

## 鹿藿的化学成分研究

李胜华<sup>1\*</sup>, 向秋林<sup>2</sup>

1. 怀化学院 生命科学系, 民族药用植物资源研究与利用湖南省重点实验室, 湖南 怀化 418008
2. 湖南省常德职业技术学院 医学系, 湖南 常德 415000

**摘要:** 目的 研究鹿藿 *Rhynchosia volubilis* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱法分离纯化, 薄层色谱及现代波谱技术进行结构鉴定。结果 从其乙醇提取物的氯仿、醋酸乙酯萃取部分分离得到 12 个化合物, 结构分别鉴定为  $\beta$ -谷甾醇 (1)、胡萝卜苷 (2)、苜蓿素 (3)、5, 7, 3'-三羟基-4'-甲氧基异黄酮 (4), 表儿茶素 (5)、豆甾-5-烯-3 $\beta$ , 7 $\alpha$ -二醇 (6)、槲皮素 (7)、芹菜素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (8)、木犀草素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (9)、没食子酸 (10)、大豆苷元 (11) 和大萆薢甾素 (12)。

**结论** 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 鹿藿; 苜蓿素; 5, 7, 3'-三羟基-4'-甲氧基异黄酮; 表儿茶素; 没食子酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)07-1276-03

## Chemical constituents in *Rhynchosia volubilis*

LI Sheng-hua<sup>1</sup>, XIANG Qiu-lin<sup>2</sup>

1. Key Laboratory of Hunan Province for Study and Utilization of Ethnic Medicinal Plant Resources, Department of Life Sciences, Huaihua University, Huaihua 418008, China
2. Department of Medicine, Changde Vocational and Technical College, Changde 415000, China

**Key words:** *Rhynchosia volubilis* Lour.; tricin; 5, 7, 3'-trihydroxyl-4'-methoxyisoflavone; epicatechin; gallic acid

鹿藿 *Rhynchosia volubilis* Lour. 是豆科鹿藿属植物, 分布于我国浙江、江西、福建、台湾、湖南、广东、广西、四川、贵州、云南等省, 具有较高的药用价值, 具有消积散结、消肿止痛、舒筋活络功效; 用于小儿疳积、牙痛、神经性头痛、颈淋巴结结核、风湿关节炎、腰肌劳损, 外用治痈疔肿毒、蛇咬伤等<sup>[1]</sup>。近年来研究发现鹿藿根水煎液具有体外杀精及抗菌作用<sup>[2-3]</sup>。本实验为了研究鹿藿活性的药用物质基础, 对其根的乙醇提取物进行分离鉴定, 最终从其醋酸乙酯萃取部分分离并鉴定了 12 个化合物, 分别鉴定为  $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, 1)、胡萝卜苷 (daucosterol, 2)、苜蓿素 (tricin, 3)、5, 7, 3'-三羟基-4'-甲氧基异黄酮 (5, 7, 3'-trihydroxyl-4'-methoxyisoflavone, 4), 表儿茶素 (epicatechin, 5)、豆甾-5-烯-3 $\beta$ , 7 $\alpha$ -二醇 (6)、槲皮素 (quercetin, 7)、芹菜素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (apigenin-7-O- $\beta$ -D-glycoside, 8)、木犀草素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (luteolin-7-O- $\beta$ -D-glycoside, 9)、没食子酸 (gallic acid, 10)、

大豆苷元 (11) 和大萆薢甾素 (calycosin, 12), 所有化合物均为首次从该植物中得到。

### 1 仪器和材料

超声波循环提取仪 (北京恒祥隆有限公司); Sephadex LH-20 (美国 Amersham Pharmacia Biotech 公司); 熔点仪为 XRC-1 型显微熔点仪, 核磁共振波谱仪 (valian Inova 500 MHz); 质谱用 VG AUTO Spec-3000 质谱仪测定; 柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 聚酰胺薄膜为浙江黄岩四青生化材料厂产品, 柱色谱聚酰胺为中国人民解放军 83305 部队 701 厂产品; 其他化学试剂均为分析纯。

植物样品采集于湖南怀化, 经吉首大学陈功锡教授鉴定为豆科鹿藿属植物鹿藿 *Rhynchosia volubilis* Lour. 的干燥根。

### 2 提取与分离

干燥鹿藿根 20 kg 粉碎过 100 目筛, 用 80% 乙醇溶液浸泡 24 h, 利用超声波循环提取辅助提取 45 min

收稿日期: 2010-12-07

基金项目: 科技部国家科技基础条件平台项目 (2005DKA30430); 湖南省科技计划项目 (2009FJ3105); 常德职业技术学院项目资助 (ZY1005)

\*通讯作者 李胜华 E-mail: lishenghua110@126.com

后减压浓缩得浸膏 1 120 g, 混悬于水中, 分别用氯仿、醋酸乙酯进行萃取, 回收溶剂后得到氯仿部分 123.5 g, 醋酸乙酯部分 120 g。醋酸乙酯部分用硅胶柱色谱进行分离, 氯仿-甲醇 (100:1→100:2→100:8→30:1→20:1→10:1→5:1→3:1→1:1) 梯度洗脱, 等份收集, 薄层色谱方法检测, 合并相同部分, 再经硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱反复分离及重结晶得化合物 1~12。

### 3 结构鉴定

化合物 1: 白色针晶 (二氯甲烷-甲醇), mp 138~140 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, 推测为甾体类物质, TLC 检测, 与  $\beta$ -谷甾醇有相同的 Rf 值, 且混合后其熔点不下降, 故确定该化合物为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 2: 白色无定形粉末 (甲醇), 经 TLC 与对照品胡萝卜苷对照, 其 Rf 值完全一致, 混合熔点不下降。故确认该化合物为胡萝卜苷。

化合物 3: 淡黄色针晶 (MeOH), mp 285~286 °C (MeOH), 分子式:  $C_{17}H_{14}O_7$ 。EI-MS  $m/z$ : 331 ( $M^+ + H$ , 10), 330 ( $M^+$ , 100), 178 ( $B1^+$ , 10), 153 ( $A1^+ + H$ , 10)。 $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.95 (5-OH), 10.82 (7-OH), 9.33 (4'-OH), 7.31 (2H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2', 6'), 6.96 (1H, s, H-3), 6.54 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-6), 3.87 (6H, s,  $-OCH_3 \times 2$ );  $^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 181.8 (C-4), 164.2 (C-4'), 163.7 (C-7), 161.4 (C-5), 157.4 (C-5), 148.2 (C-3', 5'), 139.9 (C-1'), 120.42 (C-10), 104.4 (C-2', 6'), 103.8 (C-1), 103.6 (C-3), 98.8 (C-6), 94.2 (C-9), 56.4 ( $-OCH_3 \times 2$ )。综合以上数据, 推测该化合物为苜蓿素, 经与文献核对<sup>[4-5]</sup>, 各数据基本符合。

化合物 4: 无色针晶 ( $CH_3OH$ ), mp 272~273 °C。 $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 5.33 (1H, s, H-2), 12.95 (1H, s, OH-5), 10.88 (1H, s, OH-7), 9.05 (1H, s, OH-3'), 7.02 (1 H, br s, H-6'), 6.95 (2H, m, H-2', 5'), 6.36 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-8), 6.21 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-6), 3.80 (3H, s,  $OCH_3$ );  $^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ ): 55.7 ( $OCH_3$ ), 154.3 (C-2), 122.2 (C-3), 180.2 (C-4), 162.0 (C-5), 99.0 (C-6), 164.3 (C-7), 93.9 (C-8), 157.6 (C-9), 104.5 (C-10), 123.3 (C-1'), 116.4 (C-2'), 146.1 (C-3'), 147.7 (C-4'), 112.0 (C-5'), 119.8 (C-6')。依据其理化性质及其波谱数据与文献对照<sup>[6]</sup>, 鉴定该化合物为 5, 7, 3'-三羟基-4'-甲氧基异黄酮。

化合物 5: 白色粉末,  $C_{15}H_{14}O_6$ 。EI-MS  $m/z$ : [ $M$ ]<sup>+</sup> 290 (33), 152 (49), 139 (100), 123 (27)。 $^1H$ -NMR

( $CD_3OD$ , 500 MHz)  $\delta$ : 6.97 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-2'), 6.80 (1H, d,  $J = 8.2, 1.8$  Hz, H-6'), 6.75 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5'), 5.94 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 5.91 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 4.80 (1H, br s, H-2), 4.11 (1H, dd,  $J = 14.3, 7.1$  Hz, H-3), 2.87 (1H, dd,  $J = 16.7, 4.6$  Hz, H-4), 2.85 (1H, dd,  $J = 14.3, 7.1$  Hz, H-4);  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3OD$ , 125 MHz)  $\delta$ : 79.8 (C-2), 67.5 (C-3), 29.2 (C-4), 100.1 (C-4a), 157.6 (C-5), 95.9 (C-6), 157.3 (C-7), 96.4 (C-8), 157.9 (C-8a), 132.3 (C-1'), 115.3 (C-2'), 145.7 (C-3'), 145.9 (C-4'), 115.8 (C-5'), 119.4 (C-6')。由以上数据分析结合文献报道<sup>[7]</sup>, 可知该化合物为表儿茶素。

化合物 6: 白色片状晶体 (石油醚-醋酸乙酯), mp 195~197 °C。EI-MS  $m/z$ : 430 [ $M$ ]<sup>+</sup>, 412, 394, 367, 312, 135, 69, 43。 $^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ , 500 MHz)  $\delta$ : 5.53 (1 H, d,  $J = 4.0$  Hz, H-6), 3.75 (1H, br s, H-7), 3.47 (1H, br s, H-3), 1.00 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-21), 0.85 (6H, dd,  $J = 2.3, 2.8$  Hz, H-26, 27), 0.83 (3H, s, H-29), 0.71 (3H, s, H-18);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 125 MHz)  $\delta$ : 37.9 (C-1), 34.8 (C-2), 70.6 (C-3), 42.8 (C-4), 145.1 (C-5), 122.9 (C-6), 65.0 (C-7), 37.9 (C-8), 42.1 (C-9), 37.0 (C-10), 20.6 (C-11), 38.6 (C-12), 43.7 (C-13), 48.6 (C-14), 25.2 (C-15), 27.9 (C-16), 56.4 (C-17), 12.1 (C-18), 19.1 (C-19), 35.8 (C-20), 18.2 (C-21), 33.9 (C-22), 25.6 (C-23), 45.7 (C-24), 29.8 (C-25), 19.1 (C-26), 18.7 (C-27), 24.5 (C-28), 12.6 (C-29)。以上数据与文献报道<sup>[8]</sup>的豆甾-5-烯-3 $\beta$ , 7 $\alpha$ -二醇的数据一致。

化合物 7: 黄色粉末, mp 306~308 °C, TLC 展开后紫外灯 (254 nm) 下有荧光, 喷浓  $H_2SO_4$  显黄色; 盐酸-镁粉反应呈紫红色, 在紫外灯呈黄色荧光, 喷  $AlCl_3$  荧光变成黄绿色。 $^1H$ -NMR (400 Hz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 6.37 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, 6-H), 6.18 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, 8-H), 7.25 (2H, s, 2', 6'-H), 其数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故确定该化合物为槲皮素。

化合物 8: 黄色针晶, mp 176~178 °C (甲醇), HCl-Mg 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 进行薄层酸水解, 与标准糖对照, 表明含有葡萄糖。 $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.39 (1H, s, 4'-OH), 7.95 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-6), 6.86 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-8), 6.82 (1H, s, H-3),

5.05 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 164.5 (C-2), 103.1 (C-3), 181.8 (C-4), 161.1 (C-5), 99.5 (C-6), 162.9 (C-7), 94.7 (C-8), 156.9 (C-9), 105.3 (C-10), 119.1 (C-1'), 128.6 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 161.1 (C-4'), 99.9 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.5 (C-4''), 77.2 (C-5''), 60.6 (C-6'')。综合以上数据, 鉴定该化合物结构为芹菜素-7-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷。与文献核对<sup>[10]</sup>, 各数据基本符合。

化合物 9: 黄色结晶性粉末, mp 254~256 °C (甲醇), HCl-Mg 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 256, 268, 351 (MeOH)。 $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.44 (1H, dd,  $J = 8.5, 2$  Hz, H-6'), 7.41 (1H, d,  $J = 2$  Hz, H-2'), 6.89 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.43 (1H, d,  $J = 2$  Hz, H-6), 6.77 (1H, d,  $J = 2$  Hz, H-8), 6.74 (1H, s, H-3), 5.07 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 164.4 (C-2), 103.1 (C-3), 181.8 (C-4), 161.1 (C-5), 99.5 (C-6), 162.9 (C-7), 94.7 (C-8), 156.9 (C-9), 105.3 (C-10), 121.3 (C-1'), 113.5 (C-2'), 145.8 (C-3'), 150.0 (C-4'), 115.9 (C-5'), 119.1 (C-6'), 99.9 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.5 (C-4''), 77.1 (C-5''), 60.6 (C-6'')。综合以上数据, 鉴定该化合物结构为木犀草素-7-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷。与文献核对<sup>[11]</sup>, 各数据基本符合。

化合物 10: 淡黄色针晶,  $\text{FeCl}_3$  反应显蓝色; ESI-MS  $m/z$ : 169  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; 与没食子酸对照品 TLC 对照, 说明为同一化合物。

化合物 11: 白色粉末, mp 320~321 °C; EI-MS  $m/z$ : 254  $[\text{M}]^+$ , (100), 253  $[\text{M}^+-1]$ , (30), 137 (70), 118 (45)。 $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 8.29 (1H, s, H-2), 7.97 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5), 7.38 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', 6'), 6.94 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.5$  Hz, H-6), 6.86 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-8), 6.81 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3', 5');  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 174.68 (C-4), 162.48 (C-7), 157.41 (C-9), 157.15 (C-4'), 152.84 (C-2), 130.07 (C-2', 6'), 127.29 (C-5), 123.46 (C-1'), 122.52 (C-3), 116.62 (C-10), 115.10 (C-6), 114.92 (C-3', 5'), 102.08 (C-8)。以上数据与文献一致<sup>[12]</sup>, 确定为大豆苷元。

化合物 12: 乳白色粉末, mp 250~251 °C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 8.18 (1H, s, H-2), 8.10 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 7.19 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 7.10 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6), 7.02 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.5$  Hz, H-6'), 7.01 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.93 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-2'), 3.91 (3H, s, H-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 175.56 (C-4), 163.09 (C-7), 158.73 (C-9), 153.43 (C-2), 148.26 (C-4'), 147.06 (C-3'), 128.49 (C-5), 126.30 (C-3), 125.05 (C-1'), 121.07 (C-6'), 118.62 (C-10), 116.90 (C-6), 115.59 (C-2'), 112.12 (C-5'), 103.12 (C-8), 56.27 (C-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 确定化合物 12 为大蓟甾素。

#### 参考文献

- [1] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1975.
- [2] 徐惠敏, 胡 廉, 熊承良. 中药鹿藿的抑菌实验研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(3): 435-437.
- [3] 丁钉生, 徐惠敏, 胡 廉, 等. 中药鹿藿的体外抑精实验研究 [J]. 中国临床实用医学杂志, 2006, 1(4): 1.
- [4] Marco V P. Flavonoid polyphenols in alfalfa (*Medicago sativa*) [J]. *Gazz Chim Ital*, 1982, 112: 47-50.
- [5] 郭 峰, 梁侨丽, 闵知大. 地胆草中黄酮成分的研究 [J]. 中草药, 2002, 33(4): 303-304.
- [6] Stevenson P C, Veitch N C. Isoflavones from the roots of *Cicer judaicum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(3): 695-700.
- [7] 金哲雄, 曲中原. 山茶叶化学成分(I) [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1068-1072.
- [8] 黄相中, 潭理想, 古昆云, 等. 云南产元宝枫叶的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(15): 1544-1547.
- [9] 赵海誉, 范妙璇, 石普丽, 等. 北葶苈子化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 14-18.
- [10] 任玉琳, 杨峻山. 西藏雪莲花化学成分的研究 II [J]. 中国药学杂志, 2001, 36(9): 590-593.
- [11] 孙 视, 石 蓉, 孔令义, 等. 福参的苷类成分 [J]. 中草药, 2003, 34(8): 682-684.
- [12] 林 茂. 密花豆藤化学成分的研究 [J]. 中草药, 1989, 20(2): 5-8.
- [13] 王 瑞, 福山爱保. 香花崖豆藤化学成分的研究 [J]. 中草药, 1989, 20(2): 2-3.