

# 中药地榆黄酮等成分的分离与鉴定

兰州大学化学系应用有机化学国家重点实验室(730000) 程东亮\* 曹小平 邹佩秀

兰州石油化工机器厂职工医院

杨萍

**摘要** 从地榆根部乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分分得5个结晶, 经理化常数和光谱分析等方法鉴定为: 阿魏酸, 山柰素-3, 7-二鼠李糖甙, 槲皮素-3-半乳糖-7-葡萄糖甙,  $\beta$ -谷甾醇, 坡模酸。

**关键词** 地榆 山柰素-3, 7-二鼠李糖甙 槲皮素-3-半乳糖-7-葡萄糖甙

地榆 *Sanguisorba officinalis* L. 是广泛分布在我国北部的蔷薇科植物的根及茎, 为常用中药具有凉血止血, 清热解毒之功用, 地榆炭粉对烫伤有良好的治疗效果, 此药在临床中有较长的使用历史。早期的研究表明, 地榆根含鞣质约17%, 三萜皂甙2.4%~4.0%<sup>[1]</sup>, 已分离出的皂甙: 地榆皂甙 I, 地榆皂甙 II, 其甙元为坡模酸<sup>[2]</sup>。地榆茎叶含槲皮素和山柰酚的甙, 熊果酸等物质, 叶含维生素C, 花含矢车菊甙, 矢车双菊甙<sup>[3]</sup>。我们系统地研究了地榆根的化学成分, 曾在前文报道了乙醚萃取部分及正丁醇萃取部分的分离鉴定, 其中有新的坡模酸衍生物及地榆皂甙 III<sup>[4,5]</sup>。本文将报道乙酸乙酯萃取部分的研究, 从中得到5个结晶, 经理化常数和光谱分析等方法鉴定有阿魏酸(ferulic acid), 山柰素-3, 7-二鼠李糖甙(kaempferol-3, 7-O-dirhamnoside), 槲皮素-3-半乳糖-7-葡萄糖甙(querccetin-3-galactoside-7-glucoside),  $\beta$ -谷甾醇, 胡萝卜甙, 坡模酸(pomolic acid)。以上各化合物除胡萝卜甙外均属首次从地榆分离得到。

## 1 材料和仪器

地榆 *Sanguisorba officinalis* L. 1988-09 采自甘肃临洮, 由兰州医学院周印锁教授鉴定。熔点用显微熔点仪测定, 未校正。<sup>1</sup>H-NMR 用 Varian FT-80A 型仪测定, <sup>13</sup>C-NMR 用 Bruker Au-400 型仪测定, MS 用 VGZAB-HS 型仪测定, IR 由 Nicolet 5DX 型仪测定, UV 用 Shimadzu UV-240 型仪测定。层析用硅胶系青岛海洋化工厂产品。

## 2 提取和分离

取地榆根粉2kg, 用工业乙醇冷浸6次, 减压蒸去溶剂, 得浸膏100g, 将浸膏用热水调为浆状, 冷后依次用石油醚, 乙醚, 乙酸乙酯, 正丁醇萃取之。乙酸乙酯部分经硅胶柱层析, 氯仿甲醇梯度洗脱(100:1~100:10), 分别得到结晶 I~VI。

## 3 鉴定

晶 I: 淡黄色长针状结晶, mp 170~171°C, MS 给出分子量 194, 分子式  $C_{10}H_{18}O_4$ , IR  $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3435 (OH), 1690 (C=O), 1601, 1518, UV  $\lambda_{max}^{CH_3OH} nm$ : 218, 235, 209, 320. MS m/z (%): 194 (M<sup>+</sup>, 100), 179 (M-CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, 10), 163 (M-OCH<sub>3</sub><sup>+</sup>, 90), 135 (163-CO, 20), 105 (5), 89 (20), 77 (10), 63 (9), 51 (8)。<sup>1</sup>H-NMR (80 MHz)  $\delta$  (ppm): 3.66 (3H, s), 6.30 (1H, d, J=1.6Hz), 6.85, 7.09, 7.17, 7.58 (1H, d, J=16Hz), 9.53 (1H, s)。上述数据与阿魏酸一致<sup>[16]</sup>。

晶 II: 黄色粉末状结晶, 有荧光, 喷氯化氧锆后荧光加强, 盐酸-镁粉试验得正结果初

\*Address: Cheng Dongliang, Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou

步确定Ⅰ为黄酮甙。Ⅰ酸水解后可检出鼠李糖甙mp 200~201℃, Ⅱ的FAB MS m/z: [M]<sup>+</sup>为576, 基峰286, C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>。UVλ<sub>max</sub>nm: 255, 266, 356 (MeOH); 274, 303, 315, 430 (AlCl<sub>3</sub>); 267, 300, 365, 401 (AlCl<sub>3</sub>/HCl)。267, 290, 370, 400 (NaOAc)。270, 410 (NaOMe)。260, 295, 375 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/NaOAc)。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)δ: 12.60 (1H, s, OH, C<sub>5</sub>-H), 7.85 (1H, d, C<sub>6</sub>-H), 7.74 (1H, d, C<sub>2</sub>'-H), 6.97 (1H, d, C<sub>5</sub>'-H), 6.86 (1H, d, C<sub>3</sub>'-H), 6.79 (1H, s, C<sub>8</sub>-H), 6.45 (1H, s, C<sub>6</sub>-H), 5.54, 5.30 (各1H, s, C<sub>1</sub>"-H, rhamnose), 1.10, 0.84 (各3H, d, 2×CH<sub>3</sub>, rhamnose)。由以上数据可知, Ⅱ的4'位为游离OH, AlCl<sub>3</sub>/HCl谱显示出5-羟基黄酮的典型吸收峰, 这样, 2个鼠李糖的位置就分别在3, 7位。因此, Ⅱ为山柰素-3, 7-二鼠李糖甙。

晶Ⅲ: 黄色针状结晶, 有荧光, 喷氯化氧锆后荧光加强, 盐酸-镁粉试验阳性, 初步确定为Ⅲ为黄酮甙。Ⅲ酸水解后可检出半乳糖和葡萄糖的存在。mp 193~195℃, Ⅲ的FAB-MS m/z: [M]<sup>+</sup>为626, 基峰302, 分子式: C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>17</sub>, UVλ<sub>max</sub>nm: 256, 268, 355 (MeOH); 275, 298, 335, 440 (AlCl<sub>3</sub>); 270, 299, 363, 402 (AlCl<sub>3</sub>/HCl); 261, 295, 371, 423 (NaOAc); 268, 300, 396 (NaOMe); 261, 380 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/NaOAc)。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)δ: 12.60 (1H, s, C<sub>5</sub>-OH), 9.70 (1H, s, C<sub>4</sub>'-OH), 9.15 (1H, s, C<sub>3</sub>'-OH), 7.65 (1H, dd, C<sub>6</sub>'-H), 7.55 (1H, d, C<sub>2</sub>'-H), 6.82 (1H, d, C<sub>6</sub>'-H), 6.43 (1H, d, C<sub>6</sub>-H), 6.20 (1H, d, C<sub>1</sub>"-H), 5.38 (1H, d, C<sub>1</sub>"-H, 半乳糖), 5.04 (1H, d, C<sub>1</sub>"-H, 葡萄糖)。甙元的MS (EI) m/z (%): 302 (M<sup>+</sup>, 100), 273 [(M-CO)<sup>+</sup>, 15], 153 (A<sup>+</sup>, 20), 150 (B<sub>1</sub><sup>+</sup>, 10), 137 (B<sub>2</sub><sup>+</sup>, 20), 105, 91, 73, 60, 43。

结晶Ⅲ的部分酸水解: 按文献<sup>[7,8]</sup>方法, 取晶Ⅲ 10mg, 加10ml 0.2mol/L HCl-MeOH (1:1)置于50ml园底烧瓶中, 在100℃水浴上加热5~10min, 并用TLC检查, 观察反应情况。最后取反应液0.5ml, 加2% ZrOCl<sub>2</sub>试剂呈黄色, 再加入2%柠檬酸甲醇液后也不退色, 表明3位存在游离羟基。水解液经纸层析〔展开剂: 乙酸乙酯-吡啶-水 (12:5:4)〕只检出半乳糖, 因此晶Ⅲ为槲皮素-3-半乳糖-7-葡萄糖甙。

晶Ⅳ: 无色结晶性粉末, mp 360℃ (分解), 它的IR和<sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR光谱的数据与文献<sup>[9,10]</sup>的胡萝卜甙完全一致。

致谢: 各种光谱由兰州大学分析测试中心和应用有机化学实验室代测。

### 参 考 文 献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上海: 上海科技出版社, 1985. 806
- 2 Yosioka I, et al. Chem Pharm Bull, 1971, 19: 1700
- 3 梁华清, 等. 药学学报, 1966, 13: 595
- 4 Cheng D L, et al. Phytochem, 1992, 31: 1317
- 5 程东亮, 等. 甘肃药学, 1992(2): 22
- 6 Charles J, et al. J Org Chem, 1976, 41: 449
- 7 Markham K B. In Technique of Flavonoids Identification. London: Academic Press Inc, 1982. 53
- 8 Young H, et al. Phytochem, 1980, 19: 159
- 9 Sakakibara J, et al. Phytochem, 1984, 23: 627
- 10 Sakakibara J, et al. Phytochem, 1983, 22: 2553
- 11 Hioaka K, et al. Phytochem, 1987, 26: 2023
- 12 Takabashi K, et al. Chem Pharm Bull, 1978, 26: 2689

(1994-07-01收稿)