

两色金鸡菊黄酮类化学成分研究

颜仁梁

广东食品药品职业学院, 广东 广州 510520

摘要: 目的 研究两色金鸡菊 *Coreopsis tinctoria* 头状花序的水提取物化学成分。方法 采用常规硅胶、反相 ODS 及半制备高效液相色谱等进行分离制备, 利用各种谱学技术鉴定化合物结构。结果 从两色金鸡菊头状花序的水提物中分离得到 13 个化合物。依据其波谱数据和理化性质, 分别鉴定为 8,3',4'-trihydroxyflavone-7-O- β -D-glucopyranoside (1)、6-hydroxyluteolin-7-O- β -D-glucoside (2)、山柰酚 (3)、槲皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷 (4)、(2S)-3',4',5,8-tetrahydroxyflavanone-7-O- β -D-glucoside (5)、(2S)-eriodictyol-5-O- β -D-glucoside (6)、紫柳黄素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (7)、plathymenin (8)、(Z)-6-O- β -D-glucopyranosyl-6,3',4'-trihydroxyaurone (9)、5,6,3',4'-tetrahydroxyaurone (10)、6,3',4'-trihydroxyaurone (11)、奥卡宁-5'-O- β -D-葡萄糖苷 (12) 和 4'-O- β -D-glucopyranosyl-3,4,2',4',5'-pentahydroxychalcon (13)。结论 13 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 两色金鸡菊; 黄酮; 山柰酚; 槲皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷; 紫柳黄素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2018)21-5046-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.21.015

Flavonoids isolated from capitula of *Coreopsis tinctoria*

YAN Ren-liang

Guangdong Food and Drug Vocational College, Guangzhou 510520, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the water extract of capitula of *Coreopsis tinctoria*. **Methods** The chemical constituents from water extract were isolated and prepared by silica gel column, reversed-phase ODS, and pre-HPLC, and their structures were identified according to the physical and chemical properties and spectral data. **Results** A total of 13 compounds were isolated and identified as 8,3',4'-trihydroxyflavone-7-O- β -D-glucopyranoside (1), 6-Hydroxyluteolin-7-O- β -D-glucoside (2), kaempferol (3), quercetin-7-O- β -D-glucopyranoside (4), (2S)-3',4',5,8-tetrahydroxyflavanone-7-O- β -D-glucoside (5), (2S)-eriodictyol-5-O- β -D-glucoside (6), butin-7-O- β -D-glucopyranoside (7), plathymenin (8), (Z)-6-O- β -D-glucopyranosyl-6,3',4'-trihydroxyaurone (9), 5,6,3',4'-tetrahydroxyaurone (10), 6,3',4'-trihydroxyaurone (11), okanin-5'-O- β -D-glucopyranoside (12), and 4'-O- β -D-glucopyranosyl-3,4,2',4',5'-pentahydroxychalcon (13). **Conclusion** Thirteen compounds are isolated from *C. tinctoria* for the first time.

Key words: *Coreopsis tinctoria* Nutt.; flavonoids; kaempferol; quercetin-7-O- β -D-glucopyranoside; butin-7-O- β -D-glucopyranoside

两色金鸡菊 *Coreopsis tinctoria* Nutt. 系菊科 (Compositae) 金鸡菊属 *Coreopsis* L. 植物的干燥头状花序^[1], 其中含有黄酮类、酚酸类、倍半萜类和 C₁₄-聚乙炔苷等多种化学成分^[2-6]。两色金鸡菊是新疆地区临床应用广泛的维吾尔族民族药, 始载于《新华本草纲要》, 味甘, 性平, 归大肠经。其头状花序具有清热解毒、活血化瘀、调血脂、软化血管等作用, 民间多选用两色金鸡菊当茶饮^[7-8]。本实验通

过对其头状花序的黄酮类化合物进行系统分离纯化, 得到 13 个黄酮类化合物, 分别鉴定为 8,3',4'-trihydroxyflavone-7-O- β -D-glucopyranoside (1)、6-hydroxyluteolin-7-O- β -D-glucoside (2)、山柰酚 (kaempferol, 3)、槲皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷 (quercetin-7-O- β -D-glucopyranoside, 4)、(2S)-3',4',5,8-tetrahydroxyflavanone-7-O- β -D-glucoside (5)、(2S)-eriodictyol-5-O- β -D-glucoside (6)、紫柳黄素-7-O-

收稿日期: 2018-05-25

作者简介: 颜仁梁 (1976—), 女, 硕士, 广东食品药品职业学院中药学副教授, 主要从事中药制剂、中药新药研究。

Tel: (020)28854960 E-mail: yanrl@gdyzy.edu.cn

β -D-吡喃葡萄糖苷 (butin-7-O- β -D-glucopyranoside, 7)、plathymenin (8)、(Z)-6-O- β -D-glucopyranosyl-6,3',4'-trihydroxyaurone (9)、5,6,3',4'-tetrahydroxyaurone (10)、6,3',4'-trihydroxyaurone (11)、奥卡宁-5'-O- β -D-葡萄糖苷 (okanin-5'-O- β -D-glucopyranoside, 12) 和 4'-O- β -D-glucopyranosyl-3,4,2',4',5'-pentahydroxychalcon (13)。化合物 1~13 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

INOVA-400 型核磁共振仪(美国 Varian 公司); Q-TOF Micro YA019 型四极杆飞行时间质谱仪(美国 Waters 公司); LC-20AP 型制备型液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司)。Hedera ODS-2 型半制备色谱柱(250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m)(江苏汉邦科技有限公司); 860021 大孔吸附树脂(沧州宝恩吸附材料科技有限公司); 100~200 目聚酰胺(国药集团化学试剂有限公司); 100~200 目及 200~300 目柱色谱硅胶(青岛海洋化工); 硅胶 HSGF₂₅₄ 薄层预制板(烟台江友硅胶开发有限公司); Sephadex LH-20 凝胶(Pharmacia Biotech 公司); ODS 反相填料(日本 YMC 公司, 50 μ m)。试剂均为分析纯。

两色金鸡菊样品(编号 20121201)采自新疆和田地区, 由广东食品药品职业学院中药学院梁永枢副主任药师鉴定为两色金鸡菊 *Coreopsis tinctoria* Nutt. 的干燥头状花序, 药材标本(批号 20171104)存放于本院中药创新中心标本室。

2 提取与分离

称取两色金鸡菊 2.5 kg, 以 8 倍量水回流提取(2 h $\times$ 2), 合并提取液, 减压回收溶剂, 70%乙醇醇沉过夜。将上清液减压浓缩得到浸膏 665 g, 用 1.5 L 水溶解, 通过 860021 大孔吸附树脂进行柱色谱, 依次用水(12 BV)、30%乙醇(10 BV)、50%乙醇(8 BV)和 70%乙醇(4 BV)洗脱, 得水洗脱部位(376 g)、30%乙醇洗脱部位(138 g)、50%乙醇洗脱部位(36 g)以及 70%乙醇洗脱部位(6 g)。将 30%乙醇洗脱部位再进行聚酰胺柱色谱分离, 依次用水(4 BV)、30%乙醇(8 BV)、50%乙醇(6 BV)、70%乙醇(3 BV)和 95%乙醇(2 BV)洗脱, 得聚酰胺水洗脱部位 Fr. 1(25 g)、30%乙醇洗脱部位 Fr. 2(100 g)、50%乙醇洗脱部位 Fr. 3(9 g)、70%乙醇洗脱部位 Fr. 4(3 g)和 95%乙醇洗脱部位 Fr. 5(0.4 g)。Fr. 2 经硅胶柱色谱分离, 以醋酸乙酯-甲醇

50:50 $\rightarrow$ 40:60 $\rightarrow$ 30:70 $\rightarrow$ 20:80 $\rightarrow$ 100:0)梯度洗脱, 薄层色谱(TLC)检测, 合并相同 R_f 值流分得 10 个组分 Fr. 2-1~2-10。Fr. 2-4(2.3 g)、Fr. 2-6(1.8 g)和 Fr. 2-9(1.2 g)经 ODS 柱色谱分离(10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%甲醇, 各 5 BV)分别得到组分 Fr. 2-4-1~2-4-9、Fr. 2-6-1~2-6-9 和 Fr. 2-9-1~2-9-9。Fr. 2-9-2(147 mg)甲醇溶解 0.22 μ m 微孔滤膜滤过经 Sephadex LH-20 柱色谱甲醇(5 BV)洗脱纯化后半制备型 HPLC 制备(流动相 15%甲醇水, 体积流量 3 mL/min, 检测波长 254 nm)得化合物 1(5 mg)和 5(6 mg); Fr. 2-9-3(112 mg)甲醇溶解, 0.22 μ m 微孔滤膜滤过, 经 Sephadex LH-20 柱色谱甲醇(5 BV)洗脱纯化后半制备型 HPLC 制备(流动相 15%甲醇-水, 体积流量 3 mL/min, 检测波长 254 nm)得化合物 2(4 mg)、3(9 mg)和 4(6 mg); Fr. 2-6-5(45 mg), 甲醇溶解 0.22 μ m 微孔滤膜滤过, 经 Sephadex LH-20 柱色谱甲醇(5 BV)洗脱纯化后半制备型 HPLC 制备(流动相 26%甲醇-水, 体积流量 3 mL/min, 检测波长 254 nm)得化合物 6(24 mg); Fr. 2-4-4(210 mg)甲醇溶解, 0.22 μ m 微孔滤膜滤过, 经 Sephadex LH-20 柱色谱甲醇(5 BV)洗脱纯化后半制备型 HPLC 制备(流动相 45%甲醇-水, 体积流量 3 mL/min, 检测波长 254 nm)得化合物 7(6 mg)、8(7 mg)和 9(17 mg); Fr. 2-4-5(120 mg)甲醇溶解 0.22 μ m 微孔滤膜过滤经 Sephadex LH-20 柱色谱甲醇(5 BV)洗脱纯化后半制备型 HPLC 制备(流动相 60%甲醇水; 体积流量 3 mL/min; 检测波长 254 nm)得化合物 10(14 mg)、11(4 mg)、12(6 mg)和 13(12 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 447.381 0 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.46 (1H, s, H-2'), 7.35 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-6'), 7.21 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 7.07 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 6.89 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5'), 6.69 (1H, s, H-3), 4.95 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 3.72 (2H, d, J = 10.1 Hz, H-6''), 3.31~3.47 (4H, m, H-2''~5''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 153.4 (C-2), 112.6 (C-3), 182.1 (C-4), 124.5 (C-5), 112.8 (C-6), 151.1 (C-7), 132.6 (C-8), 148.7 (C-9), 117.8 (C-10), 123.0 (C-1'), 114.3 (C-2'), 145.4 (C-3'), 145.3 (C-4'), 116.5 (C-5'), 118.9 (C-6'), 101.6 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.2 (C-3''), 69.7 (C-4''),

77.8 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上波谱数据与文献对照基本一致^[9], 鉴定化合物 **1** 为 8,3',4'-trihydroxy-flavone-7-*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物 **2**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 463.391 2 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.74 (1H, s, 5-OH), 7.41 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6'), 7.38 (1H, s, H-2'), 6.97 (1H, s, H-8), 6.84 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.69 (1H, s, H-3), 5.01 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.76 (2H, d, $J = 10.1$ Hz, H-6''), 3.30~3.44 (4H, m, H-2''~5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 154.4 (C-2), 114.6 (C-3), 182.6 (C-4), 146.5 (C-5), 130.8 (C-6), 151.1 (C-7), 94.4 (C-8), 149.7 (C-9), 106.8 (C-10), 122.0 (C-1'), 113.3 (C-2'), 146.0 (C-3'), 150.3 (C-4'), 116.5 (C-5'), 119.9 (C-6'), 101.9 (C-1''), 73.2 (C-2''), 77.2 (C-3''), 70.8 (C-4''), 76.8 (C-5''), 61.6 (C-6'')。以上波谱数据与文献对照基本一致^[10], 鉴定化合物 **2** 为 6-hydroxyluteolin-7-*O*- β -D-glucoside。

化合物 **3**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 285.052 4 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.53 (1H, s, 5-OH), 8.01 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-3', 5'), 6.47 (1H, s, H-8), 6.27 (1H, s, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 145.9 (C-2), 144.5 (C-3), 178.8 (C-4), 157.1 (C-5), 128.9 (C-6), 150.3 (C-7), 98.4 (C-8), 150.2 (C-9), 105.0 (C-10), 121.5 (C-1'), 115.0 (C-2'), 126.7 (C-3'), 147.0 (C-4'), 126.7 (C-5'), 119.6 (C-6')。以上波谱数据与文献对照基本一致^[11], 鉴定化合物 **3** 为山柰酚。

化合物 **4**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 463.391 4 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.65 (1H, s, 5-OH), 7.56 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.43 (1H, dd, $J = 2.0, 8.8$ Hz, H-6'), 6.66 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.36 (1H, s, H-8), 6.25 (1H, s, H-6), 5.42 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.62 (2H, d, $J = 10.5$ Hz, H-6''), 3.02~3.42 (4H, m, H-2''~5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.8 (C-2), 144.2 (C-3), 178.5 (C-4), 157.1 (C-5), 96.5 (C-6), 161.3 (C-7), 98.3 (C-8), 154.8 (C-9), 106.1 (C-10), 121.5 (C-1'), 115.3 (C-2'), 146.2 (C-3'), 147.9 (C-4'), 116.3 (C-5'), 120.7 (C-6'), 101.3 (C-1''), 74.5 (C-2''), 76.8 (C-3''), 70.1 (C-4''), 76.7 (C-5''), 61.3 (C-6'')。以上波谱数据与文献对照基本一致^[12], 鉴定化合物 **4** 为槲皮素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 465.381 1 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.01 (1H, s, H-2'), 6.85 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.36 (1H, s, H-6), 5.42 (1H, dd, $J = 3.0, 12.8$ Hz, H-2), 3.18 (1H, dd, $J = 17.2, 12.8$ Hz, H-3 α), 2.87 (1H, dd, $J = 3.0, 17.2$ Hz, H-3 β), 4.96 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.77 (2H, m, H-6''), 3.44~3.55 (4H, m, H-2''~5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 80.9 (C-2), 44.5 (C-3), 198.8 (C-4), 157.1 (C-5), 96.9 (C-6), 155.3 (C-7), 128.4 (C-8), 150.2 (C-9), 105.0 (C-10), 131.5 (C-1'), 115.0 (C-2'), 146.7 (C-3'), 147.0 (C-4'), 116.3 (C-5'), 119.6 (C-6'), 102.3 (C-1''), 74.6 (C-2''), 77.4 (C-3''), 71.1 (C-4''), 78.3 (C-5''), 62.3 (C-6'')。以上波谱数据与文献对照基本一致^[13], 鉴定化合物 **5** 为 (2*S*)-3',4',5,8-tetrahydroxyflavanone-7-*O*- β -D-glucoside。

化合物 **6**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 449.381 2 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.02 (1H, s, 2'-H), 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.64 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.42 (1H, s, 6-H), 6.15 (1H, s, 8-H), 5.23 (1H, dd, $J = 3.0, 11.8$ Hz, H-2), 4.87 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.96 (2H, d, $J = 10.2$ Hz, H-6''), 3.07 (1H, dd, $J = 17.0, 11.8$ Hz, H-3 α), 2.66 (1H, dd, $J = 3.0, 17.0$ Hz, H-3 β), 3.22~3.64 (4H, m, H-2''~5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 80.4 (C-2), 45.2 (C-3), 197.5 (C-4), 162.3 (C-5), 99.8 (C-6), 165.5 (C-7), 98.2 (C-8), 165.4 (C-9), 105.2 (C-10), 131.8 (C-1'), 114.6 (C-2'), 146.8 (C-3'), 146.2 (C-4'), 116.4 (C-5'), 119.3 (C-6'), 103.3 (C-1''), 74.6 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.2 (C-4''), 77.2 (C-5''), 62.4 (C-6'')。以上波谱数据与文献对照基本一致^[14], 鉴定化合物 **6** 为 (2*S*)-eriodictyol-5-*O*- β -D-glucoside。

化合物 **7**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 433.391 3 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.20 (1H, s, 2'-H), 7.00 (1H, s, 8-H), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 5.42 (1H, dd, $J = 2.8, 11.4$ Hz, H-2), 4.94 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.76 (2H, d, $J = 10.1$ Hz, H-6''), 3.22~3.44 (4H, m, H-2''~5'), 3.12 (1H, dd, $J = 11.4, 4.8$ Hz, H-3 α), 2.71 (1H, dd, $J = 2.8, 11.4$ Hz, H-3 β); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 79.2 (C-2), 43.4 (C-3), 197.8 (C-4), 127.1 (C-5), 110.2 (C-6), 163.3 (C-7),

104.4 (C-8), 150.2 (C-9), 115.1 (C-10), 130.2 (C-1'), 114.1 (C-2'), 146.2 (C-3'), 145.6 (C-4'), 115.3 (C-5'), 118.1 (C-6'), 99.3 (C-1''), 73.6 (C-2''), 77.4 (C-3''), 70.2 (C-4''), 78.2 (C-5''), 61.4 (C-6''). 以上波谱数据与文献对照基本一致^[15], 鉴定化合物 **7** 为紫柳黄素-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 287.072 5 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.43 (1H, s, H-2'), 7.17 (1H, s, H-5), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, s, H-8), 6.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 5.41 (1H, dd, $J = 3.0, 12.8$ Hz, H-2), 3.19 (1H, dd, $J = 17.2, 12.8$ Hz, H-3 α), 2.85 (1H, dd, $J = 3.0, 17.2$ Hz, H-3 β); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 81.0 (C-2), 45.5 (C-3), 193.3 (C-4), 111.7 (C-5), 142.5 (C-6), 159.1 (C-7), 104.4 (C-8), 155.1 (C-9), 114.2 (C-10), 127.5 (C-1'), 115.3 (C-2'), 145.2 (C-3'), 145.1 (C-4'), 116.1 (C-5'), 119.3 (C-6')。以上波谱数据与文献对照基本一致^[16], 鉴定化合物 **8** 为 plathymenin。

化合物 **9**: 橘黄色粉末。ESI-MS m/z : 431.052 4 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.00 (1H, s, H-2'), 6.87 (1H, s, H-10), 6.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.67 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4), 6.77 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.57 (1H, dd, $J = 1.7, 8.0$ Hz, H-5), 6.42 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-7), 4.98 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.67 (2H, d, $J = 10.1$ Hz, H-6''), 3.12~3.62 (4H, m, H-2'~5'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.6 (C-2), 184.9 (C-3), 116.8 (C-4), 113.5 (C-5), 156.4 (C-6), 151.9 (C-7), 156.9 (C-8), 116.5 (C-9), 114.4 (C-10), 125.5 (C-1'), 119.0 (C-2'), 146.7 (C-3'), 149.4 (C-4'), 116.5 (C-5'), 129.4 (C-6'), 103.3 (C-1''), 74.7 (C-2''), 77.5 (C-3''), 71.5 (C-4''), 78.4 (C-5''), 63.3 (C-6'')。以上波谱数据与文献对照基本一致^[16], 鉴定化合物 **9** 为 (*Z*)-6-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-6,3',4'-trihydroxyaurone。

化合物 **10**: 橘黄色粉末。ESI-MS m/z : 285.123 2 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.40 (1H, s, H-2'), 6.87 (1H, s, H-10), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.67 (1H, s, H-4), 6.50 (1H, s, H-7), 6.62 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.6 (C-2), 184.9 (C-3), 116.8 (C-4), 153.5 (C-5), 156.4 (C-6), 131.9 (C-7), 156.9 (C-8), 116.5 (C-9), 114.4 (C-10), 125.5 (C-1'), 119.0 (C-2'), 146.7 (C-3'), 149.4 (C-4'), 116.5 (C-5'), 129.4 (C-6')。

以上波谱数据与文献对照基本一致^[17], 鉴定化合物 **10** 为 5,6,3',4'-tetrahydroxyaurone。

化合物 **11**: 橘黄色粉末。ESI-MS m/z : 269.052 2 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.42 (1H, s, H-2'), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.74 (1H, s, H-10), 6.67 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4), 6.61 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.55 (1H, dd, $J = 1.8, 8.0$ Hz, H-5), 6.40 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.6 (C-2), 184.9 (C-3), 116.8 (C-4), 113.5 (C-5), 156.4 (C-6), 121.9 (C-7), 156.9 (C-8), 116.5 (C-9), 114.4 (C-10), 125.5 (C-1'), 119.0 (C-2'), 146.7 (C-3'), 149.4 (C-4'), 116.5 (C-5'), 129.4 (C-6')。以上波谱数据与文献对照基本一致^[18], 鉴定化合物 **11** 为 6,3',4'-trihydroxyaurone。

化合物 **12**: 橘黄色粉末。ESI-MS m/z : 449.380 8 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.77 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6'), 7.71 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-β), 7.15 (1H, s, 2-H), 7.05 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.57 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.57 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-α), 4.97 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.76 (2H, d, $J = 10.1$ Hz, H-6''), 3.22~3.44 (4H, m, H-2'~5'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 128.3 (C-1), 115.7 (C-2), 146.3 (C-3), 150.1 (C-4), 116.1 (C-5), 123.6 (C-6), 118.2 (C-α), 146.2 (C-β), 193.5 (C = O), 115.6 (C-1'), 157.2 (C-2'), 133.9 (C-3'), 159.2 (C-4'), 108.2 (C-5'), 128.9 (C-6'), 102.5 (C-1''), 74.6 (C-2''), 78.3 (C-3''), 71.2 (C-4''), 77.5 (C-5''), 62.3 (C-6'')。以上波谱数据与文献对照基本一致^[19], 鉴定化合物 **12** 为奥卡宁-5'-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **13**: 橘黄色粉末。ESI-MS m/z : 449.381 1 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.86 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-β), 7.20 (1H, s, H-2), 7.17 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.77 (1H, s, H-3'), 6.67 (1H, s, H-6'), 6.47 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-α), 4.97 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.76 (2H, d, $J = 10.1$ Hz, H-6''), 3.22~3.44 (4H, m, H-2'~5'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 128.3 (C-1), 115.6 (C-2), 146.3 (C-3), 150.3 (C-4), 117.2 (C-5), 123.7 (C-6), 118.2 (C-α), 146.1 (C-β), 194.3 (C = O), 116.8 (C-1'), 154.2 (C-2'), 135.1 (C-3'), 152.0 (C-4'), 107.2 (C-5'), 121.9 (C-6'), 102.5 (C-1''), 74.6 (C-2''), 78.3 (C-3''), 71.2 (C-4''), 77.5 (C-5''), 62.3 (C-6'')。以上波谱

数据与文献对照基本一致^[20], 鉴定化合物 **13** 为 4'-O- β -D-glucopyranosyl-3,4,2',4',5'-pentahydroxychalcon.

4 讨论

文献报道两色金鸡菊有降血压、调血脂和降血糖作用, 尤其是从中分离得到的黄酮类成分具降血糖活性^[2]。本研究对两色金鸡菊水溶性化学成分进行了系统分离, 从中得到了 13 个化学成分, 均为黄酮类化合物, 前期研究发现两色金鸡菊中黄酮类成分(如马里苷和奥卡宁)具有显著的调血脂活性^[21]。本研究结果为阐明两色金鸡菊药效物质提供依据。同时, 所分离得到的 13 个化合物均为首次从该植物中分离获得。

参考文献

- [1] 刘伟新, 邓继华, 徐 鸿. 一种金鸡菊花的生药学研究 [J]. 中国民族医药杂志, 2009, 15(1): 24-25.
- [2] Dias T, Bronze M R, Houghton P J, *et al.* The flavonoid-rich fraction of *Coreopsis tinctoria* promotes glucose tolerance regain through pancreatic function recovery in streptozotocin-induced glucose-intolerant rats [J]. *J Ethnopharmacol*, 2010, 132(2): 483-490.
- [3] Zhang Y, Shi S, Zhao M B, *et al.* Coreosides A-D, C14-polyacetylene glycosides from the capitula of *Coreopsis tinctoria* and its anti-inflammatory activity against COX-2 [J]. *Fitoterapia*, 2013, 87(4): 93-97.
- [4] Foster S, Duke J A. *A Field Guide to Medicinal Plants: Eastern and Central North America* [M]. Boston: Houghton Mifflin Co., 1990.
- [5] Sun Y H, Zhao J, Jin H, *et al.* Vasorelaxant effects of the extracts and some flavonoids from the buds of *Coreopsis tinctoria* [J]. *Pharm Biol*, 2013, 51(9): 1158-1164.
- [6] 刘金俊, 杨印军, 朱寅荻, 等. 两色金鸡菊中 1 个新的没药烷型倍半萜类化合物 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(11): 2132-2137.
- [7] 新疆植物志编辑委员会. 新疆植物志(第 5 卷)[M]. 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社, 1999.
- [8] 姜保平, 许利嘉, 贾晓光, 等. 两色金鸡菊的化学成分和药理作用研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2014, 29(5): 567-573.
- [9] Yang X W, Huang M Z, Jin Y S, *et al.* Phenolics from *Bidens bipinnata* and their amylase inhibitory properties [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(7): 1169-1175.
- [10] Lu Y R, Foo L Y. Flavonoid and phenolic glycosides from *Salvia officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(3): 263-267.
- [11] 肖 梅, 曹 宁, 樊晶晶, 等. 乌药叶黄酮类化学成分研究 [J]. 中药材, 2011, 34(1): 62-64.
- [12] 张树军, 宋 鑫, 姚 佳, 等. 柞树叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(6): 665-670.
- [13] Funari C S, Passalacqua T G, Rinaldo D, *et al.* Interconverting flavanone glucosides and other phenolic compounds in *Lippia salviaefolia* Cham. ethanol extracts [J]. *Phytochemistry*, 2011, 72(16): 2052-2061.
- [14] Nguyen P H, Dung V V, Zhao B T, *et al.* Antithrombotic and antidiabetic flavonoid glycosides from the grains of *Sorghum bicolor* (L.) Moench var. *hwanggeumchal* [J]. *Arch Pharm Res*, 2014, 37(11): 1394-1402.
- [15] 赵桂琴, 毛晓霞, 苏占辉. 素馨花中黄酮苷类化学成分研究 [J]. 中国新药杂志, 2012, 21(7): 791-794.
- [16] Lee M H, Lin Y P, Hsu F L, *et al.* Bioactive constituents of *Spatholobus suberectus* in regulating tyrosinase-related proteins and mRNA in HEMn cells [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(12): 1262-1270.
- [17] Huke M, Goerlitzer K N M R. Spectra of 3-coumaranones, auronones, and some sulfur analogs [J]. *Archiv Pharmazie*, 1969, 302(6): 423-434.
- [18] Mc Cormick S, Mabry T J. The flavonoids of *Passiflora sexflora* [J]. *J Nat Prod*, 1982, 45(6): 782-782.
- [19] Hoffmann B, Hölzl J. New chalcones from *Bidens pilosa* [J]. *Planta Med*, 1988, 54(1): 52-54.
- [20] Seikel M K, Haines A L, Thompson H D. Flower pigments. I. Further studies on the structure of *Stillopsin* [J]. *J Am Chem Soc*, 1955, 77(5): 1196-1200.
- [21] 颜仁杰, 乐心逸, 于安伟, 等. 基于血清药物化学研究两色金鸡菊活性部位的降血脂活性成分 [J]. 中国医药工业杂志, 2016, 47(11): 1383-1387.