

## 点地梅中的黄酮苷成分

雷军<sup>1</sup>, 肖云川<sup>1</sup>, 王文静<sup>2</sup>, 席贞<sup>1</sup>, 余敏<sup>1</sup>, 黄静<sup>1\*</sup>

(1. 四川大学 华西药学院, 四川 成都 610041;

2. 云南中医学院, 云南 昆明 650500)

**【摘要】** 目的: 对点地梅的化学成分进行研究。方法: 运用多种色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果: 从点地梅 95% 乙醇提取物的正丁醇萃取部分中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为山柰酚 3-O-(3-O-乙酰基)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷(1), 山柰酚 3-O-(2-O-乙酰基)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷(2), 山柰酚 7-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷(3), 山柰酚 3-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷(4), 山柰酚 3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(5), 山柰酚 3-O-(3-O-乙酰基)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-7-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷(6), 山柰酚 3-O-(4-O-乙酰基)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-7-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷(7), 槲皮素 3-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷(8), 槲皮素 3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(9), 杨梅素 3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(10)。结论: 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

**【关键词】** 报春花科; 点地梅; 黄酮; 化学成分

点地梅 *Androsace umbellata* (Lour.) Merr. 属于报春花科点地梅属植物<sup>[1]</sup>, 又叫喉咙草、佛顶珠、地胡椒、五月朝天、小虎耳草、铜钱草、白花草等<sup>[2]</sup>。该植物主产于秦岭以南各省区, 东北、华北也有分布; 在民间主要用于扁桃腺炎、咽喉炎、口腔炎和跌打损伤等治疗<sup>[3]</sup>。该植物的化学成分研究鲜有报道<sup>[4-5]</sup>。为了解该植物的药用物质基础, 发现结构新颖且具有生物活性的天然产物, 作者曾从该植物中分离得到 12 个黄酮醇苷类化合物, 其中 2 个为新化合物<sup>[6]</sup>。再继续对该植物全草的正丁醇萃取部分的化学成分研究中, 又分离得到 10 个黄酮苷类化合物, 均为首次从该植物中分离得到。

### 1 材料

核磁共振用 Bruker AV-400 和 Varian Unity INOVA 400/54 核磁共振仪测定; 红外光谱用 Nicolet FT-IR 200XV 仪测定, KBr 液膜法, KBr 压片法; 质谱用 VG Autospec 3000 型质谱仪和 VG 70 型质谱仪; ZF-7 三用紫外分析仪(巩义市英峪予华仪器厂); 旋转蒸发仪 BC-R201B(上海贝凯生物化工设备有限公司); BS224S 电子天平(Sartorius)。色谱硅胶 G、H、柱色谱硅胶(100~200 目和 200~300 目)和聚酰胺(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20(Amersham Biosciences), MCI-gel CHP20P(75~150  $\mu$ m)。C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, DMSO-*d*<sub>6</sub> 和 TMS 内标(百灵威化学技术有限公司); 其他有机试剂均为分析纯。

植物全草于 2006 年 9 月采自湖南省怀化市, 由四川大学华西药学院王曙教授鉴定为点地梅 *A. umbellata*。凭证标本(No. 200609LJ) 现保存于四川大学华西药学院天然药物学系。

2 提取分离

取干燥并剪碎的点地梅全草 7.5 kg, 用 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩得到总浸膏(825 g)。总浸膏用适量水溶解后, 依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 分别得到石油醚萃取浸膏 45 g, 二氯甲烷萃取浸膏 45 g, 乙酸乙酯萃取浸膏 85 g 和正丁醇萃取浸膏 105 g。

取正丁醇萃取浸膏 95 g, 硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇-水(9:1:0.1, 8:2:0.2, 7:3:0.3, 5:5:0.5) 梯度洗脱, 得到 6 部分(Frs. 1~6)。Fr. 2 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇-水(9:1:0.1~8:2:0.2) 梯度洗脱, 再经葡聚糖凝胶 LH-20 柱色谱(甲醇-二氯甲烷, 10:0~1:1) 和聚酰胺柱色谱(甲醇-水, 10%~100%) 分离纯化, 得到化合物 1 和 2(45 mg), 3(14 mg), 4(34 mg), 5(8 mg), 6 和 7(360 mg), 8(12 mg)。Fr. 4 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇-水(9:1:0.1~8:2:0.2~7:3:0.3) 梯度洗脱, 再经聚酰胺柱色谱(甲醇-水, 10%~100%) 和葡聚糖凝胶 LH-20 柱色谱(甲醇-水, 10%~100%)

**【稿件编号】** 20101229009

**【通信作者】** \* 黄静, Tel: (028) 85503045, E-mail: huangj\_pharm@scu.edu.cn

**【作者简介】** 雷军, 博士研究生

分离纯化,得到化合物**9**(9 mg)。Fr. 5经硅胶柱色谱分离,二氯甲烷-甲醇-水(8:2:0.2~7:3:0.3~6:4:0.4)梯度洗脱,再经聚酰胺柱色谱(甲醇-水,10%~100%),MCI柱色谱(甲醇-水,10%~100%)及葡聚糖凝胶 LH-20 柱色谱(甲醇-水,10%~100%)分离纯化,得到化合物**10**(5 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物**1** 黄色粉末,三氯化铁-铁氰化钾,盐酸-镁粉及 Molish 反应阳性,分子式  $C_{23}H_{22}O_{11}$ ,ESI-MS(negative)  $m/z$  473  $[M - H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO- $d_6$ ,400 MHz)  $\delta$ : 12.59(1H,s,5-OH),10.92(1H,s,7-OH),10.24(1H,s,4'-OH),9.42(1H,s,3-OH),7.78(2H,d, $J=8.8$  Hz,H-2',6') 6.92(2H,d, $J=8.8$  Hz,H-3',5') 6.43(1H,d, $J=1.6$  Hz,H-8) 6.22(1H,d, $J=1.6$  Hz,H-6) 5.31(1H,d, $J=1.2$  Hz,H-1 of 3-O-Rha) 4.77(1H,dd, $J=10.0$  Hz,3.2 Hz,H-3 of 3-O-Rha) 3.11~4.20(3H of 3-O-Rha) 2.06(3H,s,CH<sub>3</sub>CO),0.84(3H,d, $J=6.0$  Hz,6-CH<sub>3</sub> of 3-O-Rha)。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO- $d_6$ ,100 MHz)  $\delta$ : 177.7(C-4),164.5(C-7),161.5(C-5),160.3(C-4'),157.5(C-2),156.7(C-9),134.4(C-3),130.8(C-2',6'),120.6(C-1'),115.9(C-3',5'),104.3(C-10),99.0(C-6),94.0(C-8),101.8(C-1 of 3-O-Rha),74.0(C-3 of 3-O-Rha),70.9(C-5 of 3-O-Rha),68.2(C-4 of 3-O-Rha),67.7(C-2 of 3-O-Rha),17.6(C-6 of 3-O-Rha),170.5(CH<sub>3</sub>CO),21.4(CH<sub>3</sub>CO)。以上核磁数据与文献中[7]中报道的基本一致,故鉴定该化合物为山柰酚 3-O-(3-O-乙酰基)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物**2** 黄色粉末,三氯化铁-铁氰化钾,盐酸-镁粉及 Molish 反应阳性,分子式  $C_{23}H_{22}O_{11}$ ,ESI-MS(negative)  $m/z$  473  $[M - H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO- $d_6$ ,400 MHz)  $\delta$ : 12.53(1H,s,5-OH),10.92(1H,s,7-OH),10.24(1H,s,4'-OH),9.42(1H,s,3-OH),7.77(2H,d, $J=8.8$  Hz,H-2',6') 6.93(2H,d, $J=8.8$  Hz,H-3',5') 6.43(1H,d, $J=1.6$  Hz,H-8),6.22(1H,d, $J=1.6$  Hz,H-6),5.31(1H,d, $J=1.2$  Hz,H-1 of 3-O-Rha),5.03(1H,dd, $J=3.2$ ,1.6 Hz,H-2 of 3-O-Rha) 3.11~4.20(3H of 3-O-Rha) 2.03(3H,s,CH<sub>3</sub>CO) 0.84(3H,d, $J=6.0$  Hz,6-CH<sub>3</sub> of 3-O-Rha)。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO- $d_6$ ,

100 MHz)  $\delta$ : 177.7(C-4),164.5(C-7),161.5(C-5),160.3(C-4'),157.4(C-2),156.7(C-9),133.6(C-3),130.8(C-2',6'),120.5(C-1'),115.9(C-3',5'),104.3(C-10),99.0(C-6),94.0(C-8),98.6(C-1 of 3-O-Rha),71.8(C-4 of 3-O-Rha),71.6(C-2 of 3-O-Rha),70.9(C-5 of 3-O-Rha),68.6(C-3 of 3-O-Rha),17.6(C-6 of 3-O-Rha),169.7(CH<sub>3</sub>CO),21.0(CH<sub>3</sub>CO)。以上核磁数据与文献中[7]中报道的基本一致,故鉴定该化合物为山柰酚 3-O-(2-O-乙酰基)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物**3** 淡黄色细针晶(甲醇),mp 226~228 °C(甲醇),三氯化铁-铁氰化钾,盐酸-镁粉及 Molish 反应阳性,分子式  $C_{21}H_{20}O_{10}$ ,ESI-MS(negative)  $m/z$  431  $[M - H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO- $d_6$ ,400 MHz)  $\delta$ : 12.48(1H,s,5-OH),10.17(1H,s,4'-OH),9.57(1H,s,3-OH),8.09(2H,d, $J=8.8$  Hz,H-2',6'),6.93(2H,d, $J=8.8$  Hz,H-3',5'),6.83(1H,d, $J=1.6$  Hz,H-8),6.42(1H,d, $J=1.6$  Hz,H-6),5.55(1H,d, $J=1.2$  Hz,H-1 of 7-O-Rha) 3.30~3.84(4H of 7-O-Rha) 1.13(3H,d, $J=6.0$  Hz,6-CH<sub>3</sub> of 7-O-Rha)。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO- $d_6$ ,100 MHz)  $\delta$ : 176.3(C-4),161.6(C-7),160.6(C-5),159.6(C-4'),155.9(C-9),147.9(C-9),136.2(C-3),129.9(C-2',6'),121.5(C-1'),115.9(C-3',5'),104.9(C-10),99.0(C-6),94.5(C-8),98.6(C-1 of 7-O-Rha),71.8(C-4 of 7-O-Rha),70.4(C-3 of 7-O-Rha),70.3(C-5 of 7-O-Rha),70.0(C-2 of 7-O-Rha),18.1(C-6 of 7-O-Rha)。以上核磁数据与文献中[8]中报道的基本一致,故鉴定该化合物为山柰酚 7-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物**4** 黄色粉末(甲醇),三氯化铁-铁氰化钾,盐酸-镁粉及 Molish 反应阳性,分子式  $C_{21}H_{20}O_{10}$ ,ESI-MS(negative)  $m/z$  431  $[M - H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO- $d_6$ ,400 MHz)  $\delta$ : 12.60(1H,s,5-OH),10.89(1H,s,7-OH),10.26(1H,s,4'-OH),7.74(2H,d, $J=8.8$  Hz,H-2',6') 6.90(2H,d, $J=8.8$  Hz,H-3',5') 6.39(1H,d, $J=1.6$  Hz,H-8),6.19(1H,d, $J=1.6$  Hz,H-6),5.27(1H,d, $J=1.2$  Hz,H-1 of 3-O-Rha) 3.04~3.97(4H of 3-O-Rha) 0.77(3H,d, $J=6.0$  Hz,6-CH<sub>3</sub> of 3-O-Rha)。<sup>13</sup>C-NMR 数据(DMSO- $d_6$ ,100 MHz)  $\delta$ : 178.0(C-4),165.0(C-7),161.6(C-5),160.3(C-4'),157.5

(C-2), 156.9 (C-9), 134.5 (C-3), 130.9 (C-2', 6'), 120.9 (C-1'), 115.7 (C-3', 5'), 104.3 (C-10), 99.2 (C-6), 94.2 (C-8), 102.1 (C-1 of 3-O-Rha), 71.4 (C-4 of 3-O-Rha), 70.9 (C-3 of 3-O-Rha), 70.7 (C-5 of 3-O-Rha), 70.4 (C-2 of 3-O-Rha), 17.8 (C-6 of 3-O-Rha)。以上核磁数据与文献中[9]中报道的基本一致,故鉴定该化合物为山柰酚 3-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷。

**化合物5** 黄色针晶(甲醇), mp 223 ~ 224 °C (甲醇), 三氯化铁-铁氰化钾 盐酸-镁粉及 Molish 反应阳性, 分子式  $C_{21}H_{20}O_{11}$ , ESI-MS (negative)  $m/z$  447 [M - H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 10.88 (1H, s, 7-OH), 10.20 (1H, s, 4'-OH), 8.04 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.21 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.46 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1 of 3-O-Glc), 3.08 ~ 4.46 (6H of 3-O-Glc)。 <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 177.6 (C-4), 164.1 (C-7), 161.3 (C-5), 159.1 (C-4'), 156.5 (C-2), 156.3 (C-9), 133.5 (C-3), 131.0 (C-2', 6'), 120.9 (C-1'), 115.1 (C-3', 5'), 104.1 (C-10), 98.7 (C-6), 93.8 (C-8), 101.1 (C-1 of 3-O-Glc), 77.5 (C-5 of 3-O-Glc), 76.4 (C-3 of 3-O-Glc), 74.2 (C-2 of 3-O-Glc), 69.9 (C-4 of 3-O-Glc), 60.8 (C-6 of 3-O-Glc)。以上核磁数据与文献中[10-11]中报道的基本一致,故鉴定该化合物为山柰酚 3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

**化合物6** 黄色粉末(甲醇), 三氯化铁-铁氰化钾 盐酸-镁粉及 Molish 反应阳性, 分子式  $C_{29}H_{32}O_{15}$ , ESI-MS (negative)  $m/z$  619 [M - H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 MHz)  $\delta$ : 13.14 (1H, s, 5-OH), 8.10 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 7.34 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.97 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.78 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.29 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-1 of 7-O-Rha), 6.25 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-1 of 3-O-Rha), 5.90 (1H, dd,  $J = 9.6, 3.2$  Hz, H-3 of 3-O-Rha), 4.14 ~ 4.71 (6H of 7-O-Rha and 3-O-Rha), 1.94 (3H, s, CH<sub>3</sub>CO), 1.64 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 6-CH<sub>3</sub> of 7-O-Rha), 1.44 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz, 6-CH<sub>3</sub> of 3-O-Rha)。 <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz)  $\delta$ : 179.0 (C-4), 162.8 (C-7), 162.4 (C-5), 161.9 (C-4'), 158.4 (C-2), 157.1 (C-9), 135.8 (C-3), 131.6 (C-2', 6'), 121.4 (C-1'), 116.5 (C-3', 5'), 107.0 (C-10), 100.4 (C-6), 94.9 (C-8), 103.4 (C-1 of 3-O-Rha), 75.0 (C-4 of 3-O-Rha), 72.3 (C-2 of 3-O-Rha), 71.4 (C-3 of 3-O-Rha), 69.3 (C-5 of 3-O-Rha), 17.8 (C-6 of 3-O-Rha), 100.0 (C-1 of 7-O-Rha), 73.5 (C-4 of 7-O-Rha), 72.3 (C-3 of 7-O-Rha), 71.8 (C-5 of 7-O-Rha), 71.6 (C-2 of 7-O-Rha), 18.6 (C-6 of 7-O-Rha), 170.9 (CH<sub>3</sub>CO), 21.0 (CH<sub>3</sub>CO)。以上核磁数据与文献中[13]中报道的基本一致,故鉴定该化合物为山柰酚 3-O-(4-O-乙酰基)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-7-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷。

6'), 123.8 (C-1'), 116.5 (C-3', 5'), 107.0 (C-10), 100.4 (C-6), 94.9 (C-8), 103.4 (C-1 of 3-O-Rha), 75.7 (C-3 of 3-O-Rha), 72.3 (C-5 of 3-O-Rha), 69.9 (C-4 of 3-O-Rha), 69.5 (C-2 of 3-O-Rha), 18.2 (C-6 of 3-O-Rha), 100.0 (C-1 of 7-O-Rha), 73.5 (C-4 of 7-O-Rha), 72.3 (C-3 of 7-O-Rha), 71.6 (C-5 of 7-O-Rha), 71.4 (C-2 of 7-O-Rha), 18.6 (C-6 of 7-O-Rha), 170.9 (CH<sub>3</sub>CO), 21.1 (CH<sub>3</sub>CO)。以上核磁数据与文献中[12]中报道的基本一致,故鉴定该化合物为山柰酚 3-O-(3-O-乙酰基)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-7-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷。

**化合物7** 黄色粉末(甲醇), 三氯化铁-铁氰化钾 盐酸-镁粉及 Molish 反应阳性, 分子式  $C_{29}H_{32}O_{15}$ , ESI-MS (negative)  $m/z$  619 [M - H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 MHz)  $\delta$ : 13.14 (1H, s, 5-OH), 8.02 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 7.31 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.97 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.79 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.25 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-1 of 7-O-Rha), 6.18 (1H, d,  $J = 0.8$  Hz, H-1 of 3-O-Rha), 5.78 (1H, t,  $J = 9.6$  Hz, H-4 of 3-O-Rha), 4.14 ~ 4.71 (6H of 7-O-Rha and 3-O-Rha), 1.98 (3H, s, CH<sub>3</sub>CO), 1.64 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 6-CH<sub>3</sub> of 7-O-Rha), 1.18 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz, 6-CH<sub>3</sub> of 3-O-Rha)。 <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz)  $\delta$ : 179.0 (C-4), 162.8 (C-7), 162.4 (C-5), 161.9 (C-4'), 158.4 (C-2), 157.1 (C-9), 135.8 (C-3), 131.6 (C-2', 6'), 121.4 (C-1'), 116.5 (C-3', 5'), 107.0 (C-10), 100.4 (C-6), 94.9 (C-8), 103.4 (C-1 of 3-O-Rha), 75.0 (C-4 of 3-O-Rha), 72.3 (C-2 of 3-O-Rha), 71.4 (C-3 of 3-O-Rha), 69.3 (C-5 of 3-O-Rha), 17.8 (C-6 of 3-O-Rha), 100.0 (C-1 of 7-O-Rha), 73.5 (C-4 of 7-O-Rha), 72.3 (C-3 of 7-O-Rha), 71.8 (C-5 of 7-O-Rha), 71.6 (C-2 of 7-O-Rha), 18.6 (C-6 of 7-O-Rha), 170.9 (CH<sub>3</sub>CO), 21.0 (CH<sub>3</sub>CO)。以上核磁数据与文献中[13]中报道的基本一致,故鉴定该化合物为山柰酚 3-O-(4-O-乙酰基)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-7-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷。

**化合物8** 黄色粉末(甲醇), 三氯化铁-铁氰化钾 盐酸-镁粉及 Molish 反应阳性, 分子式  $C_{21}H_{20}O_{11}$ , ESI-MS (negative)  $m/z$  447 [M - H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 12.66 (1H, s, 5-OH), 10.88

(1H  $\delta$  7-OH) 9.73 (1H  $\delta$  4'-OH) 9.37 (1H  $\delta$  3'-OH) 7.30 (1H  $d$   $J=2.4$  Hz, H-2') 7.25 (1H  $dd$ ,  $J=8.4$  2.4 Hz, H-6') 6.86 (1H  $d$ ,  $J=8.4$  Hz, H-5') 6.39 (1H  $d$   $J=2.0$  Hz, H-8) 6.19 (1H  $d$   $J=2.0$  Hz, H-6) 5.25 (1H  $d$ ,  $J=1.2$  Hz, H-1 of 3-O-Rha) 3.08 ~ 3.97 (4H of 3-O-Rha) 0.81 (3H  $d$ ,  $J=6.0$  Hz  $\beta$ -CH<sub>3</sub> of 3-O-Rha)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 178.0 (C-4), 164.4 (C-7), 161.5 (C-5), 157.5 (C-9), 156.7 (C-2), 148.7 (C-4'), 145.4 (C-3'), 134.4 (C-3), 121.3 (C-1'), 120.9 (C-6'), 115.9 (C-5'), 115.7 (C-2'), 104.3 (C-10), 98.9 (C-6), 93.9 (C-8), 102.1 (C-1 of 3-O-Rha), 71.4 (C-4 of 3-O-Rha), 70.8 (C-3 of 3-O-Rha), 70.5 (C-5 of 3-O-Rha), 70.3 (C-2 of 3-O-Rha), 17.7 (C-6 of 3-O-Rha)。以上核磁数据与文献中[9]中报道的基本一致,故鉴定该化合物为槲皮素 3-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物9 黄色粉末(甲醇) mp 159 ~ 160 °C, 三氯化铁-铁氰化钾 盐酸-镁粉及 Molish 反应阳性, 分子式 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>, ESI-MS (negative)  $m/z$  463 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 12.61 (1H,  $s$  5-OH) 7.57 (1H  $dd$   $J=8.4$  2.4 Hz, H-6') 7.54 (1H  $d$   $J=2.4$  Hz, H-2') 6.86 (1H  $d$ ,  $J=8.4$  Hz, H-5') 6.32 (1H  $d$   $J=1.6$  Hz, H-8) 6.13 (1H  $d$ ,  $J=1.6$  Hz, H-6) 5.44 (1H  $d$   $J=7.6$  Hz, H-1 of 3-O-Glc) 3.08 ~ 3.59 (6H of 3-O-Glc)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 177.4 (C-4), 166.1 (C-7), 161.4 (C-5), 156.7 (C-9), 156.2 (C-2), 149.0 (C-4'), 145.1 (C-3'), 133.4 (C-3), 121.8 (C-1'), 121.2 (C-6'), 116.3 (C-5'), 115.5 (C-2'), 103.8 (C-10), 99.4 (C-6), 94.0 (C-8), 101.3 (C-1 of 3-O-Glc), 77.7 (C-5 of 3-O-Glc), 76.8 (C-3 of 3-O-Glc), 74.4 (C-2 of 3-O-Glc), 70.2 (C-4 of 3-O-Glc) 61.2 (C-6 of 3-O-Glc)。以上核磁数据与文献中[9, 10]中报道的基本一致,故鉴定该化合物为槲皮素 3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物10 黄色粉末 mp 191 ~ 193 °C, 三氯化铁-铁氰化钾 盐酸-镁粉及 Molish 反应阳性, 分子式 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>13</sub>, ESI-MS (negative)  $m/z$  479 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 12.65 (1H,  $s$  5-OH), 10.88 (1H,  $s$  7-OH) 9.25 (2H,  $s$  3', 5'-OH) 8.94 (1H,  $s$  4'-OH) 7.18 (2H,  $s$ , H-2', 6') 6.38 (1H,

$d$   $J=2.0$  Hz, H-8) 6.19 (1H  $d$   $J=2.0$  Hz, H-6), 5.46 (1H  $d$ ,  $J=8.0$  Hz, H-1 of 3-O-Glc) 3.06 ~ 4.38 (6H of 3-O-Glc)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 177.8 (C-4), 164.5 (C-7), 161.6 (C-5), 156.6 (C-2), 156.6 (C-9), 145.7 (C-3', 5'), 137.0 (C-4'), 133.8 (C-3), 120.4 (C-1'), 108.9 (C-2', 6'), 104.3 (C-10), 99.0 (C-6), 93.8 (C-8), 101.2 (C-1 of 3-O-Glc), 78.0 (C-5 of 3-O-Glc), 76.9 (C-3 of 3-O-Glc), 74.3 (C-2 of 3-O-Glc), 70.2 (C-4 of 3-O-Glc) 61.4 (C-6 of 3-O-Glc)。以上核磁数据与文献中[14-15]中报道的基本一致,故鉴定该化合物为杨梅素 3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

#### [参考文献]

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 第59卷. 第1分册[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 1.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科技出版社, 1986: 2374.
- [3] 陈封怀, 胡启明, 方云亿, 等. 中国植物志. 第59卷. 第1分册[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 157.
- [4] 李承花, 殷志琦, 黄晓君, 等. 点地梅的化学成分[J]. 中国天然药物. 2008, 6(2): 123.
- [5] Wang Y, Zhang D M, Ye W C, et al. Triterpenoid saponins from *Androsace umbellata* and their anti-proliferatives in human hepatoma cells[J]. *Planta Med*, 2008, 74(10): 1280.
- [6] Lei J, Xiao Y C, Huang J, et al. Two new kaempferol glycosides from *Androsace umbellata* [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(7): 1439.
- [7] Masuda T, Jitoe A, Kato S, et al. Acetylated flavonol glycosides from *Zingiber zerumbet* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(7): 2391.
- [8] 陈维, 张浩, 顾恒, 等. 中国沙棘果实中的黄酮苷类成分[J]. 华西药学杂志. 2007, 22(4): 367.
- [9] 潘娅, 刘红霞, 庄玉磊, 等. 仙鹤草中黄酮类化学成分研究[J]. 中国中药杂志. 2008, 33(24): 2925.
- [10] 李宁, 李锐, 杨世林, 等. 过山蕨总黄酮的化学成分研究(1)[J]. 沈阳药科大学学报. 2004, 21(2): 105.
- [11] 唐于平, 王颖, 楼凤昌, 等. 银杏叶中的黄酮醇苷类成分[J]. 药学学报. 2000, 35(5): 363.
- [12] Castorena A P, Casto A, Vivar A R. A Dirhamnopyranoside from *Psacalium megaphyllum* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(7): 1297.
- [13] 栾欣, 王皓, 温远影. 狗脊化学成分研究[J]. 热带亚热带植物学报. 2002, 10(4): 361.
- [14] 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: 67.
- [15] 赖先银, 赵玉英, 梁鸿. 黄蜀葵花化学成分的研究[J]. 中国中药杂志. 2006, 31(19): 1597.

## Flavonoid glycosides from *Androsace umbellata*

LEI Jun<sup>1</sup>, XIAO Yunchuan<sup>1</sup>, WANG Wenjing<sup>2</sup>, XI Zhen<sup>1</sup>, YU Min<sup>1</sup>, HUANG Jing<sup>1\*</sup>

(1. School of Pharmacy, Sichuan University, Chengdu 610041;

2. Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650500)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents of *Androsace umbellata*. **Method:** Many chromatography means were used in separation and purification, and the structures of all compounds were identified by the means of spectroscopic analysis and physico-chemical properties. **Result:** 10 compounds were elucidated as kaempferol 3-O-(3-O-acetyl)- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (1), kaempferol 3-O-(2-O-acetyl)- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (2), kaempferol 7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (3), kaempferol 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (4), kaempferol 3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (5), kaempferol 3-O-(3-O-acetyl)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (6), kaempferol 3-O-(4-O-acetyl)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (7), quercetin 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (8), quercetin 3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (9) and myricetin 3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (10), respectively. **Conclusion:** All compounds were obtained from the title plant for the first time.

**[Key words]** primulaceae; *Androsace umbellata*; flavonoids; chemical constituents

doi: 10.4268/cjcm20111711

[责任编辑 丁广治]

### 书 讯

科学出版社于2011年3月出版了由中国药品生物制品检定所林瑞超教授主编的《中国药材标准名录》。作者在国家食品药品监督管理局的大力支持和全国各省、自治区、直辖市药检所的积极配合下,从2004年开始,收集整理历版药典、部颁标准、地方标准等大量资料,历时6年,进行了细致归纳整理,编写了这本权威、实用的中药材标准检索专业工具书。该书共收录了4700余种药材,涉及530个科,内容涵盖药材名、科名、拉丁科名、类别(动物、植物或矿物)原动植物中文名、原动植物拉丁学名、药用部位及出处等。编写简明,内容实用,是企业、医院中医药科技工作者必备的、权威的药材标准检索专业工具书。当当网、卓越网、新华书店及医学专业店有售。定价298元。电话:010-64034601,64019031;地址:北京市东黄城根北街16号科学出版社(100717);联系人:温晓萍;请在汇款附言注明所购图书的书名、册数、联系电话、是否要发票等。