

金星蕨中黄酮类化学成分的研究

魏安华¹, 周道年^{2*}

1. 华中科技大学同济医学院附属同济医院 药学部, 湖北 武汉 430030
2. 马应龙药业集团股份有限公司 研发部, 湖北 武汉 430064

摘要:目的 研究金星蕨 *Parathelypteris glanduligera* 中的黄酮类化学成分。方法 利用硅胶、C₁₈ 反相硅胶、Sephadex LH-20 凝胶等色谱技术对其提取物进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果 从金星蕨全草甲醇渗漉浸膏中提取分离得到 11 个黄酮类化合物, 分别鉴定为山柰酚(1)、黄芪苷(2)、三叶豆苷(3)、阿福豆苷(4)、山柰酚-3-O-芸香糖苷(5)、槲皮素(6)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃半乳糖苷(7)、芦丁(8)、myricitrin I(9)、3'-甲基-4',6'-二羟基-2'-甲氧基-查耳酮(10)、3',5'-二甲基-4',6'-二羟基-2'-甲氧基-查耳酮(11)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 金星蕨; 黄酮; 黄芪苷; 阿福豆苷; 槲皮素-3-O-β-D-吡喃半乳糖苷; 3'-甲基-4',6'-二羟基-2'-甲氧基-查耳酮

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)04-0791-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.04.006

Study on flavonoids of *Parathelypteris glanduligera*

WEI An-hua¹, ZHOU Dao-nian²

1. Department of Pharmacy, Tongji Medical Hospital, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China
2. Mayinglong Pharmaceutical Group Co., Ltd., Wuhan 430064, China

Abstract: Objective To research the chemical constituents from *Parathelypteris glanduligera*. **Methods** The compounds were isolated by column chromatography with silica gel, C₁₈ reverse-phase silica gel, and Sephadex LH-20. Their structures were elucidated on the basis of physiochemical prosperities and spectral analysis. **Results** Eleven compounds were isolated and identified as kaempferol (1), astragaloside (2), trifolioside (3), kaempferol-3-O-α-L-rhamnopyranoside (4), kaempferol-3-O-rutinoside (5), quercetin (6), quercetin-3-O-β-D-galactopyranoside (7), rutin (8), myricitrin I (9), 3'-methyl-4',6'-dihydroxy-2'-methoxy-chalcone (10), and 3',5'-dimethyl-4',6'-dihydroxy-2'-methoxy-chalcone (11), respectively. **Conclusion** All compounds are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Parathelypteris glanduligera* (Kze.) Ching; flavonoid; astragaloside; kaempferol-3-O-α-L-rhamnopyranoside; quercetin-3-O-β-D-galactopyranoside; 3'-methyl-4',6'-dihydroxy-2'-methoxy-chalcone

金星蕨 *Parathelypteris glanduligera* (Kze.) Ching 为金星蕨科金星蕨属植物金星蕨的全草, 广泛分布于我国南方各省, 具有清热解毒、利尿、止血的功效, 主治痢疾、小便不利、吐血、外伤出血、烫伤^[1]。目前, 国内外未见其相关研究报道。为了发掘金星蕨的药用价值, 并为今后对其生物活性研究及质量标准建立提供物质基础, 本课题组对其化学成分进行了系统研究, 从中分得 11 个黄酮类化合物, 分别鉴定为山柰酚(kaempferol, 1)、黄芪苷(astragaloside, 2)、三叶豆苷(trifolioside, 3)、阿福豆苷(kaempferol-3-O-α-L-rhamnopyranoside, 4)、

山柰酚-3-O-芸香糖苷(kaempferol-3-O-rutinoside, 5)、槲皮素(quercetin, 6)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃半乳糖苷(quercetin-3-O-β-D-galactopyranoside, 7)、芦丁(rutin, 8)、myricitrin I(9)、3'-甲基-4',6'-二羟基-2'-甲氧基-查耳酮(3'-methyl-4',6'-dihydroxy-2'-methoxy-chalcone, 10)、3',5'-二甲基-4',6'-二羟基-2'-甲氧基-查耳酮(3',5'-dimethyl-4',6'-dihydroxy-2'-methoxy-chalcone, 11)。以上所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Dresden 显微熔点测定仪, Bruker-400 MHz 核

收稿日期: 2017-09-09

作者简介: 魏安华, 女, 主管药师。

*通信作者 周道年, 男。Tel: (027)63639173 E-mail: zdn81@163.com

磁共振仪(补充厂家);色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品;C₁₈反相硅胶为Fluka BioChemika产品;Sephadex LH-20为Pharmacia公司产品。

药材采自江西九江,经九江森林植物标本馆馆长谭策铭鉴定为金星蕨 *Parathelypteris glanduligera* (Kze.) Ching 全草,样本(PG0609)保存于华中科技大学药学院生药学标本室。

2 提取与分离

自然干燥的药材5 kg适当粉碎,用甲醇渗漉提取,60℃减压回收溶剂得浸膏0.5 kg,所得浸膏加适量水悬浮,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取分得4个部位。其中氯仿部位(10 g)以石油醚-醋酸乙酯(8:1)为洗脱剂进行反复硅胶柱色谱,再经Sephadex LH-20柱色谱纯化分别得到化合物10(13 mg)、11(16 mg);醋酸乙酯部位(40 g)进行硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇(25:1→0:1)为洗脱剂梯度洗脱分得4个部位F1~F4;其中对F1部位以氯仿-甲醇(12:1)为洗脱剂进行反复硅胶柱色谱,再以氯仿-甲醇(1:1)为洗脱液经Sephadex LH-20柱色谱得到化合物1(9 mg)和6(11 mg);F2以氯仿-甲醇(10:1)为洗脱剂进行反复硅胶柱色谱,再以氯仿-甲醇(1:1)为洗脱液经Sephadex LH-20柱色谱得到化合物9(17 mg);F3以氯仿-甲醇-水(5:1:0.1)为洗脱剂进行反复硅胶柱色谱,再以氯仿-甲醇(1:1)为洗脱液经Sephadex LH-20柱色谱得到化合物2(17 mg)、3(25 mg)、4(23 mg);F4以氯仿-甲醇-水(5:1:0.1)为洗脱剂进行硅胶柱色谱,再以甲醇-水(3:2)为洗脱剂进行C₁₈反相硅胶柱色谱分得化合物7(27 mg)。正丁醇部位(50 g)以氯仿-甲醇-水(5:1:0.1)为洗脱剂经反复硅胶柱色谱,最后以氯仿-甲醇(1:1)为洗脱液经Sephadex LH-20柱色谱得到化合物5(10 mg)和8(17 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:黄色无定形粉末,mp 274~276℃;盐酸镁粉反应阳性。¹H-NMR(400 MHz, MeOD) δ: 8.08(2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2', 6'), 6.90(2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3', 5'), 6.39(1H, s, H-8), 6.18(1H, s, H-6); ¹³C-NMR(100 MHz, MeOD) δ: 176.0(C-4), 164.2(C-7), 161.1(C-9), 159.2(C-4'), 156.9(C-5), 146.7(C-2), 135.7(C-3), 129.3(C-2'), 129.3(C-6'), 122.3(C-1'), 114.9(C-3'), 114.9(C-5'), 103.1(C-10), 97.9(C-6), 93.1(C-8)。参考相关文献报道^[2], 鉴定化

合物1为山柰酚。

化合物2:黄色无定形粉末;盐酸镁粉反应阳性;Molish反应阳性;盐酸水解液经TLC与标准糖对照,鉴定为D-葡萄糖。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.04(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.88(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.43(1H, d, *J* = 0.8 Hz, H-8), 6.20(1H, d, *J* = 0.8 Hz, H-6), 5.46(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 177.9(C-4), 164.6(C-7), 161.7(C-5), 160.4(C-4'), 156.9(C-9), 156.7(C-2), 133.7(C-3), 131.3(C-2'), 131.3(C-6'), 121.4(C-1'), 115.6(C-3'), 115.6(C-5'), 104.5(C-10), 101.4(C-1''), 99.2(C-6), 94.1(C-8), 77.9(C-3''), 76.9(C-5''), 74.7(C-2''), 70.4(C-4''), 61.3(C-6'')。综合上述数据并参考相关文献报道^[3-4], 鉴定化合物2为山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷,即黄芪苷。

化合物3:黄色无定形粉末;盐酸镁粉反应阳性;Molish反应阳性;盐酸水解液经TLC与标准糖对照,鉴定为D-半乳糖。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.07(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.86(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.43(1H, d, *J* = 0.8 Hz, H-8), 6.20(1H, d, *J* = 0.8 Hz, H-6), 5.40(1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1''); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 178.0(C-4), 164.6(C-7), 161.7(C-5), 160.4(C-4'), 156.9(C-9), 156.8(C-2), 133.7(C-3), 131.4(C-2'), 131.4(C-6'), 121.4(C-1'), 115.5(C-3'), 115.5(C-5'), 104.5(C-10), 102.2(C-1''), 99.2(C-6), 94.1(C-8), 76.3(C-5''), 73.6(C-3''), 71.7(C-2''), 68.4(C-4''), 60.7(C-6'')。综合上述数据并参照相关文献报道^[5], 鉴定化合物3为山柰酚-3-O-β-D-吡喃半乳糖苷,即三叶豆苷。

化合物4:黄色无定形粉末;盐酸镁粉反应阳性;Molish反应阳性;盐酸水解液经TLC与标准糖对照,鉴定为L-鼠李糖。¹H-NMR(400 MHz, MeOD) δ: 7.62(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.78(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.23(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.05(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.22(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-1''), 3.00~4.10(4H, m, sugar-H), 0.76(3H, d, *J* = 5.6 Hz, 6''-CH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, MeOD) δ: 176.7(C-4), 162.9(C-7), 160.3(C-4'), 158.7(C-5), 156.4(C-9), 155.6(C-2), 133.3(C-3), 128.9(C-2'), 128.9(C-6'), 119.7(C-1'), 113.6(C-3'), 113.6(C-5'), 103.0(C-10), 100.6(C-1''), 96.9(C-6), 91.8(C-8),

70.3 (C-4''), 69.2 (C-3''), 69.1 (C-2''), 69.0 (C-5''), 14.7 (C-6''). 综合上述数据并参考相关文献报道^[6], 鉴定化合物 **4** 为山柰酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷, 即阿福豆苷。

化合物 **5**: 黄色无定形粉末; 盐酸镁粉反应阳性; Molish 反应阳性; 盐酸水解液经 TLC 与标准糖对照, 鉴定为 D-葡萄糖和 L-鼠李糖; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.04 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.33 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1''), 4.48 (1H, s, brs, H-1'''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.8 (C-4), 164.6 (C-7), 161.7 (C-5), 161.7 (C-9), 160.8 (C-4'), 156.7 (C-2), 133.7 (C-3), 130.3 (C-2'), 130.3 (C-6'), 121.4 (C-1'), 115.6 (C-3'), 115.6 (C-5'), 104.7 (C-10), 101.6 (C-1''), 100.4 (C-1'''), 99.2 (C-6), 94.3 (C-8), 76.6 (C-5''), 76.4 (C-3''), 74.5 (C-2''), 72.3 (C-4''), 71.0 (C-3''), 70.8 (C-2''), 70.4 (C-4''), 70.4 (C-5''), 68.7 (C-6''), 18.3 (C-6''). 综合上述数据并参考相关文献报道^[7], 鉴定化合物 **5** 为山柰酚-3-O-芸香糖苷。

化合物 **6**: 黄色无定形粉末, mp 312~314 °C; 盐酸镁粉反应阳性; ¹H-NMR (400 MHz, MeOD) δ : 7.66 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, MeOD) δ : 177.8 (C-4), 164.2 (C-7), 161.7 (C-9), 156.7 (C-5), 148.0 (C-4'), 146.7 (C-2), 145.3 (C-3'), 135.7 (C-3), 122.3 (C-1'), 121.3 (C-6'), 116.9 (C-5'), 115.6 (C-2'), 104.1 (C-10), 99.1 (C-6), 93.1 (C-8)。参考相关文献报道^[8], 鉴定化合物 **6** 为槲皮素。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末; 盐酸镁粉反应阳性; Molish 反应阳性; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.66 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.43 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.38 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1''), 3.20~3.70 (6H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.9 (C-4), 164.7 (C-7), 161.7 (C-5), 156.8 (C-2), 156.8 (C-9), 148.9 (C-4'), 145.3 (C-3'), 133.9 (C-3), 122.4 (C-1'), 121.6 (C-6'), 116.4 (C-5'), 115.6 (C-2'), 104.4 (C-10), 102.3 (C-1''), 99.1 (C-6), 94.0 (C-8), 76.3 (C-5''), 73.6 (C-3''), 71.7 (C-2''), 68.4 (C-4''), 60.7

(C-6'')。综合上述数据并参考相关文献报道^[9], 鉴定化合物 **7** 为槲皮素-3-O- β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末; 盐酸镁粉反应阳性; Molish 反应阳性; 该化合物盐酸水解液经 TLC 与标准糖对照, 鉴定为 D-葡萄糖和 L-鼠李糖; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.67 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.82 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.35 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1''), 4.44 (1H, s, H-1'''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.8 (C-4), 164.5 (C-7), 161.7 (C-5), 157.0 (C-9), 156.8 (C-2), 148.9 (C-4'), 145.3 (C-3'), 133.8 (C-3), 122.0 (C-1'), 121.6 (C-6'), 116.7 (C-5'), 115.7 (C-2'), 104.4 (C-10), 101.6 (C-1''), 101.2 (C-1'''), 99.1 (C-6), 94.0 (C-8), 76.6 (C-5''), 76.4 (C-3''), 74.5 (C-2''), 72.3 (C-4''), 71.0 (C-3''), 70.8 (C-2''), 70.4 (C-4''), 70.4 (C-5''), 68.7 (C-6''), 18.1 (C-6'')。综合上述数据并参照相关文献报道^[10], 鉴定化合物 **8** 为槲皮素-3-O-芸香糖苷, 即芦丁。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末; 盐酸镁粉反应阳性; Molish 反应阳性; 该化合物盐酸水解液经 TLC 与标准糖对照, 鉴定为 D-葡萄糖; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.90 (1H, d, *J* = 2.8 Hz, H-6'), 6.68 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3'), 6.60 (1H, dd, *J* = 8.8, 2.8 Hz, H-4'), 5.64 (1H, dd, *J* = 12.8, 2.8 Hz, H-2), 4.60 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 2.79 (1H, dd, *J* = 16.0, 2.8 Hz, H-3a), 2.05 (6H, s, 6, 8-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 199.0 (C-4), 161.9 (C-5), 158.3 (C-7), 158.0 (C-9), 150.4 (C-5'), 146.8 (C-2'), 126.1 (C-1'), 116.7 (C-3'), 116.0 (C-4'), 113.4 (C-6'), 111.6 (C-6), 110.6 (C-8), 105.2 (C-10), 104.7 (C-1''), 77.5 (C-5''), 76.8 (C-3''), 74.6 (C-2''), 74.5 (C-2), 70.3 (C-4''), 61.5 (C-6''), 42.0 (C-3)。结合上述数据并参考相关文献报道^[11], 鉴定化合物 **9** 为 myricitrin I。

化合物 **10**: 红棕色无定形粉末; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.07 (1H, d, *J* = 14.8 Hz, H- β), 7.92 (1H, d, *J* = 14.8 Hz, H- α), 7.67 (2H, m, H-2, 6), 7.44 (3H, m, H-3~5), 7.28 (1H, s, H-5'), 3.69 (3H, s, 6'-OCH₃), 2.16 (3H, s, 3'-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 193.2 (CO), 162.4 (C-6'), 160.7 (C-4'), 160.1 (C-2'), 144.1 (C- β), 135.2 (C-1), 130.5 (C-4), 129.0 (C-3), 129.0 (C-5), 128.6 (C-2), 128.6 (C-6), 125.9 (C- α), 112.7 (C-1'), 109.4 (C-3'), 108.0 (C-5'),

62.1 (6'-OCH₃), 8.7 (3'-CH₃)。参考相关文献报道^[12], 鉴定化合物 **10** 为 3'-甲基-4',6'-二羟基-2'-甲氧基-查耳酮。

化合物 **11**: 红棕色无定形粉末; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.98 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-β), 7.84 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-α), 7.65 (2H, m, H-2, 6), 7.37 (3H, m, H-3~5), 3.66 (3H, s, 6'-OCH₃), 2.15 (3H, s, 3'-CH₃), 2.13 (3H, s, 5'-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 193.4 (C = O), 162.0 (C-6'), 159.3 (C-4'), 159.0 (C-2'), 142.9 (C-β), 135.4 (C-1), 130.2 (C-4), 128.6 (C-3), 128.6 (C-5), 128.4 (C-2), 128.4 (C-6), 125.9 (C-α), 109.1 (C-1'), 109.1 (C-5'), 108.8 (C-3'), 62.3 (6'-OCH₃), 8.2 (3'-CH₃), 7.6 (5'-CH₃)。结合相关文献报道^[13], 鉴定化合物 **11** 为 3',5'-甲基-4',6'-二羟基-2'-甲氧基-查耳酮。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 于志斌, 杨广义, 吴霞, 等. 救心草的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(1): 67-69.
- [3] Foo L Y, Lu Y, Molan A L, et al. The phenols and prodelphinidins of white clover flowers [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54(5): 539-548.
- [4] 薛培凤, 李胜荣, 雷静怡, 等. 委陵菜中酚性成分研究 [J]. 内蒙古医学院学报, 2007, 29(5): 313-315.
- [5] Jerga C, Merfort I, Willuhn G. Flavonoid glycosides and other hydrophilic compounds from flowers of *Heterotheca inuloides* [J]. *Planta Med*, 1990, 56(4): 413-415.
- [6] 池静端, 徐礼荣. 银杏叶中一黄酮甙类成分的化学研究 [J]. 中国中药杂志, 1998, 4(23): 233-234.
- [7] 许琼明, 石峰, 徐丽珍, 等. 瘤果紫玉盘叶中的黄酮类成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(5): 277-279.
- [8] 高颖, 韩力, 孙亮, 等. 长柱金丝桃的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(6): 413-415.
- [9] 黄相中, 谭理想, 古昆, 等. 云南产元宝枫叶的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(15): 1544-1546.
- [10] 王雪晶, 罗鑫, 周建明, 等. 大株红景天化学成分及其心肌细胞保护活性研究 [J]. 中草药, 2016, 47(16): 2822-2826.
- [11] Matsuda H, Nishida N, Yoshikawa M. Aldose reductase inhibitors from *Myrica multiflora* DC.(2): Structures of myricitrins III, IV and V [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(3): 429-431.
- [12] Belofsky G, Percivall D, Lewis K. et al. Phenolic metabolites of *dalea versicolor* that enhance antibiotic activity against model pathogenic bacteria [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(3): 481-484.
- [13] Salem M M, Werbovetz K A. Antiprotozoal compounds from *Psoralea polydenius* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(1): 108-111.