

## 海南含羞草中黄酮碳苷类化学成分的研究

袁珂<sup>1\*</sup>, 吕洁丽<sup>2</sup>, 殷明文<sup>3</sup>

(1. 浙江林学院 食品与药学院, 浙江 临安 311300; 2. 河南中医学院 药学院, 河南 郑州 450008;  
3. 郑州大学 化学系, 河南 郑州 450052)

**摘要:** 目的 研究海南含羞草 (*Mimosa pudica*) 的化学成分。方法 利用 Diaion HP-20, Toyopearl HW-40, MCI-Gel CHP-20, Sephadex LH-20, RP18 及硅胶等柱色谱法对海南含羞草成分进行分离纯化, 根据理化性质和光谱数据鉴定化合物的结构。结果 分离鉴定了 4 个化合物: 7, 8, 3', 4'-四羟基-6-C-[ $\alpha$ -L-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-葡萄糖黄酮碳苷 (I), 5, 7, 4'-三羟基-8-C-[ $\alpha$ -L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-葡萄糖黄酮碳苷 (II), 5, 7, 3', 4'-四羟基-6-C-[ $\alpha$ -L-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-葡萄糖黄酮碳苷 (III), 儿茶素 (IV)。结论 化合物 I 为新化合物, 化合物 II~IV 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 含羞草; 7, 8, 3', 4'-四羟基-6-C-[ $\alpha$ -L-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-葡萄糖黄酮碳苷; 黄酮碳苷

中图分类号: R284.1; R284.2 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2006)05-0435-04

Chemical constituents of C-glycosylflavones from *Mimosa pudica*YUAN Ke<sup>1\*</sup>, LÜ Jie-li<sup>2</sup>, YIN Ming-wen<sup>3</sup>

(1. College of Food and Pharmacy, Zhejiang Forestry University, Linan 311300, China;

2. College of Pharmacy, Henan University of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China;

3. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract: Aim** To study chemical constituents of *Mimosa pudica* of Hainan province. **Methods** The constituents were separated and purified by column chromatography with macroporous adsorption resin Diaion HP-20, Sephadex LH-20, Toyopearl HW-40, MCI-Gel CHP-20, RP-18 and normal phase silica gel. Their structures were identified on the basis of physical and spectral data. **Results** Four compounds were isolated and identified as: 7, 8, 3', 4'-tetrahydroxyl-6-C-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl flavone (I); 5, 7, 4'-trihydroxyl-8-C-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl flavone (II); 5, 7, 3', 4'-tetrahydroxyl-6-C-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl flavone (III); catechin (IV). **Conclusion** Compound I is a new compound and compounds II-IV were isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Mimosa pudica*; 7, 8, 3', 4'-tetrahydroxyl-6-C-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl flavone; C-glycosylflavones

含羞草为豆科 (Leguminosae) 含羞草属植物含羞草 (*Mimosa pudica*) 的全草<sup>[1]</sup>, 又名知羞草、怕羞草等<sup>[2]</sup>。主要分布在我国华东、华南、西南等地的山坡丛林、湿地路旁, 有清热利尿、化痰止咳、安神止痛和凉血止血之功效, 临床多用于急性肝炎、神经衰弱、肺结核咳血及带状疱疹等症<sup>[3]</sup>。为了寻找该植物中的活性成分, 以开发利用中草药资源, 作者对其

水溶性化学成分进行了研究, 从其乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位中分离得到 4 个黄酮类化合物, 经理化常数测定和波谱解析鉴定为 7, 8, 3', 4'-四羟基-6-C-[ $\alpha$ -L-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-葡萄糖黄酮碳苷 (I), 5, 7, 4'-三羟基-8-C-[ $\alpha$ -L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-葡萄糖黄酮碳苷 (II), 5, 7, 3', 4'-四羟基-6-C-[ $\alpha$ -L-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-葡萄糖黄酮碳苷 (III), 儿茶素 (IV)。其中 I 为新化合物, II~IV 为首次从该植物中分离得到。

化合物 I 黄色无定型粉末, mp 218~220 °C,

收稿日期: 2005-11-25.

\* 通讯作者 Tel: 86-571-63741277, Fax: 86-571-63741276,

E-mail: Yuan\_ke001@163.com

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>23</sup> - 43.83 (c 0.50, MeOH), 易溶于 MeOH 和 H<sub>2</sub>O, 溶于丙酮, 遇 FeCl<sub>3</sub>-K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 试剂显蓝色, 盐酸镁粉反应显红色, AlCl<sub>3</sub>/EtOH 溶液在 UV<sub>365 nm</sub> 下显黄绿色荧光, Molish 反应阳性, 在薄层板上进行酸水解检识出鼠李糖, 说明该化合物为黄酮苷类。ESI-MS:  $m/z$  592.8 [M - 1]<sup>-</sup>, 质谱结合 <sup>13</sup>C NMR 和 DEPT 谱确定化合物的分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>。UV $\lambda_{max}^{MeOH}$  nm: 262.4, 347.2。IR $\nu_{max}$  (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3 350, 3 010 (-OH), 2 960, 1 650 (C=O), 1 600, 1 500 (苯环的骨架振动), 1 460, 1 380。<sup>1</sup>H NMR 谱中芳香区共有 5 个氢信号 ( $\delta$ ): 7.36 (1H, s), 7.38 (1H, d,  $J$  = 8.8 Hz), 6.90 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz) 构成一个 ABX 系统, 说明苯环为三取代, 而芳香区的另外一个氢  $\delta$  6.48 (1H, s) 为独立而无耦合的氢。 $\delta$  6.54 (1H, s) 为黄酮母核 3 位氢的特征信号峰。此外, 在  $\delta$  0.75 ~ 5.23 之间出现了 15 个氢信号, 提示可能存在两个

糖分子, 除去鼠李糖上的 8 个氢信号外, 推测还存在 1 个六碳糖。 $\delta$  5.23 (1H, d,  $J$  = 1.8 Hz) 与  $\delta$  4.87 (1H, d,  $J$  = 8.6 Hz) 分别为两个糖的端基氢信号, 其中前者为鼠李糖端基氢的信号峰, 由后者端基氢的偶合常数确定葡萄糖为  $\beta$  构型,  $\delta$  0.75 (3H, d) 为鼠李糖上 6 位氢信号。<sup>13</sup>C NMR 谱共给出 27 个碳信号, 除去黄酮苷元 15 个碳信号, 其余 12 个应为糖上碳信号, 其中  $\delta$  102.6,  $\delta$  73.6 分别为两个糖的端基碳信号, 前者是鼠李糖的端基碳信号, 后者是葡萄糖碳苷端基碳的特征信号。 $\delta$  184.2,  $\delta$  103.9 分别是黄酮母核 4 位羰基和 3 位碳的特征信号。由 HSQC, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱确定了各碳氢的归属 (表 1)。HMBC 谱显示  $\delta$  4.87 (Glu-H<sub>1</sub>) 与  $\delta$  109.5 (C-6),  $\delta$  94.7 (C-5),  $\delta$  164.8 (C-7) 有交叉峰;  $\delta$  5.23 (Rha-H<sub>1</sub>) 与  $\delta$  77.0 (Glu-C<sub>2</sub>) 有交叉峰, 且葡萄糖 C-2 向低场位移约  $\delta$  6;  $\delta$  6.54 (H-3),  $\delta$  6.48 (H-5) 分别与  $\delta$

**Table 1** NMR spectral data of compound I (400 MHz, in CD<sub>3</sub>OD)

NO.	<sup>13</sup> C NMR $\delta$	<sup>1</sup> H NMR $\delta$	DEPT	Correlation with	
				HMBC	<sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H cosy
Aglycone					
2	166.2		C		
3	103.9	6.54 (1H, s)	CH	105.3, 123.5, 166.2, 184.2	
4	184.2		C		
5	94.7	6.48 (1H, s)	CH	105.3, 109.5, 164.8, 184.2	
6	109.5		C		
7	164.8		C		
8	158.8		C		
9	161.5		C		
10	105.3		C		
1'	123.5		C		
2'	114.1	7.36 (1H, s)	CH	120.3	
3'	147.1		C		
4'	151.1		C		
5'	116.8	6.90 (1H, d, $J$ = 8.4 Hz)	CH	120.3, 147.1, 151.1	7.38 (H-6')
6'	120.3	7.38 (1H, d, $J$ = 8.4 Hz)	CH	116.8, 123.5, 166.2, 151.1	6.90 (H-5')
D-glu					
1''	73.6	4.87 (1H, d, $J$ = 8.6 Hz)	CH	164.8, 109.5, 94.7, 77.0	4.56
2''	77.0	4.56 (1H, s)	CH	81.7	4.87
3''	81.7	3.40 (1H, s)	CH	77.0, 71.9	
4''	71.9	3.88 (1H)	CH	81.7, 82.6	
5''	82.6	3.40 (1H, s)	CH	62.7, 71.9	
6''	62.7	3.71 (1H, s) 3.89 (1H)	CH <sub>2</sub>	71.9	3.89 3.71
L-rha					
1'''	102.6	5.23 (1H, d, $J$ = 1.8 Hz)	CH	69.9, 77.0	
2'''	81.2	3.56 (1H, d)	CH	71.7	
3'''	71.7	3.40 (1H, s)	CH	72.3	3.11, 3.56
4'''	72.3	3.11 (1H, s)	CH	18.1, 69.9, 71.7	2.53, 3.40
5'''	69.9	2.53 (1H, m)	CH	72.3	0.75, 3.11
6'''	18.1	0.75 (3H, d)	CH <sub>3</sub>	69.9, 72.3	2.53

184.2(C-4)有交叉峰,说明葡萄糖 C-1 直接与黄酮母核 C-6 相连成碳苷,鼠李糖与葡萄糖 1,2 位相连。经文献检索,未见报道,证实为一新化合物,命名为:7,8,3',4'四羟基-6-C-[ $\alpha$ -L-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-葡萄糖黄酮碳苷。

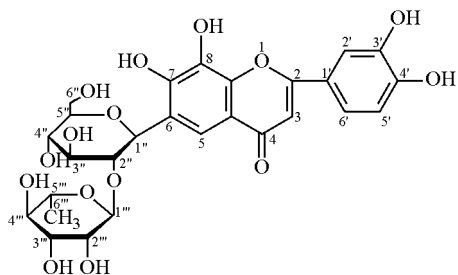


Figure 1 Structure of compound I

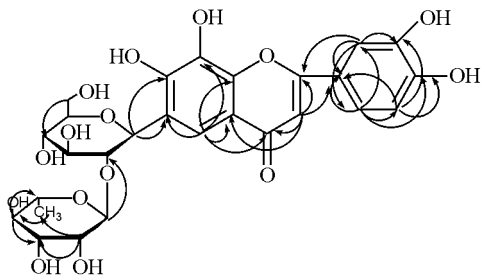


Figure 2 Key HMBC correlations of compound I

## 实验部分

WRS-1B型数字熔点测定仪(未校正);W22-2(A)型数字旋光仪;FTIR-8201 PC型红外分光光度计;UV-2102PCS型紫外可见分光光度计;Waters ZQ2000质谱仪;Bruker DPX-400核磁共振仪(TMS为内标);真空薄膜浓缩装置<sup>[4]</sup>;柱色谱填充剂 Diaion HP-20, Toyopearl HW-40和 MCI-Gel CHP-20均系日本三菱公司生产, Sephadex LH-20凝胶为 Pharmacia Biotech 产品, RP18 为日本 YMC 公司产品。柱色谱及薄层色谱硅胶均系青岛海洋化工厂生产。

含羞草采自海南三亚,由海南大学植物学教授黄世满鉴定为豆科(Leguminosae)含羞草属植物含羞草(*Mimosa pudica*)的全草。标本存于本研究室。

### 1 提取分离

含羞草全草 24 kg 粉碎,用 90%乙醇渗漉提取,提取液真空薄膜浓缩得浸膏 2.5 kg。将浸膏超声分散于水中,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,各部分真空薄膜浓缩得到乙醚部位(285 g)、乙酸乙酯部位(465 g)、正丁醇部位(32 g)和水部位(1 240 g)。将所得乙酸乙酯部位取 80 g 超声分散于水中,

通过大孔吸附树脂 Diaion HP-20 柱,依次用  $H_2O$ , 10% MeOH, 20% MeOH, 40% MeOH, ..., 70% Me<sub>2</sub>CO 洗脱。Diaion 柱的 40% 洗脱部分通过 Sephadex LH-20, Toyopearl HW-40, MCI-Gel CHP-20 及 RP18 柱色谱,以甲醇-水溶剂系统反复分离纯化,从中分得化合物 I(50 mg),化合物 II(65 mg)和化合物 III(46 mg),其中 Diaion 柱的 10% 洗脱部分通过 Toyopearl HW-40 及硅胶柱色谱反复分离纯化,从中分离得到化合物 IV(88 mg)。

### 2 结构鉴定

化合物 I 黄色无定型粉末, mp 218 ~ 220 °C,  $[\alpha]_D^{23} - 43.83$  (c 0.50, MeOH), 易溶于 MeOH 和  $H_2O$ , 溶于丙酮,遇  $FeCl_3 \cdot K_3[Fe(CN)_6]$  试剂显蓝色,盐酸镁粉反应显红色,  $AlCl_3/EtOH$  溶液在  $UV_{365\text{ nm}}$  下显黄绿色荧光, Molish 反应阳性,在薄层板上进行酸水解检出鼠李糖。ESI-MS:  $m/z$  592.8 [M - 1]<sup>-</sup>。  $UV_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm: 262.4, 347.2。  $IR_{\text{max}}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 3 350, 3 010 (-OH), 2 960, 1 650 (C=O), 1 600, 1 500 (苯环的骨架振动), 1 460, 1 380。  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR,  $^1H-^1H$  COSY, HMBC 数据见表 1。

化合物 II 浅黄色无定型粉末, mp 196 ~ 198 °C, 易溶于 MeOH 和  $H_2O$ , 可溶于丙酮,遇  $FeCl_3 \cdot K_3[Fe(CN)_6]$  试剂显蓝色,盐酸镁粉反应显红色,  $AlCl_3/EtOH$  溶液在  $UV_{365\text{ nm}}$  下显黄绿色荧光, Molish 反应显阳性,在薄层板上酸水解检出鼠李糖,说明该化合物为黄酮碳苷类。ESI-MS:  $m/z$  576.7 [M - 1]<sup>-</sup>, 质谱结合  $^{13}C$  NMR 和 DEPT 谱确定化合物的分子式为  $C_{27}H_{30}O_{14}$ 。  $IR_{\text{max}}$  (KBr)  $cm^{-1}$ : 3 355, 3 015, 2 980, 1 655 (C=O), 1 610, 1 505 (苯环的骨架振动), 1 460, 1 380。  $^1H$  NMR (400 MHz,  $D_2O$ )  $\delta$ : 4.64 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, Glu-1), 5.01 (1H, d, Rha-1), 6.24 (1H, s, 3-H), 6.35 (1H, s, 6-H), 6.60 (2H, s, 3', 5'-H), 7.41 (2H, s, 2', 6'-H)。  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $D_2O$ )  $\delta$ : 165.1 (C-2), 102.6 (C-3), 182.9 (C-4), 157.4 (C-5), 94.7 (C-6), 162.5 (C-7), 104.2 (C-8), 159.3 (C-9), 107.3 (C-10), 121.9 (C-1'), 128.6 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 159.9 (C-4'), 72.2 (Glu C-1''), 76.0 (C-2''), 79.2 (C-3''), 70.2 (C-4''), 81.0 (C-5''), 61.2 (C-6''), 101.0 (Rha C-1'''), 70.4 (C-2'''), 70.0 (C-3'''), 71.5 (C-4'''), 69.2 (C-5'''), 16.8 (C-6''')。与文献<sup>[5]</sup>报道的数据基本一致,故确定化合物 II 的结构为:5,7,4'三羟基-8-C-[ $\alpha$ -L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-葡萄糖黄酮碳苷。

化合物 III 浅黄色粉末, mp 224 ~ 226 °C, 易溶于 MeOH 和 H<sub>2</sub>O, 可溶于丙酮, 遇 FeCl<sub>3</sub>-K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 试剂显蓝色, 盐酸镁粉反应显红色, AlCl<sub>3</sub>/EtOH 溶液在 UV<sub>365 nm</sub> 下显黄绿色荧光, Molish 反应显阳性, 在薄层板上酸水解检识到鼠李糖, 说明该化合物为黄酮苷类。ESI-MS:  $m/z$  593.2 [M - 1]<sup>-</sup>, 质谱结合 <sup>13</sup>C NMR 和 DEPT 谱确定化合物的分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>。IR<sub>max</sub> (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3 450, 3 010, 2 985, 1 680 (C=O), 1 605, 1 505 (苯环的骨架振动), 1 460, 1 380。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 5.02 (1H, d,  $J$  = 10.0 Hz, Glu-1), 5.09 (1H, d,  $J$  = 1.2 Hz, Rha-1), 6.26 (1H, s, 8-H), 6.54 (1H, s, 3-H), 6.92 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, 5'-H), 7.53 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, 6'-H), 7.56 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, 2'-H)。<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 166.8 (C-2), 103.7 (C-3), 184.2 (C-4), 157.9 (C-5), 105.6 (C-6), 164.3 (C-7), 99.8 (C-8), 162.8 (C-9), 106.0 (C-10), 124.1 (C-1'), 115.0 (C-2'), 147.1 (C-3'), 150.9 (C-4'), 116.8 (C-5'), 120.9 (C-6'), 73.8 (Glu C-1''), 78.1 (C-2''), 81.7 (C-3''), 72.4 (C-4''), 82.8 (C-5''), 63.2 (C-6''), 102.6 (Rha C-1'''), 72.2 (C-2'''), 72.0 (C-3'''), 73.5 (C-4'''), 69.9 (C-5'''), 18.1 (C-6''')。与文献<sup>[6]</sup>报道的数据基本一致, 故确定化合物 III 的结构为: 5, 7, 3', 4' 四羟基-6-C-[α-L-鼠李糖-(1→2)]-β-D-葡萄糖黄酮碳苷。

化合物 IV 白色结晶, mp 175 ~ 177 °C, 易溶于 MeOH 和 H<sub>2</sub>O, 遇 FeCl<sub>3</sub>-K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 试剂显蓝色, 说明该化合物为酚性成分。ESI-MS:  $m/z$  289 [M - 1]<sup>-</sup>。IR<sub>max</sub> (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3 300, 3 010, 2 980, 1 600, 1 508 (苯环的骨架振动), 1 465, 1 375。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 2.33 (1H, q,  $J$  = 8.0, 16.0 Hz, 3-H), 2.68 (1H, q,  $J$  = 8.0, 16.0 Hz, 4-H), 4.48 (1H, d,  $J$  = 7.2 Hz, 2-H), 5.68 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, 8-H), 5.88 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, 6-H), 6.59 (1H, dd,  $J$  = 1.6, 8.0 Hz, 6'-H), 6.69 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, 5'-H), 6.72 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, 2'-H),

8.80 (1H, s, 4'-OH), 8.85 (1H, s, 3'-OH), 8.93 (1H, s, 7-OH), 9.16 (1H, s, 5-OH)。<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 80.8 (C-2), 27.7 (C-3), 27.7 (C-4), 156.0 (C-5), 94.9 (C-6), 156.3 (C-7), 93.7 (C-8), 155.2 (C-9), 98.9 (C-10), 130.5 (C-1'), 114.4 (C-2'), 114.7 (C-3'), 114.7 (C-4'), 114.9 (C-5'), 118.3 (C-6')。与文献<sup>[7]</sup>报道的数据基本一致, 故确定化合物 IV 为儿茶素。

化合物 I 的薄层酸水解 取化合物 I 5 mg 溶于少量的甲醇中, 加入 1.0 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸 10 mL 在 80 °C 水浴中搅拌 40 min。取水解液浓缩后在硅胶板上点样, 同时以鼠李糖作为对照品, 用乙酸乙酯-甲醇-乙酸-水 (18:10:3:2) 展开, 取出吹干后, 用浓硫酸-甲醇 (1:1) 显色, 样品水解液和鼠李糖 R<sub>f</sub> 值一致。

## References

- [1] Jiangsu New Medical College. Dictionary of Chinese Traditional Medicine (中药大词典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1986: 1147.
- [2] State Administration of Traditional Chinese Medicine. China Herbal (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1999: 573.
- [3] Editorial Board of Compendium of Chinese Traditional Herbal Drugs. Compendium of Chinese Traditional Herbal Drugs (全国中草药汇编) [M]. Vol 2. Beijing: People's Health Press, 1975: 464.
- [4] Yuan K, Yu L. Development and application of reduced pressure concentration device [J]. Chin J Anal Chem (分析化学), 2005, 33: 1358 - 1360.
- [5] Sun JY, Yang SB, Xie HX, et al. Studies on chemical constituent from fruit *Cmtaegus pinnatifida* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2002, 33: 483 - 486.
- [6] Escobar LK, Liu YL, Mabry TJ. C-Glycosylflavonoids from *Passiflora coactilis* [J]. Phytochemistry, 1983, 22: 796 - 797.
- [7] Wang JX, Chen XM, Li W, et al. Chemical constituents from bark of *Platanus acerifolia* Wild [J]. J Plant Res Env (植物资源与环境), 1998, 7: 59 - 60.