

普通鹿蹄草的化学成分 I

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* H. Andres 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、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 10 个化合物, 分别鉴定为梅笠草素(1)、齐墩果酸(2)、熊果酸(3)、鹿蹄草素(4)、香草酸(5)、pomolic acid(6)、maslinic acid(7)、colosic acid(8)、3-β-O-α-L-arabinopyranosyl siaresinolic acid-28-O-β-D-glucopyranosyl ester(9) 和 ziyuglycoside I(10)。结论: 化合物 1~10 为首次从普通鹿蹄草种植物中分离得到, 其中化合物 6~10 为首次从鹿蹄草属植物中分离得到。

[关键词] 普通鹿蹄草; 化学成分; ziyuglycoside I

[中图分类号] R283.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)20-0114-04

[DOI] CNKI:11-3495/R.20110823.1119.015 **[网络出版时间]** 2011-08-23 11:19

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20110823.1119.015.html>

Chemical Constituents of *Pyrola decorata* I

ZHANG Yuan-yuan¹, 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:** Ten compounds were isolated and elucidated as: chimaphilin (1), oleanolic acid (2), ursolic acid (3), toluhydroquinone (4), vanillic acid (5), pomolic acid (6), maslinic acid (7), colosic acid (8), 3-β-O-α-L-arabinopyranosyl siaresinolic acid-28-O-β-D-glucopyranosyl ester (9) and ziyuglycoside I (10). **Conclusion:** Compounds 1~10 were isolated from this plant for the first time and compounds 6~10 were isolated from *Pyrola* species for the first time.

[Key words] *Pyrola decorata*; chemical constituents; ziyuglycoside I

普通鹿蹄草 *Pyrola decorata* H. Andres 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、风湿痹痹、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。本试验对普通鹿蹄草的乙醇提取物进行了进一步的化学成分研究, 首次分离并鉴定了 10 个化合物, 分别为梅笠草素(1)、齐墩果酸(2)、熊果酸(3)、鹿蹄草素(4)、香草酸(5)、pomolic acid

[收稿日期] 20110406(007)

[第一作者] 张园园, 理学博士, 讲师, 从事中药药效物质基础研究, Tel: 13366373511, E-mail: choenen@ yahoo.com.cn

(6)、maslinic acid (7)、colosic acid (8)、3- β -O- α -L-arabinopyranosyl siaresinolic acid-28-O- β -D-glucopyranosyl ester (9) 和 ziyuglycoside I (10), 其中化合物 6~10 为首次从鹿蹄草属植物中分离得到。

1 仪器与试剂

JEOL JNM-LA-400 型核磁共振波谱仪, 岛津 LC-MS 2010A 型液质联用仪(包括 LC 10ADvp 泵、单重四级杆质谱检测器), 岛津高效液相色谱仪(包括 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, 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) 和 wakogel C-300 (300 目) 为和光纯药工业株式会社产品, 柱色谱用 ODS Chromatorex Chromatography Silica Gel (100~200 目) 购自 Fuji Silysia 公司, 柱色谱 Sephadex LH-20 购自 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 *P. decorata* 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, 依次用三氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取。回收溶剂, 得三氯甲烷萃取物 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, 三氯甲烷-甲醇(10:0~9:1~7:3~0:10) 梯度洗脱, 共得 4 个流份, 各流份再经反复硅胶柱色谱、反相 HPLC 制备色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 得到化合物 1 (50.2 mg)、2 (35.7 mg)、3 (105.8 mg)、4 (103.8 mg)、5 (1.92 g)、6 (35.6 mg)、7 (29.9 mg)、8 (40.7 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。取 40% 甲醇洗脱流份, 经 Sephadex LH-20 柱色谱、反相 HPLC 制备色谱分离, 得化合物 9 (8.1 mg)、10 (13.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色针晶(石油醚-乙酸乙酯), Borntrager's 反应呈阳性, 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阴性。APCI-MS (negative) m/z 186 [M]⁻。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 6.73 (1 H, q, J = 1.6 Hz, H-3), 7.87 (1 H, d, J = 7.6 Hz, H-5), 7.44 (1 H, d, J = 7.6 Hz, H-6), 7.82 (1 H, s, H-8), 2.11 (3 H, d, J = 1.6 Hz, 2-CH₃), 2.42 (3 H, s, 7-CH₃)。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 185.7 (C-1), 147.8 (C-2), 134.3 (C-3), 184.8 (C-4), 126.2 (C-5), 135.6 (C-6), 144.6 (C-7), 126.8 (C-8), 132.0 (C-9), 130.0 (C-10), 16.5 (2-CH₃), 21.9 (7-CH₃)。以上数据与文献[2]基本一致, 故鉴定化合物 1 为梅笠草素(chimaphilin)。

化合物 2 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。APCI-MS (negative) m/z 455 [M-H]⁻。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) 谱中给出 30 个碳信号(表 1), 数据与文献[3]基本一致, 故鉴定为齐墩果酸(oleanolic acid)。

化合物 3 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。APCI-MS (negative) m/z 455 [M-H]⁻。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) 谱中给出 30 个碳信号(表 1), 数据与文献[4]基本一致, 故鉴定为熊果酸(ursolic acid)。

化合物 4 无色片状结晶(正己烷-丙酮), 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 6.45 (1 H, d, J = 2.8 Hz, H-3), 6.35 (1 H, dd, J = 8.4 Hz, 2.8 Hz, H-5), 6.53 (1 H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 2.02 (3 H, s, 2-CH₃), 8.47 (1 H, bs, OH), 8.42 (1 H, bs, OH)。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 149.4 (C-1), 124.2 (C-2), 117.1 (C-3), 147.6 (C-4), 112.5 (C-5), 115.0 (C-6), 16.2 (2-CH₃), 数据与文献[2]基本一致, 故鉴定为鹿蹄草素(toluhydroquinone)。

化合物 5 白色针晶(丙酮), mp 205~207 °C。三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 提示结构中存在酚羟基。与香草酸标准品共薄层, R_f 值及斑点颜色完全一致, 混合熔点不下降, 故鉴定为香草酸(vanillic acid)。

化合物 6 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。APCI-MS (negative) m/z 471 [M-H]⁻。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) 谱中给出 30 个碳信号(表 1), 数据与文献[5]基本一致, 故鉴定为 pomolic acid, 即 19 α -hydroxyursolic acid。

表 1 化合物 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10 的 ^{13}C -NMR 数据

Carbon	compound						
	2	3	6	7	8	9	10
1	38.4	38.2	39.9	48.3	48.3	39.7	39.9
2	27.7	27.9	27.3	69.7	69.5	27.0	27.1
3	79.0	76.8	79.8	84.6	84.5	90.8	90.8
4	38.8	38.4	41.1	39.5	40.5	40.2	41.2
5	55.2	54.7	55.1	56.9	56.7	57.2	57.0
6	18.4	18.0	19.7	19.8	19.6	19.5	19.5
7	32.7	32.7	34.2	34.1	34.3	33.9	34.2
8	39.3	39.2	39.9	40.7	40.9	40.9	40.1
9	47.6	47.0	48.4	49.2	49.0	48.7	48.6
10	37.1	36.5	38.1	39.5	39.2	38.1	37.9
11	23.0	22.9	24.7	24.8	24.5	24.8	24.7
12	122.5	124.5	129.3	123.5	126.6	125.0	129.7
13	143.5	138.1	139.9	145.4	139.7	144.3	139.6
14	41.6	41.6	42.6	40.8	43.4	42.6	42.6
15	27.2	27.0	29.7	29.0	29.2	29.5	29.7
16	23.5	23.9	26.7	24.3	25.4	28.5	26.5
17	46.5	46.8	48.3	47.8	48.3	47.1	49.5
18	41.0	52.3	56.7	42.9	54.4	45.1	55.0
19	46.0	38.5	73.6	47.4	40.4	82.5	73.6
20	30.7	38.4	43.1	31.9	40.4	36.0	42.9
21	33.8	30.1	27.9	35.1	31.8	29.5	27.2
22	32.5	36.3	39.0	34.1	38.1	33.3	38.3
23	28.1	28.3	28.8	29.5	29.4	28.5	28.6
24	15.4	15.2	16.6	17.3	17.0	16.9	16.6
25	15.6	16.1	15.9	17.7	17.5	15.9	16.0
26	17.2	16.9	17.6	17.9	17.7	17.8	17.6
27	26.0	21.1	24.8	26.7	24.1	25.2	24.7
28	182.8	180.1	182.2	182.0	181.5	178.6	178.5
29	33.8	17.0	27.1	33.8	17.9	28.6	27.1
30	23.6	23.3	16.4	24.2	21.6	25	17
3-O-Ara							
1'						107.1	107.1
2'						72.8	72.8
3'						74.3	74.3
4'						69.5	69.5
5'						66.3	66.3
28-O-Glu							
1"						95.8	95.8
2"						73.9	73.9
3"						78.7	78.6
4"						71.1	71.1
5"						78.3	78.3
6"						62.4	62.4

化合物 7 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。APCI-MS (negative) m/z 471 [M-H]⁻。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) 谱中给出 30 个碳信号(表 1), 数据与文献[6]基本一致, 故鉴定为 maslinic acid, 即 2 α -hydroxyoleanolic acid。

化合物 8 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。APCI-MS (negative) m/z 471 [M-H]⁻。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) 谱中给出 30 个碳信号(表 1), 数据与文献[7]基本一致, 故鉴定为 colosic acid, 即 2 α -hydroxyursolic acid。

化合物 9 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 三氯化锑显色为红色。APCI-MS (negative) m/z 603 [M-H-Glc]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 0.74 ~ 1.28 (7 \times 3 H, s, 7 \times CH₃), 5.31 (1 H, br. s, H-12), 4.26 (1 H, d, J = 6.7 Hz, Ara-H-1'), 5.36 (1 H, d, J = 8.1 Hz, Glc-H-1'')。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) 谱中给出 41 个碳信号(表 1), 数据与文献[8]基本一致, 故鉴定为 3- β -O- α -L-arabinopyranosyl siarasinolic acid-28-O- β -D-glucopyranosyl ester。

化合物 10 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 三氯化锑显色为红色。APCI-MS (negative) m/z 603 [M-H-Glc]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 0.77 ~ 1.32 (6 \times 3 H, s; 1 \times 3 H, d; 7 \times CH₃), 5.29 (1 H, br. s, H-12), 4.27 (1 H, d, J = 6.7 Hz, Ara-H-1'), 5.31 (1 H, d, J = 8.2 Hz, Glc-H-1'')。¹³C-NMR (CD₃OD, 100

MHz) 谱中给出 41 个碳信号(表 1), 数据与文献[9]基本一致, 故鉴定为 ziyuglycoside I, 即 3- β -O- α -L-arabinopyranosyl pomolic acid-28-O- β -D-glucopyranosyl ester。

[参考文献]

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2010: 250.
- [2] 周玉波, 李洪侠, 王金辉, 等. 绿花鹿蹄草中的化学成分[J]. 中药研究与信息, 2005, 7(6): 11.
- [3] 杨秀伟, 赵静. 蓝萼香茶菜化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(6): 490.
- [4] 杨维力, 陈封政, 田军, 等. 峨眉蔷薇果实化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2000, 35(7): 445.
- [5] Liang G Y, Alexander I G, Peter G W. Pentacyclic triterpenes from the fruits of *Rosa sterilis* [J]. J Nat Prod, 1989, 52(1): 162.
- [6] Yamagishi T, Zhang D C, Chang J J, et al. The cytotoxic principles of *Hyptis capitata* and the structures of the new triterpenes hyptatic acid A and B [J]. Phytochemistry, 1988, 27(10): 3213.
- [7] Bandaranayake W M, Gtmasekera S P, Karunanayake S K, et al. Terpenes of *Dipterocarpus* and *Doona* species [J]. Phytochemistry, 1975, 14: 2043.
- [8] 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.
- [9] Mimaki Y, Fukushima M, Yokosuka A, et al. Triterpene glycosides from the roots of *Sanguisorba officinalis* [J]. Phytochemistry, 2001, 57(5): 773.

[责任编辑 邹晓翠]