

秦岭岩白菜的化学成分(I)

尉耀元*

(石家庄铁道大学工程训练中心, 石家庄 050043)

[摘要] 目的:研究秦岭岩白菜 *Bergenia scopulosa* 的化学成分。方法:采用大孔吸附树脂柱色谱、硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱和重结晶等手段进行分离纯化,根据理化性质和光谱数据鉴定化合物结构。结果:从秦岭岩白菜甲醇提取物中分离得到 12 个化合物,分别鉴定为 β -谷甾醇(1)、胡萝卜苷(2)、(+)-儿茶素(3)、没食子酸(4)、熊果苷(5)、岩白菜素(6)、4-*O*-没食子酰岩白菜素(7)、11-*O*-没食子酰岩白菜素(8)、邻苯二酚(9)、丁香酸(10)、槲皮素(11)和芦丁(12)。结论:化合物 8~12 为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 秦岭岩白菜;化学成分;岩白菜素

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2012)09-0154-03

Chemical Constituents from *Bergenia scopulosa* (I)

WEI Yao-yuan*

(Engineering Training Center, Shijiazhuang Railway University, Shijiazhuang 050043, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents from *Bergenia scopulosa*. **Method:** The constituents were isolated and purified with the use of macroporous adsorption resins, silica gel column chromatography, Sephadex LH-20, re-crystallization. Their structures were identified on the basis of physicochemical properties and special analysis. **Result:** Twelve compounds were isolated from methanol extracts of *Bergenia scopulosa* and their structures were identified as: β -sitosterol (1), daucosterol (2), (+)-catechin (3), gallic acid (4), arbutin (5), bergenin (6), 4-*O*-galloylbergenin (7), 11-*O*-galloylbergenin (8), pyrocatechol (9), syringic acid (10), quercetin (11), rutin (12). **Conclusion:** Compounds 8-12 were obtained from this plant for the first time.

[Key words] *Bergenia scopulosa*; chemical constituents; bergenin

秦岭岩白菜系虎耳草科岩白菜属多年生草本植物,分布于陕西、四川及甘肃东南部,为我国特有种。秦岭岩白菜又名盘龙七、石白菜,系民间常用药,为《中华本草》和《陕西中草药》所收载,具有补益脾胃、收涩固肠、利水活血等功效,中医和临床广泛用于治疗急慢性肠胃炎、痢疾、浮肿、淋症、白带、崩漏、黄水疮、秃疮、疥癣等症^[1]。岩白菜属植物全世界产 10 种,我国有 7 种,国内外文献报道该属植物主要含有香豆素、甾体、黄酮等成分,但对我国特有种秦岭岩白菜化学成分的研究报道却并不深入。为了

进一步阐明秦岭岩白菜的活性物质基础,开发利用该种药用植物资源提供理论依据,笔者对秦岭岩白菜化学成分进行了系统研究,从中分离得到 12 个化合物,并对其理化性质和波谱数据进行了分析,分别鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol, 1)、胡萝卜苷(daucosterol, 2)、(+)-儿茶素[(+)-catechin, 3]、没食子酸(gallic acid, 4)、熊果苷(arbutin, 5)、岩白菜素(bergenin, 6)、4-*O*-没食子酰岩白菜素(4-*O*-galloylbergenin, 7)、11-*O*-没食子酰岩白菜素(11-*O*-galloylbergenin, 8)、邻苯二酚(pyrocatechol, 9)、丁香酸(syringic acid, 10)、槲皮素(quercetin, 11)、芦丁(rutin, 12)。其中,化合物 8~12 为首次从该植物中分离得到。

1 材料

Waters 公司 Quattro Micro 质谱仪, Bruker DRX-

[收稿日期] 20111212(018)

[通讯作者] *尉耀元,理学硕士,从事天然产物化学研究,
Tel: 15333214995, E-mail: weiyayuan2012 @
163.com

500 核磁共振光谱仪。薄层色谱硅胶 GF254 和柱色谱(200 ~ 300 目)硅胶(青岛海洋化工有限公司), D101 大孔吸附树脂(天津农用化学实业公司), Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(Amersham Pharmacia Biotech AB),所有试剂均为分析纯。

药材于2009年8月购于西安万寿路中药材市场,经陕西师范大学冯海波博士鉴定为虎耳草科岩白菜属植物秦岭岩白菜 *Bergenia scopulosa* T. P. Wang。

2 提取与分离

秦岭岩白菜 3.5 kg 阴干粉碎后,甲醇回流提取3次,减压回收溶剂得浸膏 400 g。将甲醇浸膏悬浮于适量去离子水中,依次用石油醚、乙酸乙酯、水饱和的正丁醇分别萃取4次,减压浓缩得石油醚部位浸膏 18.9 g, 乙酸乙酯部位浸膏 25.6 g, 正丁醇部位浸膏 101.2 g。乙酸乙酯部位浸膏硅胶拌样后以氯仿-甲醇系统硅胶柱色谱分离,TLC 检测合并相同或相近部分,得到9个流份。B-1, B-2, B-5 部分再经硅胶反复柱色谱(石油醚-丙酮,氯仿-甲醇或乙酸乙酯-甲醇溶剂系统),并结合重结晶和 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱色谱,分离得到化合物 **1** (20 mg), **2** (15 mg), **3** (60 mg), **4** (20 mg), **5** (10 mg), **6** (80 mg), **7** (12 mg), **8** (8 mg), **9** (8 mg)。

将正丁醇部位浸膏溶于2 000 mL 去离子水,过滤后上经过预处理的 D101 大孔吸附树脂,分别用水和95%乙醇洗脱。95%乙醇洗脱部分(48.5 g)硅胶拌样后以氯仿-甲醇系统硅胶柱色谱分离,得到6个流份。C-1 和 C-2 部分经硅胶反复柱色谱(氯仿-甲醇或乙酸乙酯-甲醇溶剂系统),并结合 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱色谱分离得到化合物 **10** (8 mg), **11** (22 mg), **12** (35 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 无色针状结晶(丙酮), mp 135 ~ 137 °C, ESI-MS m/z 437 [M + Na]⁺。TLC 遇5%硫酸-乙醇加热显紫红色,其核磁数据与文献[2]报道一致,故确定化合物结构为 β -谷甾醇。

化合物 **2** 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性, ESI-MS m/z 575 [M-H]⁻。其核磁数据与文献[2]报道一致,故确定化合物结构为胡萝卜苷。

化合物 **3** 白色粉末, FeCl₃ 反应阳性, ESI-MS m/z 289 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ : 6.89 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.73-6.85 (2H, m, H-5', 6'), 5.98 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 5.83 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 4.52 (1H, d,

J = 7.6 Hz, H-2), 3.97 (1H, m, H-3), 2.86 (1H, dd, J = 16.0, 5.6 Hz, H _{α} -4), 2.52 (1H, dd, J = 16.0, 8.2 Hz, H _{β} -4); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ : 82.3 (C-2), 67.9 (C-3), 28.7 (C-4), 157.2 (C-5), 95.3 (C-6), 156.7 (C-7), 95.1 (C-8), 156.6 (C-9), 100.2 (C-10), 131.7 (C-1'), 115.1 (C-2'), 145.2 (C-3'), 144.9 (C-4'), 119.2 (C-5'), 114.9 (C-6'); 以上数据与文献[3]报道一致,确定化合物结构为(+)-儿茶素。

化合物 **4** 无色针状结晶(甲醇), mp 235 ~ 237 °C, ESI-MS m/z 169 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.09 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 121.7 (C-1), 109.2 (C-2, 6), 146.1 (C-3, 5), 138.6 (C-4), 169.2 (-COOH); 以上数据与文献[4]报道一致,确定化合物结构为没食子酸。

化合物 **5** 白色粉末, ESI-MS m/z 295 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ : 6.93 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2, 6), 6.72 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3, 5), 4.72 (1H, d, J = 7.6 Hz, glc-H-1); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO) δ : 152.1 (C-1), 119.1 (C-2, 6), 116.3 (C-3, 5), 151.4 (C-4), 101.9 (glc-C-1), 73.6 (glc-C-2), 76.8 (glc-C-3), 69.9 (glc-C-4), 76.3 (glc-C-5), 61.1 (glc-C-6); 以上数据与文献[5]报道一致,确定化合物结构为熊果苷。

化合物 **6** 无色颗粒状结晶(氯仿-甲醇), mp 135 ~ 137 °C, ESI-MS m/z 327 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ : 9.68 (1H, s, 8-OH), 8.32 (1H, s, 10-OH), 6.98 (1H, s, H-7), 4.99 (1H, d, J = 10.2 Hz, H-10b), 3.98 (1H, m, H-4a), 3.85 (3H, s, -OCH₃), 3.68 (1H, m, H-4), 3.61 (1H, m, H-2), 3.45 (2H, m, H-11), 3.20 (1H, m, H-3); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO) δ : 81.9 (C-2), 71.6 (C-3), 74.0 (C-4), 80.1 (C-4a), 163.5 (C-6), 117.6 (C-6a), 109.3 (C-7), 151.1 (C-8), 140.9 (C-9), 147.8 (C-10), 116.2 (C-10a), 72.1 (C-10b), 61.9 (C-11), 60.3 (-OCH₃); 以上数据与文献[6]报道一致,确定化合物结构为岩白菜素。

化合物 **7** 白色粉末, ESI-MS m/z 503 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ : 7.26 (2H, s, H-2', 6'), 7.09 (1H, s, H-7), 5.65 (1H, m, H-4), 5.21 (1H, d, J = 10.1 Hz, H-10b), 4.45 (1H, m, H-4a), 3.86 (3H, s, 9-OCH₃), 3.79

(1H, m, H-2), 3.66 (2H, m, H-11), 3.48 (1H, m, H-3); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO) δ: 82.9 (C-2), 69.6 (C-3), 76.2 (C-4), 78.5 (C-4a), 163.8 (C-6), 118.6 (C-6a), 108.1 (C-7), 152.1 (C-8), 142.3 (C-9), 148.9 (C-10), 117.2 (C-10a), 74.0 (C-10b), 62.2 (C-11), 120.6 (C-1'), 110.5 (C-2',6'), 146.1 (C-3',5'), 140.8 (C-4'), 166.5 (C-7'), 60.6 (-OCH₃);以上数据与文献[7]报道一致,确定化合物结构为 4-O-没食子酰岩白菜素。

化合物 8 白色粉末, ESI-MS *m/z* 503 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ: 7.11 (2H, s, H-2', 6'), 7.02 (1H, s, H-7), 5.09 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-10b), 4.53 (2H, m, H-11), 4.09 (1H, m, H-4a), 3.89 (1H, m, H-2), 3.85 (3H, s, -OCH₃), 3.76 (1H, m, H-4), 3.44 (1H, m, H-3); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO) δ: 81.2 (C-2), 70.9 (C-3), 74.1 (C-4), 80.5 (C-4a), 163.9 (C-6), 118.2 (C-6a), 110.3 (C-7), 151.5 (C-8), 141.0 (C-9), 148.6 (C-10), 116.9 (C-10a), 73.2 (C-10b), 63.3 (C-11), 119.8 (C-1'), 109.5 (C-2', 6'), 145.6 (C-3', 5'), 139.4 (C-4'), 166.5 (C-7'), 60.5 (-OCH₃);以上数据与文献[7]报道一致,确定化合物结构为 11-O-没食子酰岩白菜素。

化合物 9 白色针状结晶(氯仿-甲醇), mp 102 ~ 103 °C, ESI-MS *m/z* 133 [M + Na]⁺。其核磁数据与文献[8]报道一致,确定化合物结构为邻苯二酚。

化合物 10 白色粉末, ESI-MS *m/z* 221 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.38 (2H, s, H-2, 6), 3.95 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 121.5 (C-1), 107.8 (C-2, 6), 148.2 (C-3, 5), 141.2 (C-4), 168.1 (-COOH), 56.6 (3, 5-OCH₃);以上数据与文献[9]报道一致,确定化合物结构为丁香酸。

化合物 11 黄色粉末, ESI-MS *m/z* 325 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ: 12.40 (1H, s, 5-OH), 7.65 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2'), 7.51 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.1 Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6);以上数据与文献[2]报道一致,确定化合物结构为槲皮素。

化合物 12 黄色粉末, Molish 反应阳性, ESI-MS *m/z* 633 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ: 12.59 (1H, brs, 5-OH), 7.56 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.83 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-6), 5.35 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, glc-H-1), 4.35 (1H, brs, rha-H-1), 0.99 (3H, d, *J* = 5.6 Hz, rha-H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO) δ: 156.4 (C-2), 133.4 (C-3), 177.4 (C-4), 161.3 (C-5), 98.6 (C-6), 164.1 (C-7), 93.6 (C-8), 156.7 (C-9), 104.0 (C-10), 121.2 (C-1'), 115.3 (C-2'), 144.6 (C-3'), 148.5 (C-4'), 116.3 (C-5'), 121.6 (C-6'), 101.23 (glc-C-1), 74.1 (glc-C-2), 76.5 (glc-C-3), 70.1 (glc-C-4), 74.9 (glc-C-5), 67.2 (glc-C-6), 100.8 (rha-C-1), 70.6 (rha-C-2), 70.1 (rha-C-3), 71.9 (rha-C-4), 68.3 (rha-C-5), 17.7 (rha-C-6);以上数据与文献[9]报道一致,确定化合物结构为芦丁。

[参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册[M]. 上海:上海市科学技术出版社, 1986:6.
- [2] 侯凤飞, 郑亚夫, 张海鸣, 等. 蒙药白益母草的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2009, 15(9):18.
- [3] 沈丽, 马琳, 朱海燕, 等. 大果木姜子的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(15):108.
- [4] 汪念, 朱斌, 绳慧峰, 等. 尼泊尔酸模的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(19):132.
- [5] 景颖, 张红梅, 张国刚, 等. 卷柏化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2011, 28(9):700.
- [6] 王雪, 唐生安, 翟慧媛, 等. 红凉伞抗肿瘤转移化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(7):881.
- [7] Mourad K. Acylated and non-acylated kaempferol monoglycosides from *Platanus acerifolia* Buds [J]. Phytochemistry, 1990, 29(7):2295.
- [8] 刁义平, 束晓云, 唐于平. 槐叶化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(6):89.
- [9] 陈云华, 龚慕辛, 卢旭然, 等. 鬼箭羽的降糖有效部位的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(7):42.

[责任编辑 邹晓翠]