中分离得到, 化合物 3、10、13~15 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 福寿草; 铃兰毒原苷; 叶含杠柳鼠李糖苷; 芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸; 松脂素; 松脂素-8-*O*- β -D-葡萄糖苷
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)23-3361-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.23.001

Chemical constituents from *Adonis amurensis*

YIN Lei, ZHANG Yuan, TIAN Hai-yan, JIANG Ren-wang

Guangdong Province Key Laboratory of Pharmacodynamic Constituents of Traditional Chinese Medicine and New Drugs Research, Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from herb with the roots of *Adonis amurensis*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column, Sephadex LH-20, MCI, and reverse phase HPLC chromatographies, and the structures of the isolated compounds were elucidated by spectral analysis and physicochemical properties. **Results** Fifteen compounds were isolated from EtOAc and *n*-butanol fraction of the 95% ethanol extract in the herb with the roots of *A. amurensis*, including seven cardenolides, i.e. strophanthidin (1), convallatoxin (2), convallioside (3), somalin (4), digitoxigenin (5), cymarins (6), and periplorhamnoside (7); five flavonoids, i.e. luteolin (8), apigenin (9), apigenin-7-*O*- β -D-glucuronide (10), orientin (11), and isoquercitrin (12); and three lignans, i.e. pinosresinol (13), pinosresinol-8-*O*- β -D-glucopyranoside (14), and 9'-decarboxy rosmarinic acid-4'-*O*-(1 $\rightarrow$ 4)-galactosyl rhamnoside (15). **Conclusion** Compounds 10 and 13—15 are firstly isolated from the plants of *Adonis* L. and compounds 3, 10, and 13—15 are isolated from *A. amurensis* for the first time.

Key words: *Adonis amurensis* Regel et Radde; convallioside; periplorhamnoside; apigenin-7-*O*- β -D-glucuronide; pinosresinol; pinosresinol-8-*O*- β -D-glucopyranoside

福寿草为毛茛科侧金盏花属植物侧金盏花 *Adonis amurensis* Regel et Radde 的带根全草。主要分布在朝鲜、俄罗斯远东地区和库页岛, 在我国主要分布在东北林区^[1]。其具有强心、利尿、镇静及减慢心率的功能, 能降低神经系统的兴奋性和脊髓反射机能亢进, 用于急性病和心房纤维性颤动^[2]。

强心苷类药物通过抑制心肌细胞膜 Na^+ , K^+ -ATP 酶, 从而发挥正性肌力作用, 主要用于充血性心力衰竭、房颤及心律不齐, 但是, 其在临床上使用的最大问题是安全范围小, 有效剂量与中毒剂量接近, 易引起中毒反应^[3]。据报道福寿草中含有丰富的强心苷类化合物^[4], 具有洋地黄样的强心作

收稿日期: 2014-08-29

基金项目: 广东省自然科学基金团队项目 (8351063201000003)

作者简介: 尹蕾 (1990—), 女, 湖南常德人, 硕士在读, 从事中药及天然药物活性成分研究。

*通信作者 江仁望, 男, 博士, 教授, 博士生导师。Tel: (020)85221016 E-mail: rwjiang2008@126.com

用,并且蓄积性相对较小^[2],有一定的应用前景。为了寻找高效低毒的强心苷类药物,更好地开发利用福寿草资源,本课题组对福寿草干燥全草进行了系统的化学成分研究,从其乙醇提取物的醋酸乙酯和正丁醇部位分离得到15个化合物,分别鉴定为毒毛旋花子苷元(strophanthidin, **1**)、铃兰毒苷(convallatoxin, **2**)、铃兰毒原苷(convallaside, **3**)、索马林(somalin, **4**)、洋地黄毒苷元(digitoxigenin, **5**)、罗布麻苷(cymaritin, **6**)、叶含杠柳鼠李糖苷(periplorhamnoside, **7**)、木犀草(luteolin, **8**)、芹菜素(apigenin, **9**)、芹菜素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸(apigenin-7-*O*- β -*D*-glucuronide, **10**)、荜草苷(orientin, **11**)、异槲皮苷(isoquercitrin, **12**)、松脂素(pinoresinol, **13**)、松脂素-8-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(pinoresinol-8-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **14**)、9'-脱羧迷迭香酸-4'-*O*-(1 $\rightarrow$ 4)-半乳糖鼠李糖苷[9'-decarboxy rosmarinic acid-4'-*O*-(1 $\rightarrow$ 4)-galactosyl rhamnoside, **15**]。其中化合物**10**、**13**~**15**为首次从该属植物中分离得到,化合物**3**、**10**、**13**~**15**为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-300/400型超导核磁共振仪; Finnigan Advantage Max质谱仪; Jasco V-550型紫外/可见光谱仪; 伍丰制备型高效液相色谱仪。柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂); 十八烷基硅烷键合硅胶(ODS)柱色谱材料(10~40 μ m, Merck公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia公司); 所用试剂均为分析纯或化学纯。

福寿草药材于2013年10月由长春中医药大学附属医院提供,经暨南大学周光雄教授鉴定为毛茛科侧金盏花属植物侧金盏花 *Adonis amurensis* Regel et Radde 的带根全草。

2 提取与分离

取福寿草药材5 kg,粉碎后用体积分数95%的乙醇热回流提取4次,每次1 h,减压浓缩后得到总浸膏(300 g),水混悬,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。减压回收溶剂,得到石油醚部位(10 g)、醋酸乙酯部位(60 g)和正丁醇部位(50 g)。将正丁醇部位过大孔树脂,依次用纯水及30%、60%和90%乙醇梯度洗脱,将30%乙醇部位进一步分离,过ODS反相柱,用水-甲醇(100:0 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗脱,得到11个馏份A₁~A₁₁,馏份A₁重结晶,得到化合物**1**(31 mg)。馏份A₂过MCI柱、Sephadex

LH-20得到化合物**4**(16 mg)、**5**(20 mg);馏份A₇过MCI、Sephadex LH-20,再经制备HPLC分离得到化合物**10**(12 mg)、**15**(19 mg)、**12**(5.9 mg)、**14**(6.3 mg)。

将醋酸乙酯部位进行硅胶柱色谱,依次用环己烷-醋酸乙酯(100:0 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗脱,共得到12个馏份B₁~B₁₂,馏份B₅再次硅胶柱色谱,过Sephadex LH-20分离得化合物**8**(8.0 mg)、**2**(6.3 mg),制备HPLC分离得化合物**3**(4.5 mg)、**13**(11 mg),馏份B₆过ODS反相柱,得到化合物**9**(8.9 mg),过Sephadex LH-20分离得化合物**11**(7.2 mg),制备HPLC分离得化合物**6**(6.3 mg)、**7**(5.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:白色粉末(甲醇),ESI-MS m/z : 427.4 $[M+Na]^+$, 831.3 $[2M+Na]^+$,确定其相对分子质量为404。¹H-NMR(300 MHz, C₅D₅N) δ : 10.48(1H, s, H-19), 6.15(1H, s, H-22), 5.28(1H, dd, J = 18.2, 1.8 Hz, H-21a), 5.02(1H, dd, J = 18.4, 1.8 Hz, H-21b), 4.45(1H, brs, H-3), 1.04(3H, s, H-18); ¹³C-NMR(75 MHz, C₅D₅N) δ : 18.0(C-1), 27.0(C-2), 66.6(C-3), 38.2(C-4), 74.4(C-5), 37.1(C-6), 24.6(C-7), 41.7(C-8), 39.4(C-9), 55.4(C-10), 22.5(C-11), 39.3(C-12), 49.7(C-13), 84.2(C-14), 32.0(C-15), 27.3(C-16), 50.9(C-17), 15.8(C-18), 208.8(C-19), 174.3(C-20), 73.5(C-21), 117.6(C-22), 175.6(C-23)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[5],故鉴定化合物**1**为毒毛旋花子苷元。

化合物**2**:无色针晶(甲醇),ESI-MS m/z : 551.2 $[M+H]^+$, 1011.8 $[2M+H]^+$ 。¹H-NMR(300 MHz, CD₃OD) δ : 10.07(1H, s, H-19), 5.90(1H, s, H-22), 4.90(1H, dd, J = 18.1, 1.7 Hz, H-21a), 4.85(1H, dd, J = 18.1, 1.7 Hz, H-21b), 4.14(1H, brs, H-3), 2.84(1H, t, J = 7.3 Hz, H-17), 0.88(3H, s, H-18), 4.97(1H, brs, H-1'), 3.62(1H, dd, J = 3.2, 1.3 Hz, H-2'), 3.40(1H, dd, J = 9.3, 3.2 Hz, H-3'), 3.60(1H, dd, J = 9.3, 9.3 Hz, H-4'), 3.76(1H, m, H-5'), 1.26(3H, d, J = 6.2 Hz, H-6'); ¹³C-NMR(75 MHz, CD₃OD) δ : 18.5(C-1), 25.3(C-2), 72.2(C-3), 35.2(C-4), 73.7(C-5), 36.7(C-6), 24.6(C-7), 41.7(C-8), 39.2(C-9), 55.0(C-10), 22.4(C-11), 39.3(C-12), 49.6(C-13), 84.2(C-14), 31.9(C-15), 27.0(C-16), 50.8(C-17), 15.8(C-18), 208.2(C-19), 175.5(C-20), 73.8(C-21), 117.6(C-22), 174.3(C-23), 100.4(C-1'), 72.6(C-2'), 72.8

(C-3'), 73.5 (C-4'), 70.5 (C-5'), 17.8 (C-6')。通过将糖基上 ^1H -和 ^{13}C -NMR 数据与文献报道的不同构型的鼠李糖的相应数据进行比较分析, 确定化合物 **2** 的糖基为 α -L-鼠李糖^[6]。并且, 以上波谱数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为铃兰毒苷。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 735.4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1 447.1 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 10.48 (1H, s, H-19), 5.90 (1H, s, H-22), 5.28 (1H, dd, $J = 18.2, 1.8$ Hz, H-21a), 5.02 (1H, dd, $J = 18.2, 1.8$ Hz, H-21b), 4.45 (1H, brs, H-3), 2.80 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-17), 1.04 (3H, s, H-18), 4.84 (1H, brs, H-1'), 4.59 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 鼠李糖 C-4 有明显的苷化位移 δ 82.9 (C-4'), 且在 HMBC 谱中可看到葡萄糖糖端基质子 δ 4.59 (H-1'') 与 δ 82.9 (C-4') 相关, 故鉴定糖的连接方式为 β -D-葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 4)- α -L-鼠李糖; ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 25.2 (C-1), 27.9 (C-2), 75.0 (C-3), 36.2 (C-4), 75.2 (C-5), 40.4 (C-6), 23.3 (C-7), 42.6 (C-8), 40.2 (C-9), 56.1 (C-10), 19.0 (C-11), 37.2 (C-12), 50.7 (C-13), 85.9 (C-14), 32.4 (C-15), 25.9 (C-16), 51.7 (C-17), 16.2 (C-18), 209.7 (C-19), 178.2 (C-20), 75.3 (C-21), 117.9 (C-22), 177.2 (C-23), 100.8 (C-1'), 72.3 (C-2'), 72.4 (C-3'), 82.9 (C-4'), 69.3 (C-5'), 18.1 (C-6'), 105.6 (C-1''), 76.0 (C-2''), 78.1 (C-3''), 71.4 (C-4''), 78.0 (C-5''), 62.7 (C-6'')。经与文献报道的数据比较^[8-9], 鉴定化合物 **3** 为铃兰毒原苷。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 519.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1 059.1 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 5.91 (1H, s, H-22), 5.05 (1H, dd, $J = 18.2, 1.7$ Hz, H-21a), 4.96 (1H, dd, $J = 18.2, 1.7$ Hz, H-21b), 4.01 (1H, brs, H-3), 2.84 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-17), 0.96 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, s, H-18), 4.81 (1H, dd, $J = 9.8, 2.1$ Hz, H-1'), 3.62 (1H, dd, $J = 6.0, 3.4$ Hz, H-3'), 3.19 (1H, dd, $J = 9.4, 3.4$ Hz, H-4'), 3.72 (1H, dd, $J = 9.4, 6.0$ Hz, H-5'), 1.27 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'), 3.43 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 27.5 (C-1), 27.9 (C-2), 74.9 (C-3), 36.0 (C-4), 36.9 (C-5), 33.4 (C-6), 22.6 (C-7), 42.7 (C-8), 38.0 (C-9), 42.7 (C-10), 22.4 (C-11), 41.0 (C-12), 51.1 (C-13), 86.5 (C-14), 31.2 (C-15), 28.1 (C-16), 52.1 (C-17), 16.4 (C-18), 18.6 (C-19), 178.5 (C-20), 75.4 (C-21), 117.8 (C-22), 177.3 (C-23), 97.3 (C-1'), 31.4 (C-2'), 79.3 (C-3'), 74.6 (C-4'), 71.4

(C-5'), 24.3 (C-6'), 58.2 ($-\text{OCH}_3$)。此外, 在 ROESY 谱中可以看到糖上甲氧基 δ 3.43 ($-\text{OCH}_3$) 与糖端基质子 δ 4.81 (H-1') 有相关, 且 δ 3.19 (H-4') 与 δ 1.27 ($-\text{CH}_3$) 有相关, 进一步确证了化合物 **4** 的糖基部分为 β -D-加拿大麻糖。以上波谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为索马林。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 375.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 397.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 5.90 (1H, s, H-22), 4.90 (1H, dd, $J = 18.2, 1.7$ Hz, H-21a), 4.85 (1H, dd, $J = 18.2, 1.7$ Hz, H-21b), 4.06 (1H, brs, H-3), 2.84 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-17), 0.97 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 30.8 (C-1), 33.4 (C-2), 67.6 (C-3), 27.9 (C-4), 36.7 (C-5), 22.5 (C-6), 22.3 (C-7), 42.7 (C-8), 37.5 (C-9), 36.5 (C-10), 28.5 (C-11), 41.0 (C-12), 50.0 (C-13), 86.7 (C-14), 34.2 (C-15), 28.1 (C-16), 52.1 (C-17), 15.8 (C-18), 24.3 (C-19), 177.4 (C-20), 75.4 (C-21), 117.9 (C-22), 178.6 (C-23)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为洋地黄毒苷元。

化合物 **6**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 549.4 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 571.3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 10.04 (1H, s, H-19), 5.83 (1H, s, H-22), 4.93 (1H, dd, $J = 18.3, 1.7$ Hz, H-21a), 4.99 (1H, dd, $J = 18.3, 1.7$ Hz, H-21b), 4.11 (1H, brs, H-3), 2.83 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-17), 0.83 (3H, s, H-18), 3.42 (1H, t, $J = 5.7$ Hz, H-1'), 3.60 (1H, m, H-2'), 3.42 (1H, dd, $J = 9.3, 3.2$ Hz, H-3'), 3.26 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-4'), 3.10 (1H, m, H-5'), 1.15 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'), 3.04 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 18.6 (C-1), 25.7 (C-2), 73.7 (C-3), 35.6 (C-4), 74.3 (C-5), 37.0 (C-6), 24.9 (C-7), 42.3 (C-8), 39.8 (C-9), 55.6 (C-10), 22.9 (C-11), 40.0 (C-12), 50.1 (C-13), 85.2 (C-14), 32.5 (C-15), 27.5 (C-16), 51.3 (C-17), 16.0 (C-18), 208.5 (C-19), 174.3 (C-20), 73.8 (C-21), 117.8 (C-22), 176.1 (C-23), 96.5 (C-1'), 40.1 (C-2'), 75.7 (C-3'), 78.6 (C-4'), 71.3 (C-5'), 18.8 (C-6'), 58.0 ($-\text{OCH}_3$)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为罗布麻苷。

化合物 **7**: 无色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 537.4 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 559.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 5.90 (1H, s, H-22), 5.04 (1H, dd, $J = 18.6, 1.6$ Hz, H-21a), 4.92 (1H, dd, $J = 18.6, 1.6$ Hz,

H-21b), 4.15 (1H, brs, H-3), 2.84 (1H, t, $J = 8.9$ Hz, H-17), 0.96 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, s, H-18), 3.78 (1H, brs, H-1'), 3.38 (1H, m, H-2'), 3.38 (1H, m, H-3'), 3.62 (1H, m, H-4'), 3.62 (1H, m, H-5'), 1.26 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) δ : 26.7 (C-1), 28.0 (C-2), 67.7 (C-3), 35.6 (C-4), 75.7 (C-5), 35.4 (C-6), 24.8 (C-7), 42.6 (C-8), 40.6 (C-9), 41.8 (C-10), 22.7 (C-11), 40.9 (C-12), 50.9 (C-13), 86.3 (C-14), 33.3 (C-15), 26.8 (C-16), 52.2 (C-17), 16.3 (C-18), 17.2 (C-19), 177.2 (C-20), 75.5 (C-21), 117.8 (C-22), 178.2 (C-23), 100.8 (C-1'), 72.6 (C-2'), 73.8 (C-3'), 76.1 (C-4'), 72.5 (C-5'), 17.9 (C-6')。经与文献报道的数据比较^[13], 故鉴定化合物 **7** 为叶含杠柳鼠李糖苷。

化合物 **8**: 浅黄色无定形粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 285.3 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.03 (1H, s, 5-OH), 7.50 (1H, dd, $J = 2.0, 8.2$ Hz, H-6'), 7.46 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.00 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.59 (1H, s, H-3), 6.52 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.25 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 163.6 (C-2), 104.4 (C-3), 183.3 (C-4), 165.1 (C-5), 100.1 (C-6), 165.5 (C-7), 95.0 (C-8), 158.9 (C-9), 105.5 (C-10), 123.8 (C-1'), 114.3 (C-2'), 146.8 (C-3'), 150.3 (C-4'), 116.9 (C-5'), 120.4 (C-6')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为木犀草素。

化合物 **9**: 浅黄色无定形粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 269.5 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 539.0 $[2\text{M}-\text{H}]^-$, 确定其相对分子质量为 270。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.84 (1H, s, 7-OH), 10.37 (1H, s, -OH), 7.95 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.2 (C-2), 102.9 (C-3), 181.8 (C-4), 161.5 (C-5), 98.9 (C-6), 163.8 (C-7), 94.0 (C-8), 157.3 (C-9), 103.7 (C-10), 121.2 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 161.2 (C-4')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为芹菜素。

化合物 **10**: 黄色无定形粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 445.5 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 891.8 $[2\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.91 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, s,

H-3), 6.82 (1H, s, H-8), 6.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.17 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1'), 3.25~3.36 (4H, m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3COCD_3) δ : 164.7 (C-2), 104.0 (C-3), 182.4 (C-4), 162.0 (C-5), 99.9 (C-6), 163.2 (C-7), 95.0 (C-8), 157.4 (C-9), 105.8 (C-10), 121.2 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 161.5 (C-4'), 99.8 (C-1''), 73.3 (C-2''), 75.0 (C-3''), 72.1 (C-4''), 76.6 (C-5''), 171.8 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷。

化合物 **11**: 黄色无定形粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 447.1 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 895.2 $[2\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.13 (1H, s, 5-OH), 7.49 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 7.45 (1H, brs, H-2'), 6.85 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.61 (1H, s, H-3), 6.24 (1H, s, H-6), 4.64 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-1''), 3.10~3.80 (6H, m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.1 (C-2), 102.5 (C-3), 182.1 (C-4), 160.4 (C-5), 98.2 (C-6), 162.6 (C-7), 104.6 (C-8), 156.0 (C-9), 104.1 (C-10), 122.1 (C-1'), 114.1 (C-2'), 145.9 (C-3'), 149.7 (C-4'), 115.7 (C-5'), 119.4 (C-6'), 73.5 (C-1''), 70.8 (C-2''), 78.9 (C-3''), 70.8 (C-4''), 82.0 (C-5''), 61.7 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为荭草苷。

化合物 **12**: 黄绿色结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 463.4 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 927.2 $[2\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.86 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.61 (1H, dd, $J = 8.5, 2.1$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.20 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.64 (2H, m, H-6''), 3.58~3.34 (4H, m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 156.6 (C-2), 133.9 (C-3), 177.9 (C-4), 161.8 (C-5), 99.1 (C-6), 164.6 (C-7), 93.9 (C-8), 156.6 (C-9), 104.3 (C-10), 121.5 (C-1'), 115.6 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.9 (C-4'), 116.4 (C-5'), 122.5 (C-6'), 102.2 (C-1''), 71.6 (C-2''), 73.6 (C-3''), 68.4 (C-4''), 76.3 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为异槲皮苷。

化合物 **13**: 无色油状物 (甲醇), ESI-MS m/z : 359.6 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 381.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.94 (2H, brs, H-2, 2'), 6.80 (2H, dd, $J = 1.2, 8.3$ Hz, H-6, 6'), 6.77 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5,

5'), 4.70 (2H, d, $J = 4.1$ Hz, H-7, 7'), 4.22 (2H, m, H-9, 9'), 3.84 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.12 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 133.8 (C-1, 1'), 111.0 (C-2, 2'), 147.9 (C-3, 3'), 147.3 (C-4, 4'), 116.1 (C-5, 5'), 120.1 (C-6, 6'), 87.5 (C-7, 7'), 55.3 (C-8, 8'), 72.6 (C-9, 9'), 56.4 (3, 3'-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为松脂素。

化合物 **14**: 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 535.7 [M-H]⁻, 1071.9 [2M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.13 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 6.85 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.91 (1H, dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, H-6), 4.41 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, H-9a), 3.95 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, H-9b), 7.06 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2'), 6.74 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.88 (1H, dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, H-6'), 3.41 (1H, m, H-8'), 3.91 (3H, s, 3-OCH₃), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃), 4.35 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-1''), 3.04 (1H, m, H-2''), 2.90 (1H, m, H-3''), 3.17 (1H, m, H-4''), 3.15 (1H, m, H-5''), 3.68 (1H, m, H-6a''), 3.54 (1H, m, H-6b''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 131.7 (C-1), 112.6 (C-2), 146.1 (C-3), 147.9 (C-4), 114.9 (C-5), 121.0 (C-6), 88.6 (C-7), 97.8 (C-8), 71.8 (C-9), 55.1 (3-OCH₃), 127.1 (C-1'), 109.2 (C-2'), 145.9 (C-3'), 147.0 (C-4'), 113.8 (C-5'), 118.5 (C-6'), 85.4 (C-7'), 58.9 (C-8'), 70.8 (C-9'), 55.1 (3'-OCH₃), 98.6 (C-1''), 73.4 (C-2''), 76.6 (C-3''), 69.7 (C-4''), 76.9 (C-5''), 61.0 (C-6'')。通过 HMBC 可观察到 δ 4.52 (H-1'') 处有 δ 97.8 (C-8) 相关, 可推断葡萄糖连接在 C-8 上。以上波谱数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为松脂素-8-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **15**: 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 647.5 [M+Na]⁺, 1271.1 [2M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.01 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-2), 6.73 (1H, brs, H-5), 6.73 (1H, brs, H-6), 7.51 (1H, brs, H-7), 6.20 (1H, brs, H-8), 6.60 (1H, s, H-2'), 7.51 (1H, brs, H-5'), 6.20 (1H, brs, H-6'), 2.68 (2H, brs, H-7'), 4.99 (1H, brs, H-1''), 4.77 (1H, brs, H-1'''), 0.95 (3H, d, $J = 2.9$ Hz, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 126.6 (C-1), 113.6 (C-2), 143.8 (C-3), 144.3 (C-4), 116.1 (C-5), 122.9 (C-6), 147.4 (C-7), 115.1 (C-8), 168.1 (C-9), 131.3 (C-1'), 116.7 (C-2'), 143.8 (C-3'), 142.2 (C-4'), 116.1 (C-5'), 121.1 (C-6'), 34.4 (C-7'), 60.0 (C-8'), 102.0 (C-1''), 71.7 (C-2''), 73.8 (C-3''), 68.6 (C-4''), 73.5 (C-5''), 17.1 (-CH₃), 101.5 (C-1'''), 70.2

(C-2'''), 69.8 (C-3'''), 80.7 (C-4'''), 69.3 (C-5'''), 71.1 (C-6''')。通过 HMBC 可观察到 δ 4.77 (H-1''') 处与 δ 68.6 (C-4'') 相关, 可推断半乳糖与鼠李糖的连接方式是 1''' $\rightarrow$ 4''。以上波谱数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为 9'-脱羧迷迭香酸-4'-*O*-(1 $\rightarrow$ 4)-半乳糖鼠李糖苷。

4 结果与讨论

对侧金盏花属福寿草进行了化学成分研究, 从其乙醇提取物的醋酸乙酯和正丁醇萃取部位中分离得到了 15 个化合物, 其中化合物 **1**~**7** 为强心苷类, 化合物 **8**~**12** 为黄酮类, 化合物 **13**~**15** 为木脂素类。因此, 本研究丰富了侧金盏花属的化学成分内涵。据文献报道, 侧金盏花属的主要化学成分为强心苷类、黄酮类^[22], 本研究结果与该属的主要成分一致。此外, 与侧金盏花属位于同一族的美花草 *Callianthemum* C. A. Mey. 的主要成分为黄酮类化合物^[23-24], 表明此二属的化学成分差异较大, 这与 DNA 亲缘关系分析的结果一致^[25], 故侧金盏花属与美花草属是否应放在一族, 还有待进一步研究。

参考文献

- [1] 王守军, 郑学良, 郑维春. 侧金盏花研究 [J]. 中国林副特产, 2002, 62(3): 50.
- [2] 郭澄泓, 张既宣, 孙祺薰, 等. 福寿草的药理学研究 [J]. 药学学报, 1962, 9(3): 135-144.
- [3] 郑虎. 药物化学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- [4] 吉林大学基础医学部. 福寿草强心药物的研究 [J]. 吉林医科大学学报, 1975, 1(2): 18-29.
- [5] 董文化, 梅文莉, 曾艳波, 等. 见血封喉种子强心苷类化合物及其细胞毒活性 [J]. 热带亚热带植物学报, 2011, 19(2): 171-176.
- [6] 裴月湖, 华会明, 李占林, 等. 核磁共振法在苷键构型确定中的应用 [J]. 药学学报, 2011, 46(2): 127-131.
- [7] 阙东枚, 梅文莉, 干玉娟, 等. 见血封喉乳汁中具有细胞毒活性的强心苷 [J]. 热带亚热带植物学报, 2010, 18(4): 440-444.
- [8] Shi L S, Liao Y R, Su M J, et al. Cardiac glycosides from *Antiaris toxicaria* with potent cardiotonic activity [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(7): 1214-1222.
- [9] Muehlrad P, Weiss E, Reichstein T. Die cardenolide der samen von *antiaris toxicaria* lesch [J]. *Justus Liebigs Ann Chem*, 1965, 685: 253-261.
- [10] Ueda J Y, Tezuka Y, Banskota A H, et al. Constituents of the Vietnamese medicinal plant *Streptocaulon juvenas* and their antiproliferative activity against the human HT-1080 fibrosarcoma cell line [J]. *J Nat Prod*, 2003,

- 66(11): 1427-1433.
- [11] Stork G, West F, Lee H Y, *et al.* The total synthesis of a natural cardenolide: (+)-Digitoxigenin [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(43): 10660-10661.
- [12] Chang H S, Chiang M Y, Hsu H Y, *et al.* Cytotoxic cardenolide glycosides from the root of *Reevesia formosana* [J]. *Phytochemistry*, 2013, 87: 86-95.
- [13] Muehlradt P, Weiss E, Reichstein T. Glycosides and aglycons. CCLVIII. Cardenolides of *Antiaris toxicaria* seeds. I. Separation and identification [J]. *Helv Chim Acta*, 1964, 47: 2164-2186.
- [14] Sun Y, Gu S, Guo L, Xia X, *et al.* Preparative separation of five flavones from flowers of *Polygonum cuspidatum* by high speed countercurrent chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2014, 37(13): 1703-1709.
- [15] 田 瑛, 刘细桥, 董俊兴. 中药地锦草芹菜素糖苷类化合物 [J]. 药学学报, 2009, 44(5): 496-499.
- [16] 靳 鑫, 时圣明, 张东方, 等. 穿心莲化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(1): 47-50.
- [17] De Oliveira D M, Siqueira E P, Nunes Y R, *et al.* Flavonoids from leaves of *Mauritia flexuosa* [J]. *Rev Bras Farmacognos*, 2013, 23(4): 614-620.
- [18] 张 琳, 金媛媛, 田景奎. 田基黄的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(5): 341-344.
- [19] Xie L H, Akao T, Hamasaki K, *et al.* Biotransformation of pinoresinol diglucoside to mammalian lignans by human intestinal microflora, and isolation of *Enterococcus faecalis* strain PDG-1 responsible for the transformation of (+)-pinoresinol to (+)-lariciresinol [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(5): 508-515.
- [20] 左月明, 张忠立, 曾金祥, 等. 缬草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(7): 1293-1295.
- [21] Afifi M S. A novel 4'-O-diglycoside of decarboxyrosmarinic acid from *Blepharis ciliaris* [J]. *Pharm Biol*, 2003, 41(7): 487-490.
- [22] 杨学敏, 秦国伟. 侧金盏花属植物中的强心苷及其化学成分 [J]. 中草药, 1983, 14(3): 43-48.
- [23] Wang D M, Pu W J, Wang Y H, *et al.* A new isorhamnetin glycoside and other phenolic compounds from *Callianthemum taipaicum* [J]. *Molecules*, 2012, 17(4): 4595-4603.
- [24] Asakawa M, Iwashina T, Kitajima J. Flavonol glycosides from *Callianthemum hondoense* and *Callianthemum alatavicum* in Japan and Tien Shan Mountain. [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2010, 38(2): 250-252.
- [25] Cai Y, Li S, Liu Y, *et al.* Molecular phylogeny of Ranunculaceae based on internal transcribed spacer sequences [J]. *Afr J Biotechnol*, 2009, 8(20): 5216-5224.