

翻白草黄酮类化学成分研究

洪凌^{1*}, 何贵锋¹, 高妮², 龚又明³

(1. 广东省人民医院, 广东省医学科学院, 广州 510080; 2. 广州市医药职业学校, 广州 510430;
3. 广东省中医院, 广州 510120)

[摘要] 目的: 研究翻白草 *Potentilla discolor* 黄酮类化学成分。方法: 采用硅胶、反相硅胶、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、制备液相进行分离纯化, 根据理化性质和光谱分析鉴定化合物结构。结果: 从翻白草中分离得到7个黄酮类化合物, 分别鉴定为异鼠李素(1)、槲皮素(2)、山柰酚(3)、山柰酚-3-O- β -D-半乳糖苷(4)、山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(5)、山柰酚-3-O- α -L-阿拉伯糖苷(6)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖(1 \rightarrow 2) [α -L-鼠李糖(1 \rightarrow 6)]- β -D-半乳糖苷(7)。结论: 化合物1, 4, 6, 7为首次从该属植物中得到, 化合物3为首次从该植物中得到。

[关键词] 翻白草; 黄酮; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)18-0117-03

[doi] 10.11653/syjf2013180117

Study of Flavonoids from *Potentilla discolor*

HONG Ling^{1*}, HE Gui-feng¹, GAO Ni², GONG You-ming³

(1. Pharmaceutical Department in Guangdong General Hospital/Guangdong Provincial Academy of Medical Sciences, Guangzhou 510080, China; 2. Guangzhou School of Pharmacy, Guangzhou 510430, China;
3. Pharmaceutical Department in Guangdong Provincial Hospital of Tradition Chinese Medicine, Guangzhou 510120, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of flavonoids from *Potentilla discolor*. **Method:** Column chromatography and spectral analysis were used to isolate and identify the constituents. **Result:** The *n*-BuOH fraction from *P. discolor* was separated and purified. Seven compounds were obtained and identified as: isorhamnetin (1), quercetin (2), kaempferol (3), kaempferol-3-O- β -D-galactoside (4), kaempferol-3-O- β -D-glucuronide (5), kaempferol-3-O- α -L-arabinoside (6) and mauritianin (7). **Conclusion:** Compound 3 is isolated from the plant for the first time, Compounds 1, 4, 6 and 7 are isolated from this genus for the first time.

[Key words] *Centipeda minima*; flavonoids; chemical constituents

翻白草为蔷薇科委陵菜属植物翻白草的带根全草。生长于荒地、山谷、沟边、山坡草地、草甸及疏林下, 主要分布于东北、华北、华东、中南及陕西、四川等地^[1]。其性甘苦、平, 具有清热、解毒、止血、消肿之功效, 主要用于治疗肝炎、2型糖尿病、感染以及痢疾等疾病^[2-3]。已有文献报道其化学成分主要有黄酮类、三萜类、鞣质类等^[4-6], 其中黄酮类是抗炎、

降血糖的主要有效成分。目前, 已有学者从翻白草中分离出: 芹菜素-6-C-阿拉伯吡喃糖基-8-C-葡萄糖吡喃糖苷、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷、木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷、柯伊利索、槲皮素、蒽藜黄酮苷、金丝桃苷、金合欢素-7-O- α -L-吡喃鼠李糖基-(1''-6'')- β -D-吡喃葡萄糖苷、山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖、山柰酚-3-O- β -D-(对羟基桂皮酰基)-吡喃葡萄糖苷等多种黄酮类成分^[7-8]。本实验将进一步研究翻白草黄酮类化学成分, 从中分离鉴定了7个黄酮类化合物, 其中异鼠李素(1)、山柰酚-3-O- β -D-半乳糖苷(4)、山柰酚-3-O- α -L-阿拉伯糖苷(6)和山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖(1 \rightarrow 2) [α -L-鼠李糖(1 \rightarrow 6)]- β -

[收稿日期] 20121223(005)

[基金项目] 广东省药学会研究基金项目(2011A21)

[通讯作者] * 洪凌, Tel: 13602438527, E-mail: handsomehai@126.com

D-半乳糖苷(7)化合物为首次从该属植物中得到,山柰酚(3)化合物为首次从该植物中得到。

1 材料

X-4 型显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司),岛津 UV-2201 型紫外光谱仪(日本岛津),Bruker AM-500 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司, TMS 为内标),Aglient 6200 型质谱仪(美国 Aglient 公司),Agilent 1100 高效液相色谱系统(包括 G1310A ISO Pump, G1313A ALS, G1314A VWD, G1322DEGASSER, 美国 Aglient 公司),制备用 HPLC 色谱柱:HPLC-ODS 柱 C_{18} (10 mm × 250 mm, 5 μ m) (美国 Agilent 公司)。

Sephadex LH-20 凝胶(Pharmacia 公司),薄层色谱和柱色谱用硅胶 GF254 硅胶(200 ~ 300 目,青岛海洋化工厂),反相柱色谱硅胶 RP-18(40 ~ 60 μ m, Merck 公司)除药材粗提用 95% 乙醇外,其余试剂均为分析纯。翻白草于 2011 年 5 月购买于河北安国药材市场,经北京大学药学院咎柯博士鉴定为蔷薇科翻白草 *Potentilla discolor* Bunge 的干燥全草。

2 提取与分离

取翻白草 5 kg,粉碎成粗粉,以 95% 乙醇室温提取 3 次(15 L × 3),合并提取液,减压浓缩蒸干溶剂后得乙醇浸膏。用热水将乙醇浸膏溶解分散,分别以石油醚、氯仿和正丁醇萃取,得石油醚组分 46 g、氯仿组分 170 g 和正丁醇组分 357 g。正丁醇组分用硅胶(200 ~ 300 目)干法装柱,以氯仿-甲醇梯度洗脱,粗分成 8 个流分 Fr. 1 ~ 8。Fr. 1 用 SephadexLH-20(甲醇)反复柱色谱纯化得到化合物 1, Fr. 2 用 SephadexLH-20(甲醇)反复柱色谱纯化,放置一段时间后析出白色结晶,通过抽滤得结晶,用石油醚反复洗,得化合物 2, Fr. 3 部位经反相柱色谱(20% ~ 80% 甲醇)梯度洗脱得到 Fr. 3-1 ~ 3-3 共 3 个部位,分别经制备 HPLC 分离纯化,得化合物 3 (15 mg), 4(21 mg), 5(33 mg), 6(26 mg)。Fr. 7 部位经反相柱色谱(20% ~ 80% 甲醇)梯度洗脱,制备 HPLC 分离纯化,得化合物 7(22 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色无定形粉末(甲醇),Mg-HCl 反应阳性 mp 303 ~ 305 $^{\circ}$ C。ESI-MS m/z : 317 [M + H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.46 (1H, s, OH-5), 10.76 (1H, s, OH-7), 9.37 (1H, s, OH-4'), 9.42 (1H, s, OH-3), 7.75 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.70 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, $J = 8.5, H-5'$), 6.46 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-

8), 6.17 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.82 (3H, s, OMe-3')。¹³C-NMR (DMSO- d_6) δ : 147.2 (C-2), 135.3 (C-3), 175.6 (C-4), 156.2 (C-5), 98.1 (C-6), 164.2 (C-7), 93.6 (C-8), 160.4 (C-9), 103.2 (C-10), 121.7 (C-1'), 115.4 (C-2'), 146.4 (C-3'), 148.5 (C-4'), 111.4 (C-5'), 121.5 (C-6'), 55.6 (OCH₃)。上述数据与文献[9]报道的异鼠李素一致,故鉴定为异鼠李素。

化合物 2 黄色无定形粉末(甲醇),Mg-HCl 反应阳性 mp 296 ~ 298 $^{\circ}$ C。ESI-MS m/z : 303 [M + H]⁺。与槲皮素对照品共薄层, Rf 值一致,且与槲皮素混熔点不下降,故鉴定为槲皮素。

化合物 3 黄色无定形粉末(甲醇),Mg-HCl 反应阳性, mp 267 ~ 269 $^{\circ}$ C。ESI-MS m/z : 287 [M + H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.47 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, dd, $J = 9.0, 1.6$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, dd, $J = 9.0, 1.6$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。以上数据与文献[10]报道的山柰酚一致,故鉴定为山柰酚。

化合物 4 黄色无定形粉末(甲醇),Mg-HCl 反应阳性, Molish 反应阳性。mp 224 ~ 226 $^{\circ}$ C。ESI-MS m/z : 471 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.60 (1H, s, OH-5), 10.84 (1H, s, OH-7), 10.14 (1H, s, OH-4'), 8.06 (2H, dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, H-3', H-5'), 6.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.42 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, gal-H-1)。¹³C-NMR (DMSO- d_6) δ : 156.3 (C-2), 133.3 (C-3), 177.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.8 (C-6), 164.2 (C-7), 93.8 (C-8), 156.4 (C-9), 103.8 (C-10), 120.7 (C-1'), 131.0 (C-2', C-6'), 115.1 (C-3', C-5'), 160.2 (C-4'), 101.6 (gal-C-1''), 71.2 (gal-C-2''), 73.1 (gal-C-3''), 67.3 (gal-C-4''), 75.9 (gal-C-5''), 60.2 (gal-C-6'')。以上数据与文献[11]报道一致,故鉴定化合物 4 为山柰酚-3-*O*- β -*D*-半乳糖苷。

化合物 5 黄色无定形粉末(甲醇),Mg-HCl 反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 463 [M + H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.6 (1H, s, OH-5), 6.17 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 8.02 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 5.42 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, glu-H-1)。¹³C-NMR (DMSO- d_6) δ : 156.4 (C-2), 133.3 (C-3), 177.4 (C-4), 161.1

(C-5), 98.9 (C-6), 164.6 (C-7), 93.8 (C-8), 156.6 (C-9), 103.8 (C-10), 120.7 (C-1'), 131.0 (C-2', C-6'), 115.2 (C-3', C-5'), 160.2 (C-4'), 101.4 (glu-C-1''), 75.4 (glu-C-2''), 76.1 (glu-C-3''), 71.7 (glu-C-4''), 73.9 (glu-C-5''), 171.3 (glu-C-6''). 以上数据与文献[12]报道一致,故鉴定化合物**5**为山柰酚-3-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷。

化合物**6** 黄色无定形粉末(甲醇),Mg-HCl反应阳性,Molish反应阳性。ESI-MS m/z :419 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ :12.58 (1H, s, OH-5), 10.82 (1H, s, OH-7), 10.13 (1H, s, OH-4'), 8.03 (2H, dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, H-3', H-5'), 6.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.13 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.27 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Ara-H-1)。¹³C-NMR (DMSO- d_6) δ :155.9 (C-2), 133.3 (C-3), 177.3 (C-4), 161.1 (C-5), 98.9 (C-6), 161.2 (C-7), 93.8 (C-8), 156.2 (C-9), 103.8 (C-10), 120.7 (C-1'), 131.1 (C-2', C-6'), 115.2 (C-3', C-5'), 160.2 (C-4'), 101.2 (ara-C-1''), 71.5 (ara-C-2''), 70.8 (ara-C-3''), 66.2 (ara-C-4''), 64.3 (ara-C-5'')。以上数据与文献[13]报道一致,故鉴定化合物**6**为山柰酚-3-*O*- α -L-阿拉伯糖苷。

化合物**7** 黄色无定形粉末(甲醇),Mg-HCl反应阳性,Molish反应阳性反应呈阳性,ESI-MS m/z :763 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ :12.67 (1H, s, OH-5), 10.80 (1H, s, OH-7), 10.13 (1H, s, OH-4'), 8.04 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.55 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, gal-H-1), 5.05 (1H, s, 2''-rha-H-1), 4.55 (1H, s, 6''-rha-H-1), 1.05 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, 6''-rha-CH₃), 0.78 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, 2''-rha-CH₃) ;¹³C-NMR (DMSO- d_6) δ :156.1 (C-2), 131.1 (C-3), 177.2 (C-4), 161.2 (C-5), 98.5 (C-6), 164.0 (C-7), 93.4 (C-8), 156.3 (C-9), 103.8 (C-10), 120.7 (C-1'), 130.7 (C-2'), 114.8 (C-3'), 159.7 (C-4'), 114.8 (C-5'), 130.7 (C-6'), 98.8 (gal-C-1''), 74.6 (gal-C-2''), 73.2 (gal-C-3''), 68.4 (gal-C-4''), 73.8 (gal-C-5''), 65.0 (gal-C-6''), 100.4

(2''-rha-C-1''), 70.5 (2''-rha-C-2''), 70.4 (2''-rha-C-3''), 71.8 (2''-rha-C-4''), 68.1 (2''-rha-C-5''), 17.1 (2''-rha-C-6''), 99.8 (6''-rha-C-1''), 70.5 (6''-rha-C-2''), 70.3 (6''-rha-C-3''), 71.7 (6''-rha-C-4''), 68.0 (6''-rha-C-5''), 17.8 (6''-rha-C-6'')。以上数据与文献[14] mauritianin 报道数据基本一致,即:山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖(1 \rightarrow 2) [α -L-鼠李糖(1 \rightarrow 6)]- β -D-半乳糖苷。

[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,1999:2696.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1975:2705.
- [3] Micha T, KLAUS P. Potentilla-A review of its phytochemical and pharmacological profile [J]. J Ethnopharmacol, 2009, 122(2):184.
- [4] 王琦,徐德然,石心红,等. 翻白草中黄酮类成分[J]. 中国天然药物, 2009, 7(5):361.
- [5] 张颖,张立木,赵雪梅,等. 翻白草中化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(3):168.
- [6] 孟令云,杨玲,王佳祥,等. 翻白草中黄酮类化合物的液相色谱分析[J]. 中草药, 2005, 36(3):445.
- [7] 李杨,高贺,谷晓策,等. 翻白草化学成分及药理活性研究进展[J]. 时珍国医国药, 2011, 22(3):612.
- [8] 刘普,李军波,李立英,等. 翻白草化学成分的研究[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(1):122.
- [9] 古海锋,陈若芸,孙玉华,等. 香青兰化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(3):232.
- [10] 于德泉,杨峻山. 分析化学手册. 第7分册[M]. 北京:化学工业出版社,1999:820.
- [11] 廖立平,李萍. 四季青叶化学成分研究[J]. 中国药科大学学报, 2004, 35(3):205.
- [12] 王琦,徐德然,石心红,等. 翻白草中黄酮类成分[J]. 中国天然药物, 2009, 7(5):361.
- [13] Paula M L Dos Santos, Jan S, Ricardo M K. Glycosyl flavonoids from *Croton camperstris* St. Hill. (Euphorbiaceae) [J]. Brazilian J Pharmacognosy, 2005, 15(4):321.
- [14] Yasukawa K, Takido M. A flavonol glycoside from *Lysimachia mauritiana* [J]. Phytochemistry, 1987, 26(4):1224.

[责任编辑 邹晓翠]