

普通鹿蹄草的化学成分研究 II

张园园^{1*}, 陈晓辉², 金哲史³, 毕开顺²

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102; 2. 沈阳药科大学药学院, 沈阳 110016; 3. 日本高知大学农学部, 高知 783-8502)

[摘要] 目的: 研究普通鹿蹄草 *Pyrola decorata* 全草的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 分子排阻色谱、聚酰胺柱色谱、ODS 柱色谱以及制备 HPLC 等手段进行分离纯化, 通过理化性质和波谱学技术进行结构鉴定。结果: 从乙酸乙酯层和正丁醇层中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为槲皮素(1)、金丝桃苷(2)、异槲皮苷(3)、槲皮素 3-*O*-呋喃阿拉伯糖苷(4)、槲皮苷(5)、没食子酸(6)、2''-*O*-没食子酰基金丝桃苷(7)。结论: 化合物 1, 3, 5, 6 为首次从普通鹿蹄草种植物中分离得到。

[关键词] 普通鹿蹄草; 化学成分; 黄酮

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)01-0096-03

[DOI] CNKI:11-3495/R.20111017.0942.011 **[网络出版时间]** 2011-10-17 9:42

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20111017.0942.011.html>

Chemical Constituents of *Pyrola decorata* II

ZHANG Yuan-yuan^{1*}, CHEN Xiao-hui², KIM Chul-sa³, BI Kai-shun²

(1. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China;
2. School of Pharmacy, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China;
3. Faculty of Agriculture, Kochi University, Kochi 783-8502, Japan)

[Abstract] **Objective:** To isolate the chemical constituents from the whole plant of *Pyrola decorata* and identify their structures. **Method:** The constituents were isolated by chromatography methods; the structures of these compounds were identified by physico-chemical constants and spectral analysis. **Result:** Seven compounds were isolated and elucidated as: quercetin (1), hyperin (2), isoquercitrin (3), quercetin-3-*O*- α -L-arabinofuranoside (4), quercitrin (5), gallic acid (6), 2''-*O*-galloyl-hyperin (7). **Conclusion:** Compounds 1, 3, 5, 6 were isolated from this plant for the first time.

[Key words] *Pyrola decorata*; chemical constituents; flavonoids

普通鹿蹄草又名雅美鹿蹄草、鹿寿草, 为鹿蹄草科鹿蹄草属植物, 产于河南、甘肃、陕西等地, 为我国常见种之一, 也是目前药用鹿衔草的主流品种。中医用于治疗吐血、风湿麻痹、腰膝无力、月经过多、久劳咳嗽等疾病^[1]。文献报道鹿蹄草属植物中主要含有酚酸、黄酮、醌类、三萜等化学成分。从普通鹿蹄草的乙醇提取物中分离得到梅笠草素、香草酸、鹿蹄草素和 3- β -*O*- α -L-arabinopyranosyl siarsinolic

acid-28-*O*- β -D-glucopyranosyl ester 等 7 个三萜化合物后, 本实验对该提取物进行了进一步的化学成分研究, 首次分离并鉴定了 7 个化合物。其中化合物 1, 3, 5, 6 为首次从普通鹿蹄草种植物中分离得到。

1 材料

JEOL JNM-LA-400 型核磁共振波谱仪, 岛津 LC-MS 2010A 型液质联用仪 (LC 10ADvp 泵、单重四级杆质谱检测器), 岛津高效液相色谱仪 (LC-6AD 泵、SPD-10Avp 紫外检测器), Shiseido Capcell C₁₈ UG120 (10 mm × 250 mm, 5 μ m), Zobax Extend C₁₈ (9.4 mm × 250 mm, 5 μ m) 色谱柱, Eyela-Fdu506 型冷冻干燥仪, Mettler Toledo AG 204 型电子天平,

[收稿日期] 20110804(007)

[通讯作者] 张园园, 理学博士, 讲师, 从事中药药效物质基础研究, E-mail: choenen@yahoo.com.cn

Yanaco MP S3 型显微熔点测定装置(温度未校正)。

柱色谱用硅胶 wakogel C-100(100 目)、wakogel C-300(300 目)(和光纯药工业株式会社),聚酰胺(100~140 目,浙江台洲四青生化材料厂),ODS Chromatorex Chromatography Silica Gel(100~200 目, Fuji Silysia 公司),Sephadex LH-20(Pharmacia 公司)。提取分离用试剂均为分析纯,制备 HPLC 用试剂为分析纯试剂经重蒸、过滤得到。

鹿衔草药材购自沈阳中街同仁堂药房,由沈阳药科大学中药鉴定研究室孙启时教授鉴定为 *Pyrrha decorata* H. Andres 的干燥全草。

2 提取与分离

取鹿衔草药材 3 kg,用 95% 乙醇(每次 10 倍量)回流提取 3 次,每次 2 h。合并提取液,减压浓缩,得粗浸膏 304.2 g。取浸膏 300 g 用水分散后,依次用氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取。回收溶剂,得氯仿萃取物 110.0 g,乙酸乙酯萃取物 41.6 g,正丁醇萃取物 98.0 g 和水层浸膏 30.4 g。取乙酸乙酯萃取物 40 g,经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(10:0~9:1~7:3~0:10)梯度洗脱,共得 4 个流份。取 10% 甲醇洗脱流份,再经硅胶柱色谱、ODS 柱色谱分离,得到化合物 1(11.4 mg);取 10% 甲醇洗脱流份,再经聚酰胺柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、ODS 柱色谱分离,得到化合物 2(93.1 mg),3(34.7 mg),4(112.4 mg),5(26.5 mg)。取正丁醇萃取物 10 g,经 ODS 柱色谱分离,水-甲醇(10:0~9:1~6:4~0:10)梯度洗脱,得 4 个流份。分别取水洗脱流份和 10% 甲醇洗脱流份,再经 Sephadex LH-20 柱色谱、反相 HPLC 制备色谱分离,得化合物 6(28.1 mg),7(30.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色针晶(甲醇),mp 310~312 °C。盐酸镁粉反应呈阳性,提示为一黄酮类化合物,与槲皮素对照品共薄层,Rf 值及斑点颜色完全一致,混合熔点不下降,故鉴定为槲皮素(querletin)。

化合物 2 淡黄色无定形粉末。盐酸镁粉反应呈阳性,Molish 反应呈阳性,提示为一黄酮苷类化合物,将其进行酸水解,检出半乳糖。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,400 MHz)δ:12.61(1 H,br. s,H-5),6.39(1 H,d,J=1.6 Hz,H-8),6.19(1 H,d,J=1.6 Hz,H-6),7.51(1 H,d,J=2.0 Hz,H-2'),6.80(1 H,d,J=8.5 Hz,H-5'),7.65(1 H,dd,J=8.5 Hz,2.0 Hz,H-6'),5.36(1 H,d,J=7.6 Hz,Gal-H-1'')。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,100 MHz)δ:156.1(C-2),133.4(C-3),

177.3(C-4),161.1(C-5),98.6(C-6),164.0(C-7),93.4(C-8),156.1(C-9),103.8(C-10),121.9(C-1'),115.8(C-2'),144.7(C-3'),148.3(C-4'),115.1(C-5'),121.0(C-6'),101.7(C-1''),71.1(C-2''),73.1(C-3''),67.9(C-4''),75.8(C-5''),60.1(C-6'')。以上数据与文献[2]基本一致,故鉴定为金丝桃苷(hyperin)。

化合物 3 淡黄色无定形粉末。盐酸镁粉反应呈阳性,Molish 反应呈阳性,提示为一黄酮苷类化合物,将其进行酸水解,检出葡萄糖。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,400 MHz)δ:12.62(1 H,br. s,H-5),6.39(1 H,br. s,H-8),6.18(1 H,br. s,H-6),7.55(1 H,br. s,H-2'),6.82(1 H,d,J=7.6 Hz,H-5'),7.55(1 H,br. s,H-6'),5.45(1 H,d,J=6.4 Hz,Glu-H-1'')。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,100 MHz)δ:156.2(C-2),133.2(C-3),177.3(C-4),161.1(C-5),98.6(C-6),164.0(C-7),93.4(C-8),156.0(C-9),103.9(C-10),121.0(C-1'),115.1(C-2'),144.7(C-3'),148.3(C-4'),116.1(C-5'),121.5(C-6'),100.8(C-1''),74.0(C-2''),76.4(C-3''),69.9(C-4''),77.5(C-5''),60.2(C-6'')。以上数据与文献[3]基本一致,故鉴定为异槲皮苷(isoquercitrin)。

化合物 4 淡黄色无定形粉末。盐酸镁粉反应呈阳性,Molish 反应呈阳性,提示为一黄酮苷类化合物。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,400 MHz)δ:12.64(1 H,br. s,H-5),6.41(1 H,br. s,H-8),6.20(1 H,br. s,H-6),7.48(1 H,br. s,H-2'),6.85(1 H,d,J=8.4 Hz,H-5'),7.55(1 H,br. s,H-6'),5.59(1 H,br. s,Ara-H-1'')。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,100 MHz)δ:156.4(C-2),133.4(C-3),177.8(C-4),161.3(C-5),98.8(C-6),164.4(C-7),93.6(C-8),157.0(C-9),104.0(C-10),121.8(C-1'),115.6(C-2'),145.2(C-3'),148.6(C-4'),115.6(C-5'),121.0(C-6'),107.9(C-1''),82.2(C-2''),77.0(C-3''),85.9(C-4''),60.7(C-5'')。以上数据与文献[4]基本一致,故鉴定为槲皮素 3-O-呋喃阿拉伯糖苷(querletin-3-O-α-L-arabinofuranoside)。

化合物 5 淡黄色无定形粉末。盐酸镁粉反应呈阳性,Molish 反应呈阳性,提示为一黄酮苷类化合物,将其进行酸水解,检出鼠李糖。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,400 MHz)δ:12.64(1 H,br. s,H-5),6.37(1 H,d,J=2.0 Hz,H-8),6.19(1 H,d,J=2.0 Hz,H-6),7.28(1 H,d,J=2.0 Hz,H-2'),6.85(1 H,d,J=8.4 Hz,H-5'),7.25(1 H,dd,J=8.4 Hz,2.0 Hz,H-6'),

5.24(1 H, br. s, Rha-H-1"), 1.28(3 H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-CH₃-6"). ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 157.1(C-2), 134.1(C-3), 177.5(C-4), 161.1(C-5), 98.6(C-6), 164.0(C-7), 93.5(C-8), 156.3(C-9), 104.0(C-10), 121.0(C-1'), 157.1(C-2'), 145.0(C-3'), 148.3(C-4'), 115.3(C-5'), 120.6(C-6'), 101.7(C-1''), 70.3(C-2''), 70.5(C-3''), 71.1(C-4''), 70.0(C-5''), 17.5(C-6''). 以上数据与文献[5]基本一致,故鉴定为槲皮苷(quercitrin)。

化合物 6 白色粉末, mp 235 ~ 237 °C。三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性,提示结构中存在酚羟基,与没食子酸标准品共薄层, Rf 值及斑点颜色完全一致,混合熔点不下降,故鉴定为没食子酸(gallic acid)。

化合物 7 淡黄色无定形粉末。盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性,提示为一黄酮苷类化合物。APCI-MS (negative): m/z 331 [M-quercetin-Gal-H]⁻, 331 [M-galloyl-Gal-H]⁻, 615 [M-H]⁻。将其 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) 谱图数据与化合物 2 相对照,发现苷元部分基本相似,说明结构中具有金丝桃苷结构片段。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 5.28(1 H, dd, $J = 8.0, 3.1$ Hz, H-2''), 5.74(1 H, d, $J = 8.0$ Hz, Gal-H-1''), 7.28(2H, s, 没食子酰基 C-2 和 C-6 H)。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆,

100 MHz)。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 156.0(C-2), 132.6(C-3), 176.8(C-4), 161.0(C-5), 98.5(C-6), 164.1(C-7), 93.4(C-8), 155.9(C-9), 103.8(C-10), 120.8(C-1'), 115.5(C-2'), 144.8(C-3'), 148.4(C-4'), 115.1(C-5'), 122.2(C-6'), 98.6(C-1''), 72.5(C-2''), 71.2(C-3''), 68.2(C-4''), 75.9(C-5''), 60.0(C-6''), 119.7(C-1'''), 108.8(C-2'''), C-6'''), 145.3(C-3'''), C-5'''), 138.1(C-4'''), 75.9(C-5'''), 60.0(C-6'''), 165.1(C=O)。以上数据与文献[6]基本一致,故鉴定为 2''-O-没食子酰基金丝桃苷。

[参考文献]

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2010: 250.
- [2] Zuhail G, Omur D. Flavonol glycosides from *Asperula arvensis* L [J]. Turk J Chem, 2005, 29(2): 163.
- [3] 陈玉武, 任丽娟. 蜜甘草抗癌有效成分研究-黄酮类成分的分离与鉴定[J]. 中草药, 1997, 28(1): 5.
- [4] 李蓉涛, 李晋玉, 王京昆, 等. 金叶子的化学成分[J]. 云南植物研究, 2005, 27(5): 565.
- [5] 谢百波, 许福泉, 李良波, 等. 元宝槭树叶中的黄酮苷[J]. 云南植物研究, 2005, 27(3): 232.
- [6] 石娟, 王军宪. 鹿衔草化学成分的再研究[J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(1): 37.

[责任编辑 邹晓翠]

欢迎订阅 2012 年度《中国实验方剂学杂志》

《中国实验方剂学杂志》由国家中医药管理局主管,中国中医科学院中药研究所和中国中西医结合学会中药专业委员会主办的学术刊物,已成为“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊)、“中国中文核心期刊”;“中国学术期刊综合评价数据库来源”期刊、“中国期刊网、中国学术期刊光盘版”全文收录期刊;并被评为“中国中医药优秀期刊”及“中国学术期刊优秀期刊”。本刊创刊于 1995 年 10 月,本着提高为主,提高与普及相结合的办刊方针,主要设置:工艺与制剂、化学与分析、资源与鉴定、药物代谢、药理、毒理、临床、综述、学术交流、消息等栏目,交流方剂的药效学、毒理学、药物动力学、药物化学、制剂学、质量标准、配伍研究、临床研究、学术专论以及方剂主要组成药物的研究结果与最新进展。本刊的读者对象是从事中医药,尤其是方剂教学、科研、医疗、生产的高、中级工作者,以及中医药院校的高年级学生等。

本刊为半月刊,16 开本,304 页,标准刊号:ISSN1005-9903;CN11-3495/R。2012 年每期定价 25 元,全年 24 期定价为 600 元。国内外公开发行,国内由北京市报刊发行局办理总发行,邮发代号:2-417;国外由中国国际图书贸易总公司办理发行,代号:BM4655。欢迎订阅。本编辑部也办理邮购。地址:北京市东直门内南小街 16 号,《中国实验方剂学杂志》编辑部,邮编:100700,联系电话:(010)84076882,电子邮件:czd@vip.sina.com,网址:www.syfjxzz.com。