

虎尾草化学成分研究

万近福¹, 袁琳², 谭宁华², 王真^{1*}¹云南白药集团天然药物研究院, 昆明 650032;²中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650204

摘要:从虎尾草 *Lysimachia barystachys* 地上部分中分得 8 个已知黄酮苷类化合物, 通过波谱解析其结构分别鉴定为槲皮素 (1), 山奈酚 (2), 金丝桃苷 (3), 芦丁 (4), 3, 5, 7, 3', 4' 五羟基黄酮-3-O-(2, 6-二-O- α -L-吡喃鼠李糖)- β -D-吡喃半乳糖苷 (5), 3, 5, 7, 3', 4' 五羟基黄酮-7-O- α -L-吡喃鼠李糖-3-O- α -L-吡喃鼠李糖 (1-2)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (6), 3, 5, 7, 4 羟基黄酮-3-O-(2, 6-二-O- α -L-吡喃鼠李糖)- β -D-吡喃半乳糖苷 (7), 3, 5, 7, 4 羟基黄酮-7-O- α -L-吡喃鼠李糖-3-O- α -L-吡喃鼠李糖 (1-2)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (8)。这些化合物除 3, 4 外均为首次从该植物中分离得到。

关键词:报春花科; 虎尾草; 黄酮苷

中图分类号: R284.1; Q946.91

文献标识码: A

Chemical Constituents of *Lysimachia barystachys*WAN Jin-fu¹, YUAN Lin², TAN Ning-hua², WANG Zhen^{1*}¹ Institute of Yunnan Baiyao Group Co Ltd, Kunming 650032, China; ² State key Laboratory

and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China

Abstract: From the aerial parts of the plants of *Lysimachia barystachys*, eight known compounds were isolated. Their structures were elucidated as following based on spectral methods: quercetin (1), kaempferol (2), hyperin (3), rutin (4), quercetin-3-O-(2, 6-di-O- α -L-rhamnopyranosyl)- β -D-galactopyranoside (5), quercetin-7-O- α -L-rhamnopyranoside-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1-2)- β -D-glucopyranoside (6), kaempferol-3-O-(2, 6-di-O- α -L-rhamnopyranosyl)- β -D-galactopyranoside (7), kaempferol-7-O- α -L-rhamnopyranosyl-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1-2)- β -D-glucopyranoside (8). All compounds were isolated for the first time from this plant except hyperin and rutin.

Key words: Primulaceae; *Lysimachia barystachys*; flavonol glycosides

虎尾草为报春花科排草属虎尾草 *Lysimachia barystachys*, 一年生草本, 主要生长在云南大理、丽江、香格里拉等地, 海拔为 2400~2700 m 的山坡、路旁、较潮湿处, 为云南少数民族地区常用草药之一, 具有补血、调经散瘀、清热消肿等功效, 对月经不调、痛经血崩、感冒风热、咽喉肿痛等症有较好的疗效^[1]。据报道^[2], 该植物主要含有黄酮类化学成分, 为了寻找该植物中的活性成分, 开发利用民族药的资源, 我们对虎尾草进行了化学成分研究。从其乙醇提取物中分得 8 个已知黄酮苷类化合物。这些化合物除金丝桃苷和芦丁外均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

MP-S₃ 型柳本微量熔点测定仪 (温度未校正, 柳本商事株式会社制作所); PERKINELMER LAMBDA-2 紫外-可见分光光度计; Horiba SEAP-300 旋光仪; Bio-Red FTS-135 红外光谱仪 (溴化钾压片); Bruker AM-400 或 Bruker DRX-500 型核磁共振波谱仪 (TMS 为内标, CD₃OD 为溶剂); LC/MSesquire 3000 plus 液质联用仪; VG Autospec 质谱仪 (VG 公司); HPLC 为 Agilent 1100 型。大孔吸附树脂为西安蓝深公司生产的 LSA-10; 硅胶薄层层析板和 200~300 目柱层析用硅胶 (青岛海洋化工厂); 60 目聚酰胺 (浙江台州四青化工厂); Sephadex LH-20 (日本产品); C-18 (Merck 产品); 所用溶剂均为分析纯。

虎尾草采自云南大理, 经中国科学院昆明植物研究所植物分类室李恒研究员鉴定。

收稿日期: 2008-12-09 接受日期: 2009-03-10

基金项目: 云南省技术创新人才基金 (2004PY02-12)

*通讯作者 Tel: 86-871-4101463; E-mail: dwang@yunnanbaiyao.com.cn

2 提取与分离

10 kg虎尾草药材粗粉,用60%乙醇回流提取3次,提取液合并减压浓缩,浸膏加适量水溶解后上大孔吸附树脂柱,依次用水、30%乙醇和70%乙醇洗脱,70%乙醇洗脱部分得浸膏985 g,取100 g上聚酰胺柱依次用水、50%乙醇和70%乙醇溶液洗脱得A(15.1 g)、B(35.2 g)、C(22.4 g)三部分;取C部分5 g上硅胶柱,用不同比例的氯仿-甲醇洗脱,得化合物1(36 mg)和2(41 mg);取B部分5 g上硅胶柱,用不同比例的氯仿-甲醇(加1%甲酸)洗脱,得化合物3(58 mg)和4(87 mg);取A部分上硅胶柱,用氯仿-甲醇(4:1)洗脱,得A1(1.53 g)和A2(2.57 g)二部分,取A1甲醇溶解后过LH-20柱,然后上C-18柱,用不同比例的甲醇-水反复洗脱纯化得化合物5(31 mg)和6(36 mg);取A2甲醇溶解后过LH-20柱,然后上C-18柱,用不同比例的甲醇-水反复洗脱纯化得化合物7(60 mg)和8(44 mg)。

3 结构鉴定

化合物1 黄色粉末状结晶(甲醇), mp. 309~310 °C^[3,4], HClMg反应呈阳性; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 257, 372; LC-ESMS显示分子量为302。¹H NMR (300 MHz, Methanol-*d*₄) δ : 7.72 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.62 (1H, dd, *J* = 2.2, 10.7 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8'), 6.17 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6'), 12.45 (1H, s, 5-OH), 10.76 (1H, s, 7-OH), 9.56, 9.35, 9.27 (each 1H, s, 3, 3', 4'-OH)。上述质谱数据与文献^[4]基本一致。晶体在3种条件下薄层层析与槲皮素对照品 *R_f* 值一致,故鉴定为槲皮素(querletin)。

化合物2 黄色粉末状结晶(甲醇), mp. 277~279 °C^[3], HClMg反应呈阳性; LC-ESMS显示分子量为286。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 265, 367。¹H NMR (300 MHz, Methanol-*d*₄) δ : 8.06 (2H, d, *J* = 9.3 Hz, H-2', H-6'), 6.88 (2H, *J* = 9.3 Hz, H-3', H-5'), 6.86 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8'), 6.15 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6'), 12.08 (1H, s, 5-OH), 9.72 (1H, s, 7-OH), 9.45, 9.02 (each 1H, s, 3, 4'-OH)。上述数据与文献^[4]基本一致。晶体在3种条件下薄层层析与山奈酚对照品 *R_f* 值一致,故鉴定为山奈酚(kaempferol)。

化合物3 淡黄色针状结晶, mp. 225~227 °C,

HClMg反应呈红色, α -萘酚呈紫红色环。UV $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ nm: 257, 359。NFAB-MS *m/z*: 463 (*M*-1)⁺, 301 [*M*-glc + H]⁺。晶体用5%硫酸液水解得黄色针晶,熔点308~309 °C,其纸层析和薄层层析与槲皮素对照品 *R_f* 值一致,糖溶液薄层层析与半乳糖 *R_f* 值一致,晶体紫外带I与苷元槲皮素比较,紫移10 nm,锆-柠檬酸反应阴性。根据以上试验结果和数据,确定该化合物为槲皮素-3-O-半乳糖苷即金丝桃苷(hyperin)。

化合物4 淡黄色针状结晶, mp. 180~182 °C^[2], HClMg反应呈红色, α -萘酚呈紫红色环。UV $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ nm: 257, 359。NFAB-MS *m/z*: 609 (*M*-1)⁺, 301 [*M*-rha-glc + H]⁺。晶体用5%硫酸溶液水解得黄色针晶,熔点308~310 °C,纸层析和薄层层析与槲皮素对照品 *R_f* 值一致,糖溶液薄层层析显示两个糖的色斑,分别与鼠李糖和葡萄糖的 *R_f* 值一致。晶体与芦丁标准品一起做薄层层析,二者的 *R_f* 值一致,二者相混后熔点不下降。根据以上试验结果和数据,该化合物确定为芦丁(Rutin)。

化合物5 黄色粉末, [α]_D^{25.2} -84.87 (c 0.271, CH₃OH), 分子式 C₃₃H₄₀O₂₀。UV $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ nm: 253, 356。加位移试剂 NaOAc, AlCl₃, AlCl₃/HCl显示分子中具有3-O、7-OH、3',4'-OH取代, RU $\lambda_{\max}^{\text{KB}}$ cm⁻¹: 3427 (OH), 2931, 1654 (CO), 1609 (CO), 1507, 1500, 1456, 1449, 1361, 1303, 1271, 1203, 1169, 1133, 1088, 1053, 981, 813; NFAB-MS *m/z*: 755 (*M*-1)⁺, 609 [*M*-rha]⁺, 461 [*M*-2 × rha + H]⁺, 300 [*M*-2 × rha-gal]⁺。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.17 (1H, s, H-6), 6.38 (1H, s, H-8), 7.47 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 7.67 (1H, dd, *J* = 1.9, 8.4 Hz, H-6'), 5.56 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, Gal-1), 3.72~3.80 (1H, m, Gal-2), 3.55~3.58 (1H, m, Gal-3), 3.27~3.37 (1H, m, Gal-4), 3.55~3.58 (1H, m, Gal-5), 3.55~3.58 (1H, m, Gal-6), 3.20 (1H, m, Gal-6), 5.04 (1H, s, Rha1-1), 3.72~3.80 (1H, m, Rha1-2), 3.47 (1H, m, Rha1-3), 3.07~3.15 (1H, m, Rha1-4), 3.72~3.80 (1H, m, Rha1-5), 0.79 (1H, d, *J* = 6.2 Hz, Rha1-6), 4.37 (1H, s, Rha2-1), 3.27~3.37 (1H, m, Rha2-2), 3.55~3.58 (1H, m, Rha2-3), 3.07~3.15 (1H, m, Rha2-4), 3.27~3.37 (1H, m, Rha2-5), 1.04 (1H, d, *J* = 6.1 Hz, Rha2-6); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.2 (C-2), 132.9 (C-3), 177.2 (C-4), 161.3 (C-5), 98.7 (C-

6), 164.1 (C-7) 93.5 (C-8), 156.2 (C-9), 103.9 (C-10), 121.1 (C-1), 115.7 (C-2), 144.9 (C-3), 148.4 (C-4), 115.2 (C-5), 122.1 (C-6), 99.0 (Gal, C-1), 74.8 (Gal, C-2), 73.3 (Gal, C-3), 70.4 (Gal, C-4), 73.9 (Gal, C-5), 64.9 (Gal, C-6), 100.5 (Rha1, C-1), 70.6 (Rha1, C-2), 70.6 (Rha1, C-3), 71.9 (Rha1, C-4), 68.6 (Rha1, C-5), 17.3 (Rha1, C-6), 100.0 (Rha2, C-1), 70.7 (Rha2, C-2), 68.3 (Rha2, C-3), 71.9 (Rha2, C-4), 68.2 (Rha2, C-5), 17.9 (Rha2, C-6)。其氢谱和碳谱显示其分子中有三个糖基和一个 3,5,7,3',4 五羟基黄酮醇片段,应用 COSY、TOCSY、HMQC、HMBC 等二维核磁共振技术,证明该化合物分子中含有三个六碳糖 (一个 β -D 吡喃半乳糖、二个 α -L 吡喃鼠李糖),二个 α -L 吡喃鼠李糖分别连接在 β -D 吡喃半乳糖的 2 位和 6 位,组成的三糖链与苷元 3 位形成苷键。因此该化合物确定为 3,5,7,3',4 五羟基黄酮-3-O-(2,6-二-O- α -L 吡喃鼠李糖)- β -D 吡喃半乳糖苷^[5]。

化合物 6 黄色粉末, $[\alpha]_{\text{D}}^{25.7} -71.43^{\circ} (\text{c } 0.910, \text{CH}_3\text{OH})$ 。分子式为 $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{20}$ 。 $\text{R}_{\text{max}}^{\text{KB}} \text{ cm}^{-1}$: 3428 (OH), 2929, 1654 (CO), 1610 (CO), 1507, 1457, 1362, 1303, 1205, 1067。 $\text{UV}_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ nm}$: 255, 357, 通过加位试剂 $\text{NaOAc}, \text{AlCl}_3, \text{AlCl}_3/\text{HCl}$ 显示分子中具有 3-O、3',4'-OH 取代。 $\text{NEAB-MS } m/z$: 755 ($\text{M}-1$)⁺, 609 [$\text{M}-\text{rha}$]⁺, 301 [$\text{M}-2 \times \text{rha-glc} + \text{H}$]⁺。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.15 (1H, s, H-6), 6.34 (1H, s, H-8), 7.47 (1H, s, H-2), 6.82 (1H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, H-5), 7.51 (1H, dd, $J = 1.8, 8.5 \text{ Hz}$, H-6), 5.51 (1H, d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, Glc-1), 3.45~3.47 (1H, m, Glc-2), 3.34~3.37 (1H, m, Glc-3), 3.03~3.15 (1H, m, Glc-4), 3.21~3.24 (1H, m, Glc-5), 3.67~3.76 (1H, m, Glc-6), 3.21~3.24 (1H, m, Glc-6), 5.04 (1H, s, Rha1-1), 3.67~3.76 (1H, m, Rha1-2), 3.45~3.47 (1H, m, Rha1-3), 3.03~3.15 (1H, m, Rha1-4), 3.67~3.76 (1H, m, Rha1-5), 0.78 (1H, d, $J = 6.2 \text{ Hz}$, Rha1-6), 4.33 (1H, s, Rha2-1), 3.34~3.37 (1H, m, Rha2-2), 3.21~3.24 (1H, m, Rha2-3), 3.03~3.15 (1H, m, Rha2-4), 3.21~3.24 (1H, m, Rha2-5), 0.95 (1H, d, $J = 6.2 \text{ Hz}$, Rha2-6); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 156.7 (C-2), 132.8 (C-3), 177.2 (C-4), 161.0 (C-5), 98.9 (C-6), 164.7 (C-7), 93.8 (C-8), 156.6 (C-9), 103.9 (C-10), 121.4 (C-1), 116.1 (C-2), 144.8 (C-3), 148.4 (C-4),

115.2 (C-5), 121.7 (C-6), 98.7 (Glc, C-1), 77.3 (Glc, C-2), 77.2 (Glc, C-3), 70.4 (Glc, C-4), 75.8 (Glc, C-5), 67.2 (Glc, C-6), 100.6 (Rha1, C-1), 70.6 (Rha1, C-2), 70.7 (Rha1, C-3), 71.9 (Rha1, C-4), 68.4 (Rha1, C-5), 17.3 (Rha1, C-6), 100.9 (Rha2, C-1), 70.6 (Rha2, C-2), 70.4 (Rha2, C-3), 71.9 (Rha2, C-4), 68.4 (Rha2, C-5), 17.8 (Rha2, C-6)。其氢谱和碳谱显示其分子中有三个糖基和一个 3,5,7,3',4 五羟基黄酮醇片段,应用 COSY、TOCSY、HMQC、HMBC 等二维核磁共振技术,证明该化合物分子中含有三个六碳糖 (一个 β -D 吡喃葡萄糖、二个 α -L 吡喃鼠李糖),一个 α -L 吡喃鼠李糖连接在 β -D 吡喃葡萄糖的 2 位,组成的二糖链与苷元 3 位形成苷键,一个 α -L 吡喃鼠李糖连接苷元 7 位。因此该化合物确定为 3,5,7,3',4 五羟基黄酮-7-O- α -L 吡喃鼠李糖-3-O- α -L 吡喃鼠李糖 (1-2) β -D 吡喃葡萄糖苷^[6]。

化合物 7 黄色粉末, $[\alpha]_{\text{D}}^{25.9} -100.75^{\circ} (\text{c } 0.311, \text{CH}_3\text{OH})$, 分子式 $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{19}$ 。 $\text{R}_{\text{max}}^{\text{KB}} \text{ cm}^{-1}$: 3418 (OH), 2931, 1653 (CO), 1610 (CO), 1506, 1456, 1362, 1300, 1278, 1208, 1179, 1136, 1085, 1054, 979, 839, 813。 $\text{UV}_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ nm}$: 264, 346。通过加位试剂 $\text{NaOAc}, \text{AlCl}_3, \text{AlCl}_3/\text{HCl}$ 显示分子中具有 3-O、7-OH、4'-OH 取代。 $\text{NEAB-MS } m/z$: 739 ($\text{M}-1$)⁺, 593 [$\text{M}-1-\text{rha}$]⁺, 285 [$\text{M}-2 \times \text{rha-Gal} + \text{H}$]⁺。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.66 (1H, s, 5-OH), 6.18 (1H, d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, H-6), 6.40 (1H, d, $J = 1.6 \text{ Hz}$, H-8), 8.03 (1H, d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, H-2), 6.85 (1H, d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, H-3), 6.85 (1H, d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, H-5), 8.03 (1H, d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, H-6), 5.54 (1H, d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, Gal-1), 3.73~3.76 (1H, m, Gal-2), 3.42~3.57 (1H, m, Gal-3), 3.42~3.57 (1H, m, Gal-4), 3.42~3.57 (1H, m, Gal-5), 3.42~3.57 (1H, m, Gal-6), 3.34 (1H, m, Gal-6), 5.03 (1H, s, Rha1-1), 3.73~3.76 (1H, m, Rha1-2), 3.42~3.57 (1H, m, Rha1-3), 3.15 (1H, m, Rha1-4), 3.73~3.76 (1H, m, Rha1-5), 0.77 (1H, d, $J = 6.2 \text{ Hz}$, Rha1-6), 4.34 (1H, s, Rha2-1), 3.42~3.57 (1H, m, Rha2-2), 3.42~3.57 (1H, m, Rha2-3), 3.15 (1H, m, Rha2-4), 3.42~3.57 (1H, m, Rha2-5), 1.04 (1H, d, $J = 6.1 \text{ Hz}$, Rha2-6); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 156.4 (C-2), 132.7 (C-3), 177.3 (C-4), 161.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.3 (C-7), 93.8 (C-8), 156.4 (C-9), 104.0 (C-10), 121.0

(C-1), 130.9 (C-2), 115.1 (C-3), 159.9 (C-4), 115.1 (C-5), 130.9 (C-6), 99.0 (Gal, C-1), 74.9, (Gal, C-2), 73.4 (Gal, C-3), 70.5 (Gal, C-4), 73.9 (Gal, C-5), 65.3 (Gal, C-6), 100.7 (Rha1, C-1), 70.7 (Rha1, C-2), 70.7 (Rha1, C-3), 72.0 (Rha1, C-4), 68.6 (Rha1, C-5), 17.3 (Rha1, C-6), 100.2 (Rha2, C-1), 70.7 (Rha2, C-2), 68.3 (Rha2, C-3), 72.0 (Rha2, C-4), 68.2 (Rha2, C-5), 18.0 (Rha2, C-6). 其氢谱和碳谱显示其分子中有三个糖基和一个 3,5,7,4 四羟基黄酮醇片段,应用 COSY、TOCSY、HMQC、HMBC、ROESY 等二维核磁共振技术,证明该化合物分子中含有三个六碳糖(一个 β -D 吡喃半乳糖、二个 α -L 吡喃鼠李糖),二个 α -L 吡喃鼠李糖分别连接在 β -D 吡喃半乳糖的 2 位和 6 位,组成的三糖链与苷元 3 位形成苷键。因此该化合物确定为 3,5,7,4 四羟基黄酮-3-O-(2,6-二-O- α -L 吡喃鼠李糖)- β -D 吡喃半乳糖苷^[7]。

化合物 8 黄色粉末, $[\alpha]_D^{26.2} -72.72$ (c 0.259, CH₃OH), 分子式 C₃₃H₄₀O₁₉。 $R_{\max}^{KB}$ cm⁻¹: 3418 (OH), 2930, 1658 (CO), 1610 (CO), 1506, 1455, 1361, 1304, 1212, 1179, 1137, 1061, 838, 810。 $UV\lambda_{\max}^{CH_3OH}$ nm: 264, 346。通过加位移试剂 NaOAc、AlCl₃、AlCl₃/HCl 显示分子中具有 3-O、4'-OH 取代。NFAB-MS m/z : 739 [M-1]⁺, 593 [M-rha]⁺, 431 [M-rha-glc]⁺, 285 [M-2 × rha-Glc + H]⁺。 ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 6.18 (1H, s, H-6), 6.39 (1H, s, H-8), 7.94 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-2), 6.86 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-3), 6.86 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-5), 7.94 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-6), 5.47 (1H, d, J = 6.9 Hz, Glc-1), 3.42 (1H, m, Glc-2), 3.42 (1H, m, Glc-3), 3.05 (1H, m, Glc-4), 3.21 (1H, m, Glc-5), 3.65 (1H, d, J = 10.5 Hz, Glc-6), 3.20 (1H, m, Glc-6), 5.04 (1H, s, Rha1-1), 3.72 (1H, m, Rha1-2), 3.42 (1H, m, Rha1-3), 3.15 (1H, m, Rha1-4), 3.72 (1H, m, Rha1-5), 0.79 (1H, d, J = 6.1 Hz, Rha1-6), 4.30 (1H, s, Rha2-1), 3.42 (1H, m, Rha2-2), 3.21 (1H, m, Rha2-3), 3.05 (1H, m, Rha2-4), 3.21 (1H, m, Rha2-5), 0.94 (1H, d, J = 6.1 Hz, Rha2-6); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.9 (C-2), 132.6 (C-3), 177.3 (C-4), 161.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.2 (C-7), 93.8 (C-8), 156.5 (C-9), 104.0

(C-10), 121.0 (C-1), 130.8 (C-2), 115.1 (C-3), 159.8 (C-4), 115.1 (C-5), 130.8 (C-6), 98.7 (Glc, C-1), 77.3 (Glc, C-2), 77.1 (Glc, C-3), 70.6 (Glc, C-4), 75.6 (Glc, C-5), 66.9 (Glc, C-6), 100.6 (Rha1, C-1), 70.4 (Rha1, C-2), 70.6 (Rha1, C-3), 71.8 (Rha1, C-4), 68.3 (Rha1, C-5), 17.3 (Rha1, C-6), 100.8 (Rha2, C-1), 70.4 (Rha2, C-2), 70.6 (Rha2, C-3), 71.8 (Rha2, C-4), 68.3 (Rha2, C-5), 17.7 (Rha2, C-6)。其氢谱和碳谱显示其分子中有三个糖基和一个 3,5,7,4 四羟基黄酮醇片段,应用 COSY、TOCSY、HMQC、HMBC、ROESY 等各种二维核磁共振技术,证明该化合物分子中含有三个六碳糖(一个 β -D 吡喃葡萄糖、二个 α -L 吡喃鼠李糖),一个 α -L 吡喃鼠李糖连接在 β -D 吡喃葡萄糖的 2 位,组成的二糖链与苷元 3 位形成苷键,一个 α -L 吡喃鼠李糖连接 7 位。因此该化合物确定为 3,5,7,4 四羟基黄酮-7-O- α -L 吡喃鼠李糖-3-O- α -L 吡喃鼠李糖 (1-2)- β -D 吡喃葡萄糖苷^[6]。

致谢:感谢中国科学院昆明植物研究所仪器组代测波谱数据。

参考文献

- 1 Yunnan Provincial Chinese Medicinal Materials Company (云南省药材公司). List of Chinese Medicinal Materials Resource in Yunnan (云南中药资源名录). Beijing: Science press, 1993: 396
- 2 Wan JF (万近福), Fu Y (傅悦), Gao CK (高崇昆). CN1772018
- 3 Su YF (苏艳芳), Liu JS (刘建生), Guo DA (果德安), et al Seven flavonoids from aerial parts of *Conyza blinii* J Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2001, 32: 496-497.
- 4 Yu ZB (于志斌), Yang GY (杨广义), Wu X (吴霞), et al Study on the Chemical Constituents of *Sedum aizoon* L. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2007, 19: 67-69.
- 5 Yasukawa K, Sekine H, Takido M. Two flavonol glycosides from *Lysimachia fortunei* Phytochemistry, 1989, 28: 2215-2216
- 6 Mulinacci N, Vincieri EF, Baldi A, et al Flavonol glycosides from *Sedum telephium* subspecies maximum leaves Phytochemistry, 1995, 38: 531-533
- 7 Yasukawa K, Takido M. A flavonol glycoside from *Lysimachia mauritiana* Phytochemistry, 1987, 26: 1224-1226