

- [4] 颜文祝. 猫须草主要化学成分初步试验 [J]. 海峡药学, 1995, 7(3): 3-4
- [5] 陈伊蕾, 谭俊杰, 陆露露, 等. 肾茶的水溶性成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 689-693
- [6] 卫生部卫生法制与监督司. 消毒技术规范 [S]. 北京: 中华人民共和国卫生部, 2002
- [7] 宋国新, 邓春晖, 吴丹, 等. 固相微萃取-气相色谱/质谱分析生姜的挥发性成分 [J]. 复旦大学学报: 自然科学版, 2003, 42(6): 939-944, 949
- [8] 谭龙飞, 钟彩莲, 陈颖姬, 等. 咖喱粉精油的抗菌作用研究及 GC/MS 分析 [J]. 中国调味品, 2003, 11: 6-10
- [9] 张雪红, 李华昌. 姜辣素的研究进展 [J]. 矿冶, 2003, 12(4): 96-98
- [10] 刘照娟, 何进, 喻子牛. 紫花苜蓿挥发性成分的气相色谱质谱分析 [J]. 化学与生物工程, 2006, 23(4): 60-62
- [11] 葛毅强, 倪元颖, 张振华, 等. 生姜精油的研究新进展 [J]. 中国调味品, 2004, 9: 3-9
- [12] 林启寿. 中草药成分化学 [M]. 北京: 科技出版社, 1977.

天胡荽化学成分的研究

蒲首丞¹, 郭远强², 高文远^{1*}

(1 天津大学药物科学与技术学院, 天津 300072; 2 南开大学药学院, 天津 300071)

摘要:目的 研究天胡荽 *Hydrocotyle sibthorpioides* 的化学成分。方法 利用硅胶色谱、Sephadex LH-20 色谱以及反相 HPLC 等手段进行分离纯化, 应用 NMR 等方法鉴定结构。结果 从天胡荽中分离鉴定了 12 个化合物, 分别为 chlorogenic acid methyl ester (1)、正丁基- $O\beta$ -D-吡喃果糖苷 (2)、当归棱子芹醇葡萄糖苷 [(-)-angelicoidenol 2- $O\beta$ -D-glucopyranoside, 3]、槲皮素 3- $O\beta$ -D-半乳糖苷 (4)、槲皮素 (5)、3'- O -methylquercetin (6)、芹菜素 (7)、山柰酚 (8)、5-hydroxymaltol (9)、齐墩果酸 (10)、 β -谷甾醇 (11)、豆甾醇 (12)。结论 化合物 1~3, 7~10 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 天胡荽; 槲皮素; 正丁基- $O\beta$ -D-吡喃果糖苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)09-1440-03

天胡荽 *Hydrocotyle sibthorpioides* Lam. 始载于《千金·食治》, 孙思邈在书中云:“别有一种近水渠中温湿处, 冬生, 其状类胡荽, 亦名鸡肠菜, 可以疗痔病, 一名天胡荽。”为伞形科天胡荽属植物天胡荽的全草, 多年生草本^[1]。天胡荽有清热利湿、退黄功用, 治疗肝胆湿热之黄疸, 可单用, 若与茵陈、柴胡等同用, 则利湿退黄效果更好。治下痢日久, 湿热不清, 可与刺梨根、石榴皮等水煎服, 以清热利湿, 涩肠止痢。湿热蕴结下焦, 肾或膀胱结石, 小便不利, 甚或刺痛尿血者, 可单用本品煎汤, 或与石苇、海金沙等清热利尿药同用。生于潮湿路旁、草地、山坡、墙脚、河畔、溪边^[1-2]。从天胡荽中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 chlorogenic acid methyl ester (1)、正丁基- $O\beta$ -D-吡喃果糖苷 (2)、当归棱子芹醇葡萄糖苷 [(-)-angelicoidenol 2- $O\beta$ -D-glucopyranoside, 3]、槲皮素 3- $O\beta$ -D-半乳糖苷 (4)、槲皮素 (5)、3'- O -methylquercetin (6)、芹菜素 (7)、山柰酚 (8)、5-hydroxymaltol (9)、齐墩果酸 (10)、 β -谷甾醇 (11)、豆甾醇 (12)。其中化合物 1~3, 7~10 为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

Varian 公司 INOVA 500 MHz 超导核磁共振仪, HPLC-ODS 柱 YMC-Pack ODS-A (250 mm × 20 mm), 制备 HPLC (日本丰光公司), Sephadex LH-20 (美国 Amersham Pharmacia Biotech 公司), 薄层色谱和柱色谱硅胶等为青岛海洋化工厂产品。天胡荽药材购于安国市美威药材公司, 经天津大学高文远教授鉴定为 *Hydrocotyle sibthorpioides* Lam., 样品存放于天津大学药物科学与技术学院天然药物实验室。

2 提取与分离

干燥的天胡荽药材 9 kg, 用 95% 和 65% 乙醇回流提取各 2 次, 每次 3 h, 减压浓缩至无乙醇味, 然后加适量水分散浸膏, 浸膏加水溶解, 水溶液依次分别用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇反复萃取, 醋酸乙酯萃取物 (80 g) 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (98: 2~8: 2) 进行洗脱, 然后经 Sephadex LH-20 氯仿-甲醇 (1: 1) 洗脱, 再经 HPLC-ODS 得到化合物 6 (19 mg)、7 (17 mg)、8 (18 mg)、9 (13 mg)、10 (14 mg)、11 (19 mg)、12 (22 mg); 正丁醇萃取物 (106 g) 经大

* 收稿日期: 2009-11-24

基金项目: 天津市应用基础研究计划项目 (07JCZDJC05400)

* 通讯作者 高文远 Tel/Fax: (022) 87401895 E-mail: pharmgao@tju.edu.cn

孔吸附树脂柱色谱, 用30%、50%、70%及95%乙醇进行洗脱, 再经 Sephadex LH-20(甲醇系统) 和 HPLC-ODS 分离纯化得化合物 **1**(15 mg)、**2**(13 mg)、**3**(13 mg)、**4**(18 mg)、**5**(17 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 灰白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.52(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7'), 7.04(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.94(1H, dd, $J=2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 6.78(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.22(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8'), 5.26(1H, m, H-3), 4.16(1H, m, H-5), 3.74(1H, m, H-4), 3.71(3H, s, OCH_3), 1.99~2.23(4H, m, H-2, 6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 175.5(C-7), 168.3(C-9'), 149.8(C-4'), 147.3(C-2'), 146.9(C-3'), 127.7(C-7'), 123.1(C-6'), 116.6(C-5'), 115.2(C-2'), 115.1(C-8'), 75.9(C-1), 72.6(C-4), 72.2(C-3), 70.4(C-5), 53.1(OCH_3), 38.1(C-6), 37.8(C-2)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为 chlorogenic acid methyl ester。

化合物 2: 无色晶体(甲醇), mp 152~154 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.0~3.6(6H, m, 糖上质子), 3.52(2H, m, H-4), 1.55(2H, m, H-3), 1.42(2H, m, H-2), 0.94(3H, t, $J=7.5$ Hz, H-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 101.4(C-2'), 71.4(C-4'), 70.9(C-5'), 70.4(C-3'), 64.9(C-6'), 63.3(C-1'), 61.5(C-4), 33.1(C-3), 20.3(C-2), 14.2(C-1)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为正丁基- α -D-吡喃果糖苷。

化合物 3: 无定形粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.23(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-2), 4.05(1H, m, H-5), 3.1~3.9(6H, m, glurH), 2.50(1H, m, H-6a), 2.20(1H, m, H-3a), 1.70(1H, d, $J=5.0$ Hz, H-4), 1.30(1H, m, H-6b), 1.07(3H, s, H-3b), 1.02(1H, s, H-8), 0.95(3H, s, H-10), 0.86(3H, s, H-9)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 101.7(C-1'), 81.8(C-2), 77.0(C-3'), 76.7(C-5'), 74.7(C-2'), 73.9(C-5), 70.5(C-4'), 61.6(C-6'), 52.4(C-4), 49.9(C-1), 48.0(C-7), 38.5(C-6), 33.1(C-3), 20.2(C-8), 19.2(C-9), 12.2(C-10)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为当归棱子芹葡萄糖苷。

化合物 4: 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.62(1H, br s, 5-OH), 7.66(1H, dd, $J=2.0, 8.0$ Hz, H-2'), 7.53(1H, d, $J=$

2.0 Hz, H-6'), 6.80(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.39(1H, d, $J=1.5$ Hz, H-8), 6.18(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.36(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 3.21~3.80(m, 糖质子信号)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 177.8(C-4), 164.9(C-7), 161.6(C-5), 156.6(C-9), 156.5(C-2), 148.9(C-4'), 145.3(C-3'), 133.9(C-3), 122.4(C-1'), 121.5(C-6'), 116.3(C-5'), 115.6(C-2'), 104.3(C-10), 102.3(C-1'), 99.2(C-6), 93.9(C-8), 76.3(C-5'), 73.6(C-3'), 71.6(C-2'), 68.3(C-4'), 60.3(C-6')。以上波谱数据与文献报道的基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为槲皮素 3-O- β -D-半乳糖苷。

化合物 5: 黄色粉末, mp 312~314 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.68(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.55(1H, dd, $J=2.5, 8.5$ Hz, H-6'), 6.89(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.19(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.41(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 12.49(1H, br s, 5-OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 93.7(C-8), 98.6(C-6), 103.4(C-10), 115.5(C-2'), 115.9(C-5'), 120.4(C-6'), 122.3(C-1'), 136.1(C-3), 145.5(C-3'), 147.2(C-2), 148.1(C-4'), 156.5(C-5), 161.1(C-9), 164.6(C-7), 176.3(C-4)。以上数据与文献一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为槲皮素。

化合物 6: 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 3.83(3H, s, OCH_3), 6.18(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.46(1H, d, $J=1.5$ Hz, H-8), 6.92(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.67(1H, dd, $J=2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 7.74(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2')。以上波谱数据与文献报道的基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为 3'-O-methylquercetin。

化合物 7: 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.95(1H, s, 5-OH), 7.91(2H, dd, $J=2.0, 7.5$ Hz, H-2', 6'), 6.91(2H, dd, $J=2.0, 7.0$ Hz, H-3', 5'), 6.76(1H, s, H-3), 6.46(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.17(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)。以上波谱数据与文献报道的基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为芹菜素。

化合物 8: 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.5(1H, s, 5-OH), 8.03(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.91(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.43(1H, s, H-8), 6.18(1H, s, H-6)。以上波谱数据与文献报道的基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为山柰酚。

化合物 9: 无色晶体 (MeOH)。ESFMS m/z : 143 [M + H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ 7.85 (1H, s, H-2), 2.32 (3H, s, CH₃)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ 170.4 (C-4), 151.9 (C-3), 145.9 (C-6), 143.0 (C-5), 140.5 (C-2), 14.6 (CH₃)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致^[11], 故鉴定化合物 9 为 5-hydroxymaltol。

化合物 10: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ 5.30 (1H, m, H-12), 1.65~1.17 (s, 7 Me)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 39.2 (C-1), 28.4 (C-2), 78.4 (C-3), 39.7 (C-4), 56.1 (C-5), 19.1 (C-6), 33.6 (C-7), 40.1 (C-8), 48.5 (C-9), 37.7 (C-10), 24.0 (C-11), 122.9 (C-12), 145.2 (C-13), 42.5 (C-14), 28.6 (C-15), 24.1 (C-16), 47.0 (C-17), 42.3 (C-18), 46.8 (C-19), 31.3 (C-20), 34.5 (C-21), 33.5 (C-22), 28.1 (C-23), 17.7 (C-24), 16.8 (C-25), 17.7 (C-26), 26.5 (C-27), 180.5 (C-28), 33.1 (C-29), 24.2 (C-30)。以上波谱数据与文献报道的基本一致^[12], 故鉴定化合物 10 为齐墩果酸。

化合物 11: 无色晶体 (丙酮), mp 136~137 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。与 β -谷甾醇对照品对照, 薄层色谱、R_f 值一致, 混合熔点不下降。鉴定化合物 11 为 β -谷甾醇。

化合物 12: 无色片状晶体 (丙酮), mp 168~169 °C。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 5.34 (1H, brd, J = 4.5 Hz, H-6), 5.16 (1H, dd, J = 8.5, 15.0 Hz, H-22), 5.03 (1H, dd, J = 8.5, 15.0 Hz, H-23), 3.52 (1H, m, H-3a), 0.91 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-21), 0.92 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-29), 0.88 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-26), 0.85 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-27), 0.81 (3H, s, H-19), 0.69 (3H, s, H-18)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 31.8 (C-1),

32.1 (C-2), 72.0 (C-3), 40.0 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 32.1 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 36.7 (C-10), 21.3 (C-11), 39.9 (C-12), 42.5 (C-13), 56.2 (C-14), 24.6 (C-15), 29.1 (C-16), 57.0 (C-17), 12.3 (C-18), 19.6 (C-19), 40.7 (C-20), 21.3 (C-21), 138.5 (C-22), 129.5 (C-23), 51.3 (C-24), 32.1 (C-25), 19.2 (C-26), 21.3 (C-27), 25.6 (C-28), 12.3 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 12 为豆甾醇。

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999
- [2] 张 兰, 张德志. 天胡荽的研究进展 [J]. 现代食品与药品杂志, 2007, 17(1): 15-17
- [3] Zhu X D, Dong X J, Wang W F, *et al*. Phenolic compounds from *Viburnum cylindricum* [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2005, 88(2): 339-342
- [4] 安 宁, 林 佳, 杨世林, 等. 高良姜根茎中的一个新糖苷 [J]. 药学报, 2006, 41(3): 233-235
- [5] Kitajima J, Okamura C, Ishikawa T, *et al*. Monoterpenoid glycosides of *Glehnia littoralis* root and rhizome [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(10): 1595-1598
- [6] Desai H K, Gawad D H, Govindachari T R, *et al*. Quercetin 3-(6'-caffeoyl)galactoside from *Hydrocotyle sibthorpioides* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(8): 2156-2158
- [7] 孙丽红, 何明珍, 冯育林, 等. 山蜡梅叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1214-1216
- [8] Mohamed B, Stephane L, Aziz A, *et al*. Hemisynthesis of all the *O*-monomethylated analogues of quercetin including the major metabolites, through selective protection of phenolic functions [J]. *Tetrahedron*, 2002, 58: 10001-10009
- [9] 冯 煦, 姜 东, 单 宇, 等. 小麦麸皮的化学成分 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 704-708
- [10] 李 宁, 吴永军, 李 锐, 等. 过山蕨的化学成分的研究 (I) [J]. 沈阳药科大学学报, 2004, 21(2): 105-108
- [11] Shinoda Y, Murata M, Homma S, *et al*. Browning and decomposed products of model orange juice [J]. *Bioscience Biotechnology Biochem*, 2004, 68(3): 529-536
- [12] 高 辉, 马小军, 温学森, 巴西人参的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 522-525
- [13] 刘学杰, 仲 英, 王 姣, 线叶薊的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 874-876

《中草药》杂志 2011 年扩版, 欢迎网上在线投稿

在广大读者、作者的大力支持下,《中草药》杂志的稿源十分丰富,为了进一步缩短出版周期,扩大信息量,提高信息传播速度,使创新性文章尽快刊出,从 2011 年第 1 期开始,《中草药》杂志由原 168 页扩版至 208 页,欢迎踊跃投稿。

为提高稿件处理效率,更好地为广大读者和作者服务,从 2010 年 1 月开始,天津中草药杂志社开通网上在线投稿系统。在线投稿请登陆天津中草药杂志社网站: <http://www.中草药杂志社.中国或www.tiprpress.com> 点击进入《中草药》网页,在页面左侧有“作者登录”链接,第一次登陆按操作说明注册后进行在线投稿,作者可通过“作者登录”进行稿件查询。

天津中草药杂志社

《中草药》杂志编辑部