

虎耳草的化学成分研究

先春^{1,2}, 龚小见^{1,3}, 赵超^{1,3}, 周欣^{1,3*}, 杨占南³, 王奎^{1,2}

(1. 贵州师范大学天然药物质量控制研究中心, 贵阳 550001;

2. 贵州大学精细化工研究开发中心, 贵阳 550025;

3. 贵州师范大学贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵阳 550001)

[摘要] **目的:**研究虎耳草石油醚萃取部分和乙酸乙酯萃取部分的化学成分。**方法:**虎耳草全草用 80% 乙醇提取后,依次用石油醚,乙酸乙酯,正丁醇萃取,对石油醚萃取部分和乙酸乙酯萃取部分采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱等手段进行分离、纯化,根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。**结果:**从虎耳草的石油醚层和乙酸乙酯层分离得到 10 个化合物,分别为: β -谷甾醇(1),三十一烷醇(2),十八碳酸单甘油酯(3),胡萝卜苷(4), $5\alpha,8\alpha$ -过氧化麦角甾-6,22-二烯-3 β -醇(5),二十四烷酸(6),对-香豆酸(7),没食子酸(8),槲皮素(9),岩白菜素(10)。**结论:**其中化合物 2~7 为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 虎耳草; 化学成分; 结构鉴定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)10-0124-03

Chemical Constituents of *Saxifraga stolonifera*

XIAN Chun^{1,2}, GONG Xiao-jian^{1,3}, ZHAO Chao^{1,3}, ZHOU Xin^{1,3*}, YANG Zhan-nan³, WANG Long^{1,2}

(1. Key Laboratory for Information System of Mountainous Areas and Protection of Ecological Environment, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

2. Fine Chemicals Research and Development Center, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

3. School of Chemistry and Material Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents from the PE extract and the EtOAc extract of *Saxifraga stolonifera*. **Method:** *Saxifraga stolonifera* was extracted with 80% ethanol and isolated by petroleum ether, ethyl acetate, n-butanol. Chromatographic techniques were applied to separate and purify the compounds from the PE extract and the EtOAc extract, and their structures were confirmed on the basis of physicochemical properties and spectral data. **Result:** Ten compounds from the PE extract and the EtOAc extract were isolated and identified as β -sitosterol (1), 1-hentriacontanol (2), glyceryl monostearate (3), daucosterol (4), $5\alpha, 8\alpha$ -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 β -ol (5), tetracosane acid (6), *p*-coumaric acid (7), gallic acid (8), quercetin (9), bergenin (10). **Conclusion:** Compounds 2~7 were isolated from this plant for the first time.

[Key words] *Saxifraga stolonifera*; chemical constituent; structure elucidate

虎耳草为虎耳草科虎耳草属多年生常绿草本植物,又名金丝荷叶、耳朵红、老虎草、烂耳草、天荷叶等。虎耳草全草入药,具有清热解毒、祛湿消肿、凉

血止血的功效,常用于治疗中耳炎、外伤出血、牙痛、湿疹、吐血、前列腺增生等多种疾病,疗效显著^[1-2]。近年来,已有报道虎耳草的乙醇提取物中含有多元

[收稿日期] 20111202(017)

[基金项目] 贵州省中药现代化科技产业研究开发专项项目(黔科合中药字[2010]5023号);贵阳市科学技术计划项目([2010]筑科计合同字第3-重-1号);贵阳市科学技术计划项目([2010]筑科合同字第1-中-23号);贵州省科技创新人才团队建设项目(黔科合人才团队[2011]4008)

[第一作者] 先春,硕士研究生,从事天然产物化学,Tel: 13765053498,E-mail: xian228816wl@163.com

[通讯作者] *周欣,博士,教授,从事中药、民族药质量控制,中药指纹图谱以及中药新药研发,E-mail: alice9800@sina.com

酚、黄酮、有机酸等成分,但甾体类成分较少,为进一步评价和综合利用虎耳草药用植物资源,本实验对虎耳草石油醚和乙酸乙酯部分化学成分进行研究,分离得到10个化合物,经理化常数和波谱数据鉴定化合物结构,其中化合物**2**~**7**为首次从该植物中分离得到。

1 材料

X-4型双目镜显微熔点测定仪(温度计未校正,北京泰克仪器有限公司),INOVO 400 MHz型(美国Varian公司),以TMS为内标,HPMS 5973型质谱仪(美国惠普公司),TENSOR 27型红外仪(德国布鲁克光谱仪器公司)。柱色谱硅胶(200~300目,300~400目),薄层用硅胶GF254和薄层用硅胶H(青岛海洋化工厂),Sephadex LH-20凝胶(Pharmacia公司),溶剂均为工业纯(重蒸)。虎耳草采集于贵州省都匀市,原植物经贵州师范大学陈华国副研究员鉴定为虎耳草 *Saxifraga stolonifera* (L.) Meerb., 标本保存于贵州师范大学天然药物质量控制研究中心。

2 提取分离

虎耳草全草25 kg(干燥),粉碎后用80%乙醇热提取回流3次,每次2 h,合并浸提液后减压浓缩,回收乙醇至无醇味得到浸膏,依次用石油醚,乙酸乙酯,正丁醇萃取,得到石油醚,乙酸乙酯部分的浸膏分别为400,300 g。石油醚部分浸膏反复用常压、中压硅胶柱色谱纯化,以石油醚-乙酸乙酯(1:0~0:1),氯仿-甲醇(20:1~0:1)梯度洗脱,得到化合物 β -谷甾醇(**1**)(1.5 g),三十一烷醇(**2**)(40 mg),十八碳酸单甘油酯(**3**)(35 mg),胡萝卜苷(**4**)(2.0 g), $5\alpha,8\alpha$ -过氧化麦角甾-6,22-二烯- 3β -醇(**5**)(40 mg)。乙酸乙酯部分浸膏反复用常压硅胶柱色谱和凝胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(20:1~1:1),氯仿-甲醇(30:1~0:1),分离纯化得到化合物二十四烷酸(**6**)(70 mg),对-香豆酸(**7**)(30 mg),没食子酸(**8**)(100 mg),槲皮素(**9**)(80 mg),岩白菜素(**10**)(1.5 g)。

3 结构鉴定

化合物**1** 白色针晶; $C_{29}H_{50}O$, mp:137~139 °C。经与 β -谷甾醇对照品薄层对照,结果一致,其IR, EI-MS, 1H -NMR($CDCl_3$, 400 MHz)和 ^{13}C -NMR($CDCl_3$, 100 MHz)谱数据与文献[3]报道基本一致,故鉴定该化合物为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物**2** 白色粉末; $C_{31}H_{63}O$, mp:33~37 °C。EI-MS m/z : 451[M]⁺, 424, 392, 111, 97, 57。 1H -NMR($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 3.64 (2 H, t, J = 6.4

Hz), 1.56 (2 H, m), 1.25 (54 H, brs), 0.88 (3 H, t, J = 6.8 Hz)。上述数据与文献[4]报道基本一致,故鉴定该化合物为三十一烷醇(1-hentriacontanol)。

化合物**3** 白色粉末; $C_{21}H_{42}O_4$, mp:63~65 °C。IR (KBr): ν_{max}/cm^{-1} : 3 313, 2 917, 2 850, 1 730, 1 470, 721。EI-MS m/z : 341[M]⁺, 327, 299, 267, 239, 134, 98。 1H -NMR($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 4.18 (2 H, m), 3.94(1 H, s), 3.7(1 H, s), 3.6(1 H, m), 2.35(2 H, t, J = 7.6 Hz), 1.63(2 H, m), 1.25(28 H, brs), 0.88(3 H, t, J = 6.8 Hz)。 ^{13}C -NMR($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 65.1(C-1), 70.2(C-2), 63.3(C-3), 174.3(C-1'), 24.9~34.1(C-17'~2'), 22.7(C-18')。上述数据与文献[5]报道基本一致,故鉴定该化合物为十八碳酸单甘油酯(glyceryl monostearate)。

化合物**4** 白色粉末; $C_{35}H_{60}O_6$, mp:287~289 °C。经与胡萝卜苷对照品薄层对照,结果一致,其IR, EI-MS, 1H -NMR(C_5D_5N , 400 MHz)和 ^{13}C -NMR(C_5D_5N , 100 MHz)谱数据与文献[6]报道基本一致,故鉴定该化合物为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物**5** 白色针晶; $C_{28}H_{44}O_3$, mp:168~173 °C。IR (KBr): ν_{max}/cm^{-1} : 3 419, 2 956, 2 871, 1 457, 1 376, 968。EI-MS m/z : 428[M]⁺, 410, 396, 363, 337, 152, 55。 1H -NMR($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 0.81(3 H, d, J = 5.0 Hz), 0.82(3 H, d, J = 5.0 Hz), 0.88(3 H, s), 0.90(3 H, d, J = 5.3 Hz), 0.99(3 H, d, J = 6.6 Hz), 1.09(3 H, s), 3.98(1 H, m), 5.15(1 H, dd, J = 15.1, 7.5 Hz), 5.23(1 H, dd, J = 15.2, 8.2 Hz), 6.25(1 H, d, J = 8.5 Hz), 6.52(1 H, d, J = 8.5 Hz)。 ^{13}C -NMR($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 34.6(t, C-1), 30.1(t, C-2), 66.4(d, C-3), 36.9(t, C-4), 82.1(s, C-5), 135.4(d, C-6), 130.7(d, C-7), 79.4(s, C-8), 51.6(d, C-9), 36.9(s, C-10), 23.3(t, C-11), 39.3(t, C-12), 44.5(s, C-13), 51.1(d, C-14), 20.6(t, C-15), 28.6(t, C-16), 56.2(d, C-17), 12.8(q, C-18), 18.1(q, C-19), 39.7(d, C-20), 20.8(q, C-21), 135.1(d, C-22), 132.2(d, C-23), 42.7(d, C-24), 33.0(d, C-25), 19.9(q, C-26), 19.6(q, C-27), 17.5(q, C-28)。上述数据与文献[7]报道基本一致,故鉴定该化合物为 $5\alpha,8\alpha$ -过氧化麦角甾-6,22-二烯- 3β -醇($5\alpha,8\alpha$ -epidioxyergosta-6,22-dien- 3β -ol)。

化合物6 白色粉末; $C_{24}H_{48}O_2$; mp: 80 ~ 82 °C。EI-MS m/z : 368 [M]⁺, 185, 129, 73, 57, 43。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.35 (2 H, t, $J = 7.6$ Hz), 1.63 (2 H, m), 1.25 (44 H, brs), 0.88 (3 H, t, $J = 7.2$ Hz)。上述数据与文献[8]报道基本一致,故鉴定该化合物为二十四烷酸(tetracosane acid)。

化合物7 黄色粉末; $C_9H_8O_3$, mp: 210 ~ 213 °C。IR (KBr): ν_{max}/cm^{-1} : 3 380, 1 690, 832, 558, 524。EI-MS m/z : 164 [M]⁺, 147, 119, 91。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.60 (1 H, d, $J = 16.0$ Hz), 7.44 (2 H, d, $J = 8.4$ Hz), 6.81 (2 H, m), 6.29 (1 H, d, $J = 16.0$ Hz)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 171.0 (C=O), 161.1 (C-4), 146.6 (C- β), 131.1 (C-3, 5), 127.3 (C-1), 116.8 (C-2, 6), 115.7 (C- α)。上述数据与文献[4]报道基本一致,故鉴定该化合物为对-香豆酸(*p*-coumaric acid)。

化合物8 白色针晶; $C_7H_6O_5$, mp: 236 ~ 240 °C。EI-MS m/z : 170 [M]⁺, 153, 125, 100, 45。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.05 (2 H, s)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 122.1 (C-1), 110.3 (C-2, 6), 146.3 (C-3, 5), 139.4 (C-4), 170.3 (-COOH)。上述数据与文献[9]报道基本一致,故鉴定该化合物为没食子酸(gallic acid)。

化合物9 黄色粉末; $C_{15}H_{10}O_7$, mp: 314 ~ 316 °C。EI-MS m/z : 302 [M]⁺, 229, 137, 121, 93。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.72 (1 H, d, $J = 2.0$ Hz), 7.62 (1 H, dd, $J = 8.4$ Hz), 6.88 (2 H, d, $J = 8.4$ Hz), 6.38 (2 H, d, $J = 2.0$ Hz), 6.17 (2 H, d, $J = 2.4$ Hz)。上述数据与文献[10]报道基本一致,故鉴定该化合物为槲皮素(querceetin)。

化合物10 无色棱柱状晶体; $C_{34}H_{34}O_{20}$, mp: 139 ~ 140 °C。经与岩白菜素对照品薄层对照,结果

一致,其 IR, EI-MS, ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) 和 ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) 谱数据与文献[11]报道基本一致,故鉴定该化合物为岩白菜素(bergenin)。

[致谢] 核磁共振谱和质谱由贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室核磁室张建新老师和质谱室王道平老师代测。

[参考文献]

- [1] 贵州省药品监督管理局. 贵州省中药材、民族药材质量标准[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2003: 235.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册[S]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005: 1335.
- [3] Zhuo Chen, Yu-Mei Liu, Song Yang, et al. Studies on the chemical constituents and anticancer activity of *Saxifraga stolonifera* (L.) Meerb. [J]. Bioorg Med Chem, 2008, 16(3): 1337.
- [4] 张雷红, 殷志琦, 叶文才, 等. 海金沙草化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(19): 1522.
- [5] 王璇, 隆长锋, 蔡少青, 等. 大叶马蹄香根的化学成分研究[J]. 中草药, 2000, 31(12): 888.
- [6] 庞维荣, 杜晨晖, 闫艳, 等. 泽漆化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(20): 118.
- [7] Ma Wei-guang, Li Xing-cong, Wang De-zu, et al. Ergosterol peroxides from *Cryptoporus volvatus* [J]. Acta Botanica Yunnanica, 1994, 16(2): 196.
- [8] 潘勤, 杨培全, 陈桂红. 藏药“生等”的化学成分研究[J]. 华西药学杂志, 1997, 12(3): 153.
- [9] 罗厚蔚, 吴葆金, 陈节庵, 等. 虎耳草有效成分的研究[J]. 中国药科大学学报, 1988, 19(1): 1.
- [10] 李洪福, 黄剑, 刘明生, 等. 海南九节叶的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(19): 125.
- [11] 左国营, 张志军, 陈丽蓉, 等. 藏药黑蕊虎耳草的化学成分[J]. 云南植物研究, 2005, 27(6): 691.

[责任编辑 蔡仲德]