

## 仙鹤草的化学成分研究

路 芳, 巴晓雨, 何永志\*

天津中医药大学, 天津 300193

**摘要:** 目的 研究仙鹤草 *Agrimoniae Herba* 的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱、大孔树脂柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行反复分离纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定其结构。结果 从仙鹤草中分离得到 19 个化合物, 分别鉴定为  $\beta$ -谷甾醇 (1)、三十二烷醇 (2)、三十一烷醇 (3)、十九烷酸 (4)、十六烷酸 (5)、二十烷酸 (6)、二十七烷酸 (7)、胡萝卜苷 (8)、委陵菜酸 (9)、银锻苷 (10)、芹菜素-7-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯 (11)、芹菜素-7-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖醛酸丁酯 (12)、仙鹤草酚 B (13)、汉黄芩素 (14)、芹菜素 (15)、山柰酚 (16)、乌苏酸 (17)、槲皮素 (18)、异槲皮苷 (19)。结论 化合物 2~4、6、7、14 均为首次从龙芽草属植物中获得。

**关键词:** 龙芽草属; 仙鹤草; 乌苏酸; 仙鹤草酚 B; 汉黄芩素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)05-0851-05

## Chemical constituents of *Agrimoniae Herba*

LU Fang, BA Xiao-yu, HE Yong-zhi

Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

**Abstract: Objective** To investigate the chemical constituents of *Agrimoniae Herba*. **Methods** Repeated column chromatography with silical gel, maroporous resin column, and Sephadex LH-20 were used to isolate the chemical constituents, and their structures were elucidated on the physicochemical properties and basis of spectral data. **Results** Nineteen compounds were isolated and identified as  $\beta$ -sitosterol (1), dotriacontanol (2), hentriacontanol (3), nonadecanoic acid (4), palmitic acid (5), eicosanoic acid (6), heptacosanoic acid (7), daucosterol (8), tormentic acid (9), tiliroside (10), apigenin-7-O-methyl glucuronate (11), apigenin-7-O-butyl glucuronate (12), agrimophol B (13), wogonin (14), apigenin (15), kaempeferol (16), ursolic acid (17), quercetin (18), and isoquercitrin (19). **Conclusion** Compounds 2—4, 6, 7, and 14 are firstly obtained from the plants in *Agrimonia* L.

**Key words:** *Agrimonia* L.; *Agrimoniae Herba*; ursolic acid; agrimophol B; wogonin

仙鹤草为蔷薇科多年生草本植物龙芽草 *Agrimonia pilosa* Ledeb. 的干燥全草<sup>[1]</sup>, 常用名为瓜香草、脱力草、龙芽草、石打穿、狼牙草、毛将军等。味苦、涩, 性平, 归肺、肝、脾经, 常用于治疗肿瘤、美尼尔氏综合征、滴虫性阴道炎等疾病, 具有抗肿瘤、止血、抗菌、杀虫等药理作用<sup>[2]</sup>。其化学成分有黄酮类、三萜类、酚类、酯类、鞣质类、挥发油和脂肪酸醇类等<sup>[3]</sup>。本实验对仙鹤草的石油醚和正丁醇萃取部位进行分离纯化, 共得到 19 个化合物, 根据理化性质和波谱数据分别鉴定为  $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, 1)、三十二烷醇 (dotriacontanol, 2)、三十一烷醇 (hentriacontanol, 3)、十九烷酸 (nonadecanoic acid, 4)、十六烷酸 (palmitic acid, 5)、二十烷酸 (eicosanoic

acid, 6)、二十七烷酸 (heptacosanoic acid, 7)、胡萝卜苷 (daucosterol, 8)、委陵菜酸 (tormentic acid, 9)、银锻苷 (tiliroside, 10)、芹菜素-7-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯 (apigenin-7-O- $\beta$ -D-methyl glucuronate, 11)、芹菜素-7-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖醛酸丁酯 (apigenin-7-O- $\beta$ -D-butyl glucuronate, 12)、仙鹤草酚 B (agrimophol B, 13)、汉黄芩素 (wogonin, 14)、芹菜素 (apigenin, 15)、山柰酚 (kaempeferol, 16)、乌苏酸 (ursolic acid, 17)、槲皮素 (quercetin, 18)、异槲皮苷 (isoquercitrin, 19)。化合物 2~4、6、7、14 均为首次从该属植物中分离得到。

### 1 仪器和材料

Buchi B-545 型熔点仪 (瑞士 Buchi 公司);

收稿日期: 2011-08-05

作者简介: 路 芳 (1986—), 女, 硕士, 研究方向为中药化学。Tel: 15900236500 E-mail: lu1126fang@163.com

\*通讯作者 何永志 Tel: 13820862830 E-mail: heyongzhi126@126.com

Bruker AV400 核磁共振仪 (TMS 内标) (德国布鲁克公司); VG ZAB-HS 高分辨有机磁质谱仪 (英国 VG 公司); 薄层色谱用硅胶 (GF<sub>254</sub>) 和柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为美国 Pharmacia 公司产品; 所用化学试剂均为分析纯。

仙鹤草药材购于河北安国药材市场, 经天津中医药大学中药学院李天祥副教授鉴定为薔薇科多年生草本植物龙芽草 *Agrimonia pilosa* Ledeb. 的干燥全草, 即《中国药典》2010 年版所载仙鹤草 *Agrimonae Herba*。

## 2 提取与分离

仙鹤草干燥药材 30.0 kg, 用 95% 和 70% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并滤液, 减压回收乙醇得浸膏。用适量水混悬后, 分别用石油醚、三氯甲烷、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取, 得到各自的萃取物。石油醚部分 (190 g) 经反复硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 等份收集, 薄层色谱方法检测, 合并相同部分, 再经反复分离纯化及重结晶得化合物 1~7。正丁醇部分 (350 g) 经大孔树脂 D-101 柱色谱依次用水及 20%、70%、95% 乙醇洗脱, 取 70% 乙醇洗脱部分 100 g, 经硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇-水梯度洗脱, 等份收集, 薄层色谱方法检测, 合并相同部分, 再经反复分离纯化及重结晶得化合物 8~19。

## 3 结构鉴定

**化合物 1:** 无色针晶 ( $\text{CHCl}_3$ ), mp 133~134 °C。在紫外 (254 nm 和 365 nm) 灯下无荧光或暗斑, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 10% 硫酸-乙醇显色为紫红色, 磷钼酸-乙醇溶液显色为蓝色斑点。与  $\beta$ -谷甾醇对照品混合熔点不下降, 共薄层色谱时, 经 3 种不同的展开系统展开均呈一个斑点,  $R_f$  值与  $\beta$ -谷甾醇对照品一致。故鉴定化合物 1 为  $\beta$ -谷甾醇。

**化合物 2:** 白色无定形粉末 ( $\text{CHCl}_3$ ), mp 63.0~67.5 °C。EI-MS  $m/z$ : 448.1 [ $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ ]<sup>+</sup>, 420.1, 168.0, 153.1, 140.0, 125.0, 111.0, 97.0, 83.1, 69.0, 57.0 (基峰), 43.1, 31.0, 29.0。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 3.60 (2H, s, H-2), 1.31 (2H, m, H-3), 1.29 (58H, m, 29  $\times$  - $\text{CH}_2$ ), 0.87 (3H, s, - $\text{CH}_3$ ); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 61.9 (C-2), 14.0 (C-32)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[3]</sup>, 故鉴定化合物 2 为三十二烷醇。

**化合物 3:** 白色片状结晶 ( $\text{CHCl}_3$ ), mp 80~81 °C。EI-MS  $m/z$ : 434 [ $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ ]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,

$\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.64 (2H, t,  $J$  = 7.0 Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.26 (56H, m, 28  $\times$  - $\text{CH}_2$ ), 0.88 (3H, t,  $J$  = 6.0 Hz, - $\text{CH}_3$ ); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 63.1 (C-2), 14.1 (C-31)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[4]</sup>, 故鉴定化合物 3 为三十一烷醇。

**化合物 4:** 白色片状结晶 ( $\text{CHCl}_3$ ), mp 68.6~69 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 2.24 (2H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-2), 1.68 (2H, m, H-3), 1.31 (34H, m, 17  $\times$  - $\text{CH}_2$ ), 0.87 (3H, t,  $J$  = 6.8 Hz, - $\text{CH}_3$ )。根据文献报道<sup>[5]</sup>鉴定化合物 4 为十九烷酸。

**化合物 5:** 白色片状结晶 ( $\text{CHCl}_3$ ), mp 63~64 °C, EI-MS  $m/z$ : 256 [M]<sup>+</sup>, 呈现一系列相差  $\text{CH}_2$  的碎片峰, 显示典型长链脂肪酸的特征。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 2.23 (2H, t,  $J$  = 7.0 Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.42 (24H, m, 12  $\times$  - $\text{CH}_2$ ), 1.22 (3H, t,  $J$  = 6.0 Hz, H-16)。根据文献报道<sup>[5]</sup>鉴定化合物 5 为十六烷酸。

**化合物 6:** 白色片状结晶 ( $\text{CHCl}_3$ ), mp 66~68 °C。EI-MS  $m/z$ : 312 [M]<sup>+</sup>, 呈现一系列相差  $\text{CH}_2$  的碎片峰, 显示典型长链脂肪酸的特征。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.35 (2H, t,  $J$  = 7.2 Hz, H-2), 1.61 (2H, m, H-3), 1.28 (32H, m, n  $\times$  - $\text{CH}_2$ ), 0.88 (3H, t,  $J$  = 6.8 Hz, H-20)。根据文献报道<sup>[5]</sup>鉴定化合物 6 为二十烷酸。

**化合物 7:** 白色片状结晶 ( $\text{CHCl}_3$ ), mp 86~88 °C。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.35 (2H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.28 (46H, m, 23  $\times$  - $\text{CH}_2$ ), 0.88 (3H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-27)。参考文献报道<sup>[6]</sup>, 鉴定化合物 7 为二十七烷酸。

**化合物 8:** 无色颗粒状结晶 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), mp 300~302 °C。硫酸乙醇显紫红色, Libermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 37.3 (C-1), 30.1 (C-2), 78.4 (C-3), 39.8 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 32.0 (C-7), 31.9 (C-8), 50.2 (C-9), 36.7 (C-10), 19.7 (C-11), 39.1 (C-12), 42.3 (C-13), 56.6 (C-14), 23.2 (C-15), 28.3 (C-16), 56.1 (C-17), 11.8 (C-18), 19.2 (C-19), 36.2 (C-20), 18.8 (C-21), 34.0 (C-22), 26.3 (C-23), 45.9 (C-24), 29.3 (C-25), 19.0 (C-26), 19.2 (C-27), 23.2 (C-28), 11.9 (C-29), 102.4 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.5 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 8 为胡萝卜苷。

**化合物 9:** 白色无定形粉末 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), mp 222~

224 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 5.60 (1H, t, *J* = 3.0 Hz, H-12), 2.26 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-18), 1.29 (3H, s, H-23), 1.21 (3H, s, H-24), 1.03 (3H, s, H-25), 1.28 (3H, s, H-26), 1.13 (3H, s, H-30), 1.33 (3H, s, H-27); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 48.8 (C-1), 69.5 (C-2), 84.8 (C-3), 40.7 (C-4), 56.9 (C-5), 19.9 (C-6), 34.5 (C-7), 41.4 (C-8), 48.8 (C-9), 34.5 (C-10), 25.0 (C-11), 128.9 (C-12), 140.9 (C-13), 43.1 (C-14), 30.2 (C-15), 27.3 (C-16), 49.2 (C-17), 55.5 (C-18), 73.6 (C-19), 43.3 (C-20), 27.8 (C-21), 39.4 (C-22), 30.3 (C-23), 18.6 (C-24), 17.8 (C-25), 18.2 (C-26), 25.6 (C-27), 181.6 (C-28), 28.0 (C-29), 17.7 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 9 为委陵菜酸。

**化合物 10:** 黄色粉末 (CH<sub>3</sub>OH), mp 258~260 °C。Molish 反应呈阳性, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 三氯化铁反应呈阴性, 紫外灯下呈蓝色荧光。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 6.39 (1H, s, H-6), 6.16 (1H, s, H-8), 7.99 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-2', 6'), 6.76 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 4.27 (2H, d, *J* = 12.0 Hz, H-6''), 6.85 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2'', 6''), 7.38 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3'', 5''), 7.33 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-α), 6.13 (1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-β); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 156.8 (C-2), 133.6 (C-3), 177.9 (C-4), 161.6 (C-5), 99.2 (C-6), 164.6 (C-7), 94.1 (C-8), 156.9 (C-9), 104.4 (C-10), 121.2 (C-1'), 131.3 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 160.2 (C-4'), 104.4 (C-1''), 76.7 (C-2''), 74.7 (C-3''), 70.5 (C-4''), 74.6 (C-5''), 63.4 (C-6''), 101.4 (C-1''), 130.6 (C-2''), 115.6 (C-3''), 160.5 (C-4''), 115.6 (C-5''), 130.6 (C-6'') 114.1 (C-α), 145.0 (C-β), 166.6 (C-γ)。以上数据与文献报道数据基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 10 为银锻昔。

**化合物 11:** 淡黄色粉末 (CH<sub>3</sub>OH), mp 234~236 °C。紫外灯下显蓝色荧光, 盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.38 (1H, s, 4'-OH), 7.95 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.94 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-8), 6.86 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-6), 5.46 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 161.7 (C-2), 103.6 (C-3), 182.5 (C-4), 162.9 (C-5), 99.8 (C-6), 164.8 (C-7), 95.1 (C-8), 157.5 (C-9), 106.0 (C-10), 121.5

(C-1'), 129.1 (C-2'), 116.5 (C-3'), 161.9 (C-4'), 116.5 (C-5'), 129.1 (C-6'), 99.6 (C-1''), 73.2 (C-2''), 75.9 (C-3''), 71.8 (C-4''), 74.7 (C-5''), 169.7 (C-6''), 52.5 (CH<sub>3</sub>COO-)。以上数据与文献报道数据基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 11 为芹菜素-7-*O*-β-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯。

**化合物 12:** 浅黄色粉末 (CH<sub>3</sub>OH), mp 242~244 °C。紫外灯下显黄绿色荧光, 盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.39 (1H, s, 4'-OH), 7.96 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.85 (1H, s, 8-H), 6.87 (1H, s, H-6), 4.18 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-1''), 4.08 (2H, m, H-α), 1.57 (2H, m, H-β), 1.34 (2H, m, H-γ), 0.85 (3H, t, *J* = 7.8 Hz, H-δ); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 163.9 (C-2), 105.9 (C-3), 184.7 (C-4), 165.1 (C-5), 102.1 (C-6), 167.0 (C-7), 97.4 (C-8), 159.6 (C-9), 108.2 (C-10), 123.7 (C-1'), 131.3 (C-2', 6'), 118.7 (C-3', 5'), 164.1 (C-4'), 102.0 (C-1''), 75.5 (C-2''), 78.2 (C-3''), 73.9 (C-4''), 77.9 (C-5''), 171.4 (C-6''), 67.0 (C-α), 32.7 (C-β), 21.1 (C-γ), 16.1 (C-δ)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 12 为芹菜素-7-*O*-β-D-吡喃葡萄糖醛酸丁酯。

**化合物 13:** 黄色针状结晶 (PE-CHCl<sub>3</sub>), mp 173~175 °C。三氯化铁反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.97 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-11'), 1.05 (6H, t, *J* = 7.2 Hz, H-11, 10''), 1.21 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-12'), 1.46 (1H, m, H-10'a), 1.75 (4H, m, H-10, 9''), 1.84 (1H, m, H-10'b), 2.13 (6H, s, H-7, 11''), 3.11 (4H, t, *J* = 7.2 Hz, H-9, 8''), 3.77 (6H, s, 4, 4''-OCH<sub>3</sub>), 3.92 (4H, s, H-7', 13'), 3.96 (1H, m, *J* = 6.6 Hz, H-9'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 208.3 (C-8'), 205.9 (C-8, 7''), 163.1 (C-2, 6''), 160.8 (C-2', 4'), 158.5 (C-6, 6', 2''), 158.3 (C-4, 4''), 111.1 (C-5, 3''), 108.9 (C-3, 5''), 107.8 (C-3'), 105.3 (C-1', 5'), 102.4 (C-1, 1''), 61.7 (4, 4''-OCH<sub>3</sub>), 45.0 (C-9, 8''), 44.8 (C-9'), 27.6 (C-10'), 19.1 (C-7, 7'), 18.5 (C-10, 9''), 17.9 (C-12'), 14.2 (C-11, 10''), 12.3 (C-11'), 9.8 (C-7, 11'')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 13 为仙鹤草酚 B。

**化合物 14:** 黄色针状结晶 (CHCl<sub>3</sub>), mp 190~193 °C。三氯化铁-铁氰化钾和盐酸-镁粉反应均呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.50 (1H, s,

5-OH), 10.79 (1H, s, 7-OH), 6.87 (1H, s, H-6), 6.85 (1H, s, H-3), 8.09 (2H, m, H-2', 6'), 7.64 (3H, m, H-3', 4', 5'), 3.86 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 163.5 (C-2), 105.6 (C-3), 182.5 (C-4), 156.7 (C-5), 99.6 (C-6), 157.8 (C-7), 128.3 (C-8), 150.1 (C-9), 104.2 (C-10), 131.5 (C-1'), 129.7 (C-2', 6'), 126.8 (C-3', 5'), 132.5 (C-4'), 61.6 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 14 为汉黄芩素。

**化合物 15:** 黄色粉末 (CH<sub>3</sub>OH), mp 340~343 °C。盐酸-镁粉反应呈阳性, 三氯化铁反应呈阳性, 三氯化铝反应呈阳性, Molish 反应呈阴性, 紫外灯下显黄绿色荧光。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12.94 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 10.35 (1H, s, 4'-OH), 7.90 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.51 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-1"), 1.11 (3H, d, J = 5.6 Hz, 6"-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 164.1 (C-2), 102.8 (C-3), 181.7 (C-4), 157.3 (C-5), 98.8 (C-6), 163.7 (C-7), 93.9 (C-8), 161.4 (C-9), 103.7 (C-10), 121.2 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 161.1 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 15 为芹菜素。

**化合物 16:** 黄色粉末 (CH<sub>3</sub>OH), mp 253~255 °C。盐酸-镁粉反应、三氯化铝和三氯化铁-铁氰化钾反应均呈阳性, 紫外 (254 nm) 下有明显暗斑, 365 nm 下显黄绿色荧光。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12.48 (1H, s, 5-OH), 10.76 (1H, s, 7-OH), 10.08 (1H, s, 4-OH), 9.36 (1H, s, 3-OH), 6.92 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 8.04 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.44 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 147.3 (C-2), 136.1 (C-3), 176.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.4 (C-7), 94.0 (C-8), 156.7 (C-9), 103.5 (C-10), 122.2 (C-1'), 159.7 (C-4'), 130.0 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 16 为山柰酚。

**化合物 17:** 白色无定形粉末 (CH<sub>3</sub>OH), mp 285~287 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 5.48 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-12), 2.64 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-18), 0.85 (3H, s, H-23), 0.87 (3H, s, H-24), 0.89 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-27),

1.22 (3H, s, H-30); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 40.4 (C-1), 29.4 (C-2), 79.4 (C-3), 40.4 (C-4), 57.1 (C-5), 20.1 (C-6), 34.9 (C-7), 40.7 (C-8), 49.4 (C-9), 38.6 (C-10), 24.9 (C-11), 127.0 (C-12), 140.6 (C-13), 41.3 (C-14), 30.0 (C-15), 26.2 (C-16), 43.8 (C-17), 54.9 (C-18), 40.7 (C-19), 40.8 (C-20), 32.4 (C-21), 38.7 (C-22), 30.1 (C-23), 17.0 (C-24), 17.9 (C-25), 18.8 (C-26), 25.2 (C-27), 181.1 (C-28), 18.8 (C-29), 22.7 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 17 为乌苏酸。

**化合物 18:** 黄色粉末 (CH<sub>3</sub>OH), mp 313~314 °C。盐酸-镁粉反应、锆盐-枸橼酸反应和 Molish 反应均呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12.47 (1H, s, 5-OH), 6.17 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.66 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5'), 7.51 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6'), 6.17 (1H, s, H-6), 6.39 (1H, s, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 146.8 (C-2), 135.7 (C-3), 175.8 (C-4), 156.1 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.3 (C-8), 160.7 (C-9), 103.0 (C-10), 122.0 (C-1'), 115.0 (C-2'), 145.0 (C-3'), 147.7 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 18 为槲皮素。

**化合物 19:** 黄色粉末 (CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH), mp 225~226 °C。盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12.64 (1H, s, 5-OH), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 7.57 (1H, brs, H-2'), 6.84 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5'), 7.58 (1H, brs, H-6'), 5.46 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1"); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 156.2 (C-2), 133.3 (C-3), 177.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.6 (C-6), 164.1 (C-7), 93.5 (C-8), 156.3 (C-9), 104.0 (C-10), 121.2 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.4 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.6 (C-6'), 100.9 (C-1"), 74.1 (C-2"), 77.5 (C-3"), 70.0 (C-4"), 76.5 (C-5"), 61.0 (C-6")。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 19 为异槲皮苷。

#### 参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [2] 武晓丹, 金哲雄, 宛春雷, 等. 仙鹤草醋酸乙酯有效部位体外诱导人肝癌 HepG2 细胞凋亡及其机制研究 [J]. 现代药物与临床, 2011, 26(2): 119-122.

- [3] 武晓丹, 金哲雄. 仙鹤草的研究进展 [A]. 第一届全国中药商品学术论文集 [C]. 青岛: 中药商品学会, 2008.
- [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): 1522-1524.
- [5] 许文清, 龚小见, 周欣, 等. 马兰化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1056-1060.
- [6] 陈宏降, 李祥, 陈建伟, 等. 中药三白草地上部位的化学成分研究(I) [J]. 南京中医药大学学报, 2009, 25(4): 286-288.
- [7] Yu B C, Yang M C, Lee K H, et al. Norsesquiterpene and steroid constituents of *Humulus japonicus* [J]. *Nat Prod Sci*, 2007, 13: 332-336.
- [8] Liu P, Duan H Q, Pan Q, et al. Triterpenes from herb of *Potentilla chinensis* [J]. *China J Chin Mat Med*, 2006, 31: 1875-1879.
- [9] Jaromir B, Lutoslawa S. Phenylproidester from *Lamium album* flowers [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(4): 997.
- [10] 赵莹, 赵春芳, 刘金平, 等. 仙鹤草化学成分及其生物活性的研究 [J]. 特产研究, 2007, (2): 57-61.
- [11] 贺成, 秦文杰, 唐晓晶, 等. 仙鹤草地上部分仙鹤草酚B的分离与鉴定 [J]. 中草药, 2011, 42(2): 255-256.
- [12] Min B S. Revision of structures of flavanoids from *Scutellaria indica* and their protein tyrosine phosphatase 1B inhibitory activity [J]. *Nat Prod Sci*, 2006, 12: 205-209.
- [13] 陈优生, 张焜, 赵肃清, 等. 仙鹤草降糖活性成分研究 (II) [J]. 中药材, 2010, 33(5): 724-726.
- [14] 董涛. 中药金樱子叶的化学成分研究 [D]. 上海: 第二军医大学, 2009.
- [15] Ibrahim A, Khalifa S I, Khafagi I, et al. Microbial metabolism of biologically active secondary metabolites from *Nerium oleander* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56(9): 1253-1258.
- [16] 张忠立, 左月明, 徐璐, 等. 三白草黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1490-1493.

## 《中草药》杂志荣获第二届中国出版政府奖

2011年3月18日, “书香中国”第二届中国出版政府奖颁奖典礼在北京隆重举行。《中草药》杂志荣获第二届中国出版政府奖期刊奖, 天津中草药杂志社总经理、《中草药》执行主编陈常青研究员代表《中草药》杂志参加了颁奖典礼。

中国出版政府奖是国家设立的新闻出版行业的最高奖, 2007年首次开奖, 每3年评选1次。第二届中国出版政府奖首次设立期刊奖。经期刊奖评委会办公室精心组织, 认真评选, 从全国1万多种期刊中评选出59种获奖期刊, 其中期刊奖20种(科技类和社科类期刊各10种), 提名奖39种(科技类期刊19种, 社科类期刊20种)。

本届期刊奖评委会评委共40位, 主要由期刊出版界专家、研究院所和高等院校各学科领域的著名专家学者及有关部门长期从事期刊管理的领导组成。本次评选组织工作充分体现了公平、公正、公开原则, 获奖期刊代表了我国期刊业的最高水平, 集中体现了我国期刊业近年来改革发展的突出成就, 也体现出了党和政府对出版行业改革发展的高度重视和大力支持, 体现了鼓励原创, 激励创新, 推动期刊实现跨越式发展的政策导向, 必将激励更多的出版单位、出版人肩负责任, 坚守阵地, 与时俱进, 勇于创新, 多出精品力作。

《中草药》杂志于1970年创刊, 40余年来, 几代编辑工作者一直坚持“质量第一”, 坚持普及与提高相结合的办刊方针。杂志以“新”——选题新、发表成果创新性强, “快”——编辑出版速度快, “高”——刊文学术水平和编辑质量高为办刊特色, 载文覆盖面广、信息量大、学术水平高。严格遵守国家标准和国际规范, 在此次评选中以优质的编校质量, 广泛的品牌影响力获得了评委的一致好评, 最终脱颖而出。这是《中草药》杂志继获得第二届国家期刊奖、第三届国家期刊奖提名奖、新中国60年有影响力的期刊、中国精品科技期刊、百种中国杰出学术期刊等奖项后取得的又一巨大荣誉!

衷心感谢广大读者、作者、编委和协作办刊单位长期以来对《中草药》杂志的关心和支持! 让我们携起手来, 与时俱进, 开拓创新, 继续攀登, 把中草药杂志社办成“汇集知识的渊薮、传播真理的阵地、探索奥秘的殿堂”, 为中药现代化、国际化做出更大贡献!