

寸节七化学成分研究

崔莹

西安文理学院, 陕西 西安 710065

摘要: 目的 研究寸节七 *Viola diamantiaca* 全草的化学成分。方法 采用多种色谱技术对其进行分离纯化, 根据理化性质和光谱数据鉴定化合物结构。结果 从寸节七 70%乙醇提取物中分离鉴定了 14 个化合物, 分别为山柰酚 (1)、 β -谷甾醇 (2)、胡萝卜苷 (3)、丁二酸 (4)、咖啡酸甲酯 (5)、阿魏酸 (6)、七叶内酯 (7)、菊苣苷 (8)、阿福豆苷 (9)、烟花苷 (10)、刺槐苷 (11)、山柰苷 (12)、山柰酚-7-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (13)、山柰酚-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (14)。结论 所有化合物均为首次从该种植物中分离得到。

关键词: 寸节七; 山柰酚; 咖啡酸甲酯; 阿魏酸; 七叶内酯

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2011)08-1498-04

Chemical constituents from *Viola diamantiaca*

CUI Ying

Xi'an University of Arts and Science, Xi'an 710065, China

Key words: *Viola diamantiaca* Nakai; kaempferol; methyl caffeate; ferulic acid; esculetin

寸节七为堇菜科堇菜属植物大叶堇菜 *Viola diamantiaca* Nakai 的全草, 味苦、辛, 性凉, 具有清热解毒、止血之功效, 可用于治疗疮疖肿毒、麦粒肿、毒蛇咬伤、外伤出血、肺结核等症^[1]。国内外学者对堇菜属植物化学成分及药理作用研究较多, 该属植物主要含有黄酮类、香豆素、有机酸、多肽类等成分^[2], 但对寸节七化学成分的研究国内外尚未见报道。为了阐明寸节七的活性物质基础, 进一步开发利用该种植物资源, 本实验对寸节七化学成分进行了系统研究, 从中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为山柰酚 (kaempferol, 1)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 2)、胡萝卜苷 (daucosterol, 3)、丁二酸 (succinic acid, 4)、咖啡酸甲酯 (methyl caffeate, 5)、阿魏酸 (ferulic acid, 6)、七叶内酯 (esculetin, 7)、菊苣苷 (cichoriin, 8)、阿福豆苷 (afzelin, 9)、烟花苷 (nicotiflorin, 10)、刺槐苷 (robinin, 11)、山柰苷 (kaempferitrin, 12)、山柰酚-7-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (kaempferol-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside, 13)、山柰酚-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-7-*O*- β -D-glucopyranoside, 14)。所有化合物均为首

次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

HF—5B 超声循环提取机 (北京弘祥隆生物技术开发有限公司); Bruker AV—400 和 Bruker DRX—500 核磁共振光谱仪 (TMS 内标); API Qstar Pulsar I 质谱仪; XT—4 显微熔点测定仪; D-101 大孔吸附树脂 (天津海光化工有限公司); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶 (Pharmacia); 薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工有限公司); 所有试剂均为分析纯。药材于 2009 年 11 月购自甘肃省天水市药材市场, 经西北农林科技大学生命科学学院刘保才博士鉴定为堇菜科堇菜属植物大叶堇菜 *Viola diamantiaca* Nakai 的全草。

2 提取与分离

寸节七干燥全草 2.3 kg 粉碎后, 70%乙醇超声提取, 平行提取 2 次。提取液减压浓缩后加水使成混悬液, 依次用石油醚、醋酸乙酯萃取, 余下的水溶液过 D-101 大孔树脂分离, 分别用水和 20%、50%、70%、95%乙醇洗脱。50%乙醇洗脱部分 (48.5 g) 经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇-水梯度洗脱, 再

收稿日期: 2010-12-17

作者简介: 崔莹 (1982—), 女, 陕西西安人, 硕士研究生, 主要从事植物资源化学的教学与研究工作。

Tel: 18991843669 Fax: (029)88243976 E-mail: cuiyingchem@gmail.com

经硅胶反复柱色谱结合 Sephadex LH-20 纯化得化合物 **8** (18 mg)、**10** (35 mg)、**11** (12 mg)、**12** (46 mg)、**13** (52 mg)、**14** (8 mg)。

石油醚浸膏 (26.3 g) 经硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮梯度洗脱, 再经重结晶得化合物 **2** (35 mg), 硅胶反复柱色谱得化合物 **3** (48 mg)。醋酸乙酯浸膏 (33.8 g) 经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 经重结晶得化合物 **4** (22 mg)、**6** (15 mg), Sephadex LH-20 纯化得化合物 **1** (10 mg)、**5** (18 mg)、**7** (15 mg)、**9** (8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 提示该化合物可能为黄酮类化合物。ESI-MS m/z : 287 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.40 (1H, s, 5-OH), 8.09 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.52 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.26 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为山柰酚。

化合物 **2**: 无色针状结晶 (丙酮), mp 137~138 °C; ESI-MS m/z : 414 $[M]^+$ 。与 β -谷甾醇对照品共薄层检测, 色谱行为一致, 且混合熔点不下降, 故确定化合物 **2** 为 β -谷甾醇。

化合物 **3**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 599 $[M+Na]^+$ 。TLC 与胡萝卜苷对照品 R_f 值一致, 且混合熔点不下降, 故确定化合物 **3** 为胡萝卜苷。

化合物 **4**: 无色针状结晶 (甲醇), mp 184~185 °C; 溴甲酚蓝显色有黄色斑点。ESI-MS m/z : 117 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO) δ : 12.21 (2H, br s, -COOH), 2.58 (4H, s, H-2, 3)。确定化合物 **4** 为丁二酸。

化合物 **5**: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 217 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.48 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3'), 7.06 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.99 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-5), 6.79 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6), 6.27 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2'), 3.58 (3H, s, -COOCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 169.2 (C-1'), 148.9 (C-4), 146.2 (C-3), 145.8 (C-3'), 127.4 (C-1), 121.6 (C-6), 115.8 (C-5), 114.9 (C-2), 114.2 (C-2'), 51.6 (-COOCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[4], 故确定化合物 **5** 为咖啡酸甲酯。

化合物 **6**: 淡黄色针状结晶 (甲醇), mp 171~172 °C。溴甲酚蓝显色有黄色斑点, ESI-MS m/z : 194 $[M]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.54 (1H, d,

$J = 15.8$ Hz, H-3'), 7.23 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.08 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.34 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2'), 3.78 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.4 (C-1'), 149.2 (C-3), 148.1 (C-4), 145.2 (C-3'), 126.0 (C-1), 123.0 (C-6), 115.8 (C-2'), 115.6 (C-5), 111.5 (C-2), 55.9 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[5], 故确定化合物 **6** 为阿魏酸。

化合物 **7**: 淡黄色针状结晶 (甲醇), mp 270~272 °C, ESI-MS m/z : 179 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.74 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 6.91 (1H, s, H-5), 6.75 (1H, s, H-8), 6.16 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 164.2 (C-2), 151.7 (C-7), 150.2 (C-9), 145.9 (C-4), 144.3 (C-6), 112.8 (C-5), 112.6 (C-10), 112.3 (C-3), 103.5 (C-8)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[6], 故确定化合物 **7** 为七叶内酯。

化合物 **8**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 363 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.90 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 7.13 (1H, s, H-5), 7.08 (1H, s, H-8), 6.27 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 4.95 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.71 (1H, m, H-6'a), 3.48 (1H, m, H-6'b), 3.10~3.40 (4H, m); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 160.5 (C-2), 148.8 (C-9), 148.3 (C-7), 144.0 (C-4), 143.8 (C-6), 113.4 (C-5), 112.8 (C-10), 112.6 (C-3), 103.4 (C-8), 101.2 (C-1'), 77.2 (C-5'), 76.2 (C-3'), 73.4 (C-2'), 69.9 (C-4'), 61.7 (C-6')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[7], 故确定化合物 **8** 为 7-*O*- β -*D*-葡萄糖基-6-羟基香豆素, 即菊苣苷。

化合物 **9**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 455 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.58 (1H, s, 5-OH), 7.74 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.85 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.16 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.30 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, Rha-H-1), 0.87 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, Rha-H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[8], 故确定化合物 **9** 为山柰酚-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖苷, 即阿福豆苷。

化合物 **10**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 595 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 7.96 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.36 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.15 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.12 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1),

4.42 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, Rha-H-1), 0.97 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, Rha-H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[9], 故确定化合物 **10** 为山柰酚-3- O - α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷, 即烟花苷。

化合物 **11**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 763 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.56 (1H, s, 5-OH), 8.06 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.43 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.48 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, 7-Rha-H-1), 5.30 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, 3-Glc-H-1), 4.46 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, 7-Rha-H-1), 1.12 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 7-Rha-H-6), 0.98 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, 3-Rha-H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[10], 故确定化合物 **11** 为山柰酚-3- O - α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷-7- O - α -L-吡喃鼠李糖苷, 即刺槐苷。

化合物 **12**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 577 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.62 (1H, br s, 5-OH), 7.86 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.39 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.46 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, 7-Rha-H-1), 5.26 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, 3-Rha-H-1), 1.12 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, 7-Rha-H-6), 0.79 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, 3-Rha-H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[11], 故确定化合物 **12** 为山柰酚-3,7- O - α -L-双吡喃鼠李糖苷, 即山柰苷。

化合物 **13**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 433 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.51 (1H, s, 5-OH), 8.02 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.76 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.34 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.45 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, Rha-H-1), 1.08 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[12], 故确定化合物 **13** 为山柰酚-7- O - α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **14**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 447 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 8.05 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.42 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.26 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) 数据见表 1。

表 1 化合物 9、11~13 (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)、10、14 (125 MHz, CD_3OD) 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据

Table 1 $^{13}\text{C-NMR}$ data of compounds 9, 11—13 (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) and 10, 14 (125 MHz, CD_3OD)

碳位	9	10	11	12	13	14
2	156.8	157.0	156.3	157.4	150.6	149.2
3	134.3	133.4	133.8	135.0	136.0	136.8
4	178.2	177.6	177.8	178.3	176.5	177.6
5	161.4	161.4	160.9	160.9	161.9	160.7
6	93.8	93.9	98.9	99.4	98.6	98.8
7	164.6	164.5	161.7	162.3	161.5	164.1
8	99.0	99.1	94.7	95.2	94.3	95.6
9	156.5	156.7	157.4	157.5	157.9	157.8
10	104.2	104.1	105.6	105.8	104.9	104.7
1'	120.6	121.0	120.7	120.8	120.8	122.9
2', 6'	130.8	131.1	131.1	131.2	130.2	130.8
3', 5'	115.4	115.3	115.1	115.9	115.6	116.0
4'	160.1	160.1	160.2	160.5	160.3	160.1
	3-Rha	3-Glc	3-Glc	3-Rha		
1''	101.9	101.6	101.8	102.3		
2''	70.6	74.4	71.1	70.6		
3''	70.3	76.6	73.6	70.8		
4''	71.1	71.9	69.8	71.7		
5''	70.1	76.0	73.8	70.3		
6''	17.5	67.1	66.3	18.0		
		Rha	Rha			
1'''		101.0	100.0			
2'''		70.5	70.4			
3'''		70.1	70.6			
4'''		70.8	71.9			
5'''		68.8	68.0			
6'''		17.8	17.9			
			7-Rha	7-Rha	7-Rha	7-Glc
1'''			98.8	99.2	99.4	100.0
2'''			70.2	70.5	71.0	73.1
3'''			70.4	71.0	70.3	76.4
4'''			71.6	71.8	71.4	69.6
5'''			69.7	69.8	69.8	77.2
6'''			18.0	17.6	17.9	60.6

以上波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故确定化合物 **14** 为山柰酚-7- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

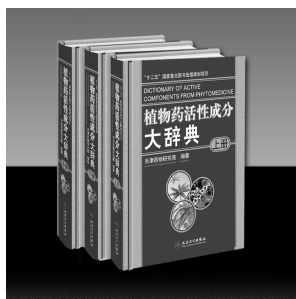
参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 姚 霞. 堇菜属植物化学成分和药理作用研究进展 [J]. 医药导报, 2008, 27(7): 782-786.

- [3] 孙丽仁, 何明珍, 冯育林, 等. 山腊梅叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1214-1216.
- [4] He Z D, Yang C R. Brandioside, a phenylpropanoid glycoside from *Brandisia hancei* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(2): 701-702.
- [5] 钟吉强, 狄斌, 冯锋. 黄花倒水莲的化学成分 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 844-846.
- [6] 赵超, 陈华国, 龚小见, 等. 杠板归的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2010, 41(3): 365-367.
- [7] Hiroshi K, Masami M, Kiyokazu T, *et al.* Secoiridoid, coumarin and secoiridoid-coumarin glucosides from *Fraxinus chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(4): 1277-1280.
- [8] Mourad K. Acylated and non-acylated kaempferol monoglycosides from *Platanus acerifolia* buds [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2295-2297.
- [9] Kohei K, Naonobu N, Masahiko S. Malonylated flavonol glycosides from the petals of *Clitoria ternatea* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(2): 229-237.
- [10] Jun-ei K, Takashi T, Yoko A. Studies on the constituents of *Pueraria lobata*. IV: chemical constituents in the flowers and the leaves [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(3): 1174-1179.
- [11] Li D P, Tsuyoshi I, Nanae M. Cucurbitane glycosides from unripe fruits of *Lo Han Kuo* (*Siraitia grosvenori*) [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(10): 1425-1428.
- [12] Seckin Ö, Nedime D, Kenjiro T, *et al.* Acylated kaempferol glycosides from the flowers of *Delphinium formosum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(1): 241-245.
- [13] Rune S, Øyvind M A, George W F, *et al.* Syringetin 3-O-(6"-acetyl)- β -glucopyranoside and other flavonols from needles of Norway spruce, *Picea abies* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(5): 1537-1542.

“十二五”国家重点图书出版规划项目

《植物药活性成分大辞典》(上、中、下册)



植物中的活性成分是植物药发挥疗效的物质基础, 植物活性成分研究是阐释植物药的生物活性、临床疗效和毒性的必要手段, 也是新药发现和创制的可行途径, 更是中药药效物质基础研究、质量控制以及配伍合理性及作用规律研究的前提和基础。近些年来, 随着国际上植物化学以及天然药物化学学科的迅速发展, 大量的植物活性成分被研究和报道, 形成大量、丰富的植物活性成分研究的信息源。但是, 这些资料作为原始文献散在于成千上万的中外学术期刊上, 不能满足读者对植物活性成分的系统了解、方便查阅和迅速掌握的需要。

天津药物研究院在国家科技部和原国家医药管理局新药管理办公室支持下, 在建立“植物活性成分数据库”的基础上, 组织科研人员经过几年的艰苦努力编纂了大型工具书《植物药活性成分大辞典》。本套书分上、中、下共三册, 共收载植物活性成分 8 719 个, 共约 700 万字。正文中每个活性成分包含英文正名、中文正名、异名(异名之间用分号隔开)、化学名、结构式、分子式和分子量、理化性状(晶型、熔点、溶解性、旋光、紫外、红外、质谱、氢谱和碳谱)、植物来源、生物活性等内容。并于下册正文后附有三种索引——植物药活性成分中文名、植物药活性成分英文名和植物拉丁名索引。全书涵盖大量国内外专业期刊的翔实数据, 内容丰富、信息量大, 具有反映和体现信息趋时、简便实用的特色; 作者在注重数据科学性、系统性的同时, 着眼于全球药物研发前沿需求与我国市场实际应用的结合, 为新药研究人员选题、立项、准确评价成果提供快速、简便、有效的检索途径, 为植物药的开发生、利用提供疗效优异、结构独特的活性分子或先导化合物。

本套书的出版必将为我国“十二五”医药事业发展和天然药物产业发展提供翔实而可靠的科学数据和技术支撑, 为促进植物药资源的利用, 重大创新药物的研究以及促进特色产业的可持续发展提供趋时的数据资源和检索途径。

该书已批准列入“‘十二五’国家重点图书出版规划项目”, 将于 2011 年 8 月由人民卫生出版社出版发行, 大 16 开精装本, 预计每套定价 650 元。