

延龄草根及根茎的化学成分研究

张忠立, 左月明, 熊师华, 曾金祥, 罗光明, 李 刚

江西中医学院药学院, 江西 南昌 330006

摘要: 目的 研究延龄草 *Trillium tschonoskii* 根及根茎中的化学成分。方法 采用硅胶、聚酰胺、反相硅胶 C₁₈ 和 Sephadex LH-20 柱色谱对延龄草 70%乙醇提取物进行了分离纯化。用质谱、一维及二维核磁等波谱学方法确定了化合物结构。结果 从延龄草醋酸乙酯和正丁醇部位分离鉴定得到 8 个化合物, 分别鉴定为偏诺皂苷元-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖苷 (1)、偏诺皂苷元-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 4)-[α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-葡萄糖苷 (2)、偏诺皂苷元-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 4)-[α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-葡萄糖苷 (3)、偏诺皂苷元 (4)、薯蓣皂苷元 (5)、7, 11-dimethyl-3-methylene-1, 6-dodecadien-10, 11-dihydroxyl-10-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- β -D-glucopyranoside (6)、7, 11-dimethyl-3-methylene-1, 6-dodecadien-10, 11-dihydroxyl-10-*O*- β -D-glucopyranoside (7)、紫云英苷 (8)。结论 所有化合物均为首次从该种植物中分离得到。

关键词: 延龄草; 偏诺皂苷; 倍半萜苷; 薯蓣皂苷元; 紫云英苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)09-1689-03

Chemical constituents in roots and rhizomes of *Trillium tschonoskii*

ZHANG Zhong-li, ZUO Yue-ming, XIONG Shi-hua, ZENG Jin-xiang, LUO Guang-ming, LI Gang

College of Pharmaceutical Sciences, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents in the roots and rhizomes of *Trillium tschonoskii*. **Methods** The roots and rhizomes of *T. tschonoskii* were extracted with 70% ethanol and separated by polyamide, silica gel, RP-C₁₈, and Sephadex LH-20 column chromatography. Chemical structures were identified by MS, 1D and 2D NMR spectroscopy. **Results** Eight compounds were isolated and their structure were identified as pennogenin-3-*O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside (1), pennogenin-3-*O*- α -L-rhamno-pyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-glucopyranoside (2), pennogenin-3-*O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-glucopyranoside (3), pennogenin (4), prosapogenin (5), 7, 11-dimethyl-3-methylene-1, 6-dodecadien-10, 11-dihydroxyl-10-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- β -D-glucopyranoside (6), 7, 11-dimethyl-3-methylene-1, 6-dodecadien-10, 11-dihydroxyl-10-*O*- β -D-glucopyranoside (7), and astragaloside (8). **Conclusion** All these compounds are isolated from *T. tschonoskii* for the first time.

Key words: *Trillium tschonoskii* Maxim.; pennogenin; sesquiterpene glycoside; prosapogenin; astragaloside

延龄草为百合科延龄草属植物延龄草 *Trillium tschonoskii* Maxim., 以干燥根及根茎入药, 俗称地珠, 其味甘、性平、有小毒, 是传统的名贵中药, 有延年益寿的功效^[1-2]。主治头晕目眩、失眠、跌打损伤、外伤出血、神经衰弱、高血压病、脑震荡后遗症等疾病, 是恩施土家族著名民间药之一^[2-4]。延龄草属植物全世界大约有 50 种, 我国有 3 种, 主产于西藏、云南、四川、湖北、河南、福建等省区^[2]。该属植物的次生代谢产物以皂苷为主, 包括甾体皂苷、黄酮苷、倍半萜苷、苯丙素苷等类型的化合物^[5]。

研究资料表明延龄草有改善大鼠学习记忆功能和抗衰老的作用^[6-8], 本课题组的前期研究证实了延龄草具有抗异质性及多因性老年痴呆的生物活性。为了进一步阐明其药效物质基础, 本实验对延龄草根及根茎进行了系统的化学成分研究, 从其 70%乙醇提取物中分离鉴定得到 8 个化合物, 分别为偏诺皂苷元-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖苷 (pennogenin- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside, 1)、偏诺皂苷元-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 4)-[α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-葡萄糖苷

收稿日期: 2010-12-18

基金项目: 江西教育厅青年基金资助项目 (GJJ10210); “产学研结合培养高素质复合型中药人才模式创新研究与实践”项目 (教高函 [2007] 29 号)

作者简介: 张忠立 (1979—), 男, 硕士, 研究方向为天然药物的化学成分及其作用机制研究。Tel: 13767956379 E-mail: zzl51518@163.com

(pennogenin-3-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -*D*-glucopyranoside, **2**)、偏诺皂苷元-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 4)-[α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -*D*-葡萄糖苷 (pennogenin-3-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -*D*-glucopyranoside, **3**)、偏诺皂苷元 (pennogenin, **4**)、薯蓣皂苷元 (prosapogenin, **5**)、7, 11-dimethyl-3-methylene-1, 6-dodecadien-10, 11-dihydroxyl-10-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**6**)、7, 11-dimethyl-3-methylene-1, 6-dodecadien-10, 11-dihydroxyl-10-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**7**)、紫云英苷 (astragalin, **8**)，所有化合物均为首次从该种植物中分离得到。

1 仪器与材料

Micromass ZabSpec 高分辨磁质谱仪, Inova—400 和 Bruker—400 型超导核磁共振光谱仪 (TMS 为内标), Waters 2695 Alliance Separations Module 高效液相色谱仪; ODS-A (12 nm, 50 μ m, 日本 YMC 公司开放 C₁₈ 柱色谱填料); Sephadex LH-20 (美国 GE 公司), 薄层色谱硅胶 H 和薄层色谱用硅胶板 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂); 10%硫酸-乙醇溶液; 所用试剂均为分析纯。

延龄草药材购自河北省安国市药材有限公司, 经江西中医学院中药鉴定教研室左月明副教授鉴定为百合科延龄草属植物延龄草 *Trillium tschonoskii* Maxim., 保存于江西中医学院药学院标本室。

2 提取与分离

干燥延龄草根及根茎粗粉 15.0 kg, 10 倍 70% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2.0 h, 合并提取液, 滤过, 所得提取液减压浓缩, 回收乙醇得浸膏 1.8 kg。取浸膏 900 g 加水溶解后, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 各部分萃取液经减压浓缩, 得石油醚提取物 60.7 g、醋酸乙酯提取物 80.4 g、正丁醇提取物 345.5 g。醋酸乙酯和正丁醇提取物分别经反复硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇系统梯度洗脱, 并结合 ODS-A 和 Sephadex LH-20 柱色谱, 从醋酸乙酯部位分得化合物 **4**、**5**、**7**, 从正丁醇部位分得化合物 **1**~**3**、**6**、**8**。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶, 分子式为 C₃₉H₆₂O₁₃。Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均呈阳性。ESI-MS *m/z*: 739 [M+H]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 400

MHz) δ : 0.76 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, CH₃-27), 0.83 (3H, s, CH₃-18), 0.87 (3H, s, CH₃-19), 1.04 (3H, br s, CH₃-21), 1.19 (3H, m, Rha-CH₃-6''), 5.36 (1H, s, H-6), 3.62 (2H, m, H-26), 4.85 (1H, d, Glc-H-1'), 5.92 (1H, s, Rha-H-1''); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 36.8 (C-1), 31.4 (C-2), 80.5 (C-3), 37.1 (C-4), 141.4 (C-5), 121.9 (C-6), 33.6 (C-7), 31.3 (C-8), 54.1 (C-9), 36.1 (C-10), 22.4 (C-11), 31.7 (C-12), 43.8 (C-13), 51.3 (C-14), 30.6 (C-15), 90.5 (C-16), 90.3 (C-17), 16.8 (C-18), 19.1 (C-19), 46.9 (C-20), 18.6 (C-21), 110.0 (C-22), 33.9 (C-23), 26.9 (C-24), 30.3 (C-25), 66.9 (C-26), 16.7 (C-27), 99.8 (C-1'), 79.2 (C-2'), 77.9 (C-3'), 73.7 (C-4'), 77.1 (C-5'), 62.7 (C-6'), 100.8 (C-1''), 72.3 (C-2''), 71.8 (C-3''), 71.7 (C-4''), 68.5 (C-5''), 19.2 (C-6'')。以上数据与文献报道的基本一致^[5,9], 鉴定化合物 **1** 为偏诺皂苷元-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **2**: 白色针晶 (甲醇)。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.76 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, CH₃-27), 0.83 (3H, s, CH₃-18), 0.87 (3H, s, CH₃-19), 1.04 (3H, br s, CH₃-21), 1.20 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, Rha-CH₃-6'), 1.23 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, Rha-CH₃-6''), 5.36 (1H, br s, H-6), 4.88 (1H, d, Glu-H-1), 5.49 (1H, s, Rha-H-1'), 6.17 (1H, s, Rha-H-1''); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 36.8 (C-1), 31.3 (C-2), 80.5 (C-3), 37.2 (C-4), 141.4 (C-5), 121.9 (C-6), 33.6 (C-7), 31.4 (C-8), 54.1 (C-9), 36.1 (C-10), 22.4 (C-11), 31.7 (C-12), 43.8 (C-13), 51.3 (C-14), 30.8 (C-15), 90.5 (C-16), 90.3 (C-17), 16.8 (C-18), 19.1 (C-19), 46.9 (C-20), 18.6 (C-21), 110.2 (C-22), 33.9 (C-23), 26.9 (C-24), 30.3 (C-25), 66.9 (C-26), 16.8 (C-27), 100.2 (Glc-C-1'), 79.2 (C-2'), 77.9 (C-3'), 76.7 (C-4'), 77.1 (C-5'), 62.7 (C-6'), 101.8 (Rha-C-1''), 72.3 (C-2''), 71.8 (C-3''), 71.0 (C-4''), 69.7 (C-5''), 19.2 (C-6''), 102.5 (Rha-C-1'''), 72.7 (C-2'''), 72.4 (C-3'''), 77.1 (C-4'''), 70.6 (C-5'''), 19.2 (C-6''')。以上数据与文献报道的基本一致^[10-11], 鉴定化合物 **2** 为偏诺皂苷元-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 4)-[α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **3**: 白色针晶 (甲醇)。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.75 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, CH₃-27), 0.82 (3H, s, CH₃-18), 0.86 (3H, s, CH₃-19), 1.03 (3H, br s, CH₃-21), 1.19 (6H, d, *J* = 6.0 Hz, Rha'-, Rha''-CH₃-6),

1.23 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, Rha"-CH₃-6), 5.35 (1H, br s, H-6), 4.98 (1H, d, Glc-H-1), 5.54 (1H, s, Rha-H-1'), 6.17 (1H, s, Rha-H-1''), 6.24 (1H, s, Rha-H-1'''); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) 数据与化合物 2 比对, 多一组鼠李糖的碳信号, 并与文献报道的基本一致^[11], 确定化合物 3 为偏诺皂苷元-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- α -*L*-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 4)-[α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 4: 无色针晶 (甲醇)。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.75 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH₃-27), 0.82 (3H, s, CH₃-18), 0.85 (3H, s, CH₃-19), 0.97 (3H, br s, CH₃-21), 5.35 (1H, br s, H-6), 3.65 (2H, m, H-26)。碳谱数据同化合物 1~3 的苷元信息, 推断化合物 4 为偏诺皂苷元。

化合物 5: 无色针晶 (甲醇), mp 242~246 °C, 10%硫酸-乙醇显色呈紫红色, Liebermann-Burchard 反应阳性。经与薯蓣皂苷元对照品共薄层, 在 3 种溶剂系统下 R_f 值一致, 混合后熔点不下降, 鉴定化合物 5 为薯蓣皂苷元。

化合物 6: 白色粉末, 溶于乙醇、丙酮。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.63 (1H, dd, $J = 11.2, 9.0$ Hz, H-2), 5.59 (1H, dd, $J = 11.2, 17.6$ Hz) 和 5.26 (1H, dd, $J = 9.0, 17.5$ Hz) 为 1 位烯键上 2 个 H 的信号, 5.49 (2H, d, $J = 19.6$ Hz, H-15), 5.34 (1H, m, H-6), 1.25 (3H, s, CH₃-12)、1.30 (3H, s, CH₃-13) 和 1.61 (3H, s, CH₃-14), 4.64 (1H, d, $J = 8.0$ Hz) 和 4.63 (1H, d, $J = 8.0$ Hz) 处可见 2 个葡萄糖的端基氢信号。¹H-NMR 谱数据与文献报道的数据一致^[5], 故确定化合物 6 为 7, 11-dimethyl-3-methylene-1, 6-dodecadien-10, 11-dihydroxyl-10-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 7: 白色粉末, 溶于乙醇、丙酮。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.78 (1H, dd, $J = 8.8, 9.0$ Hz, H-2), 5.50 (1H, dd, $J = 8.8, 17.6$ Hz) 和 5.27 (1H, dd, $J = 9.0, 17.5$ Hz) 为 1 位烯键上 2 个 H 的信号, 5.64 (2H, d, $J = 15.6$ Hz, H-15), 5.34 (1H, m, H-6), 1.25 (3H, s, CH₃-12), 1.30 (3H, s, CH₃-13) 和 1.61 (3H, s, CH₃-14)。 δ 4.65 处可见 1 个糖的端基氢信号, 其他波谱数据与化合物 6 相似, 故确定化合物 7 为 7, 11-dimethyl-3-methylene-1, 6-dodecadien-10, 11-dihydroxyl-10-*O*- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 8: 黄色结晶性粉末, 易溶于甲醇, 分子式 C₂₁H₂₀O₁₁。盐酸-镁粉反应呈红色, Molish 反应呈阳性。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.03 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.18 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 5.23 (1H, d, $J = 7.2$ Hz) 为糖的端基质子信号; ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 104.1 (C-1''), 78.4 (C-5''), 78.0 (C-3''), 75.7 (C-2''), 71.4 (C-4''), 62.6 (C-6'') 为一组葡萄糖特征碳信号, δ 179.5 (C-4), 135.4 (C-3)。综合以上信息, 与紫云英苷波谱数据基本一致^[12-13], 故鉴定化合物 8 为山柰酚-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷, 即紫云英苷。

参考文献

- [1] 中国科学院武汉植物所. 湖北植物志 [M]. 武汉: 湖北科技出版社, 2003.
- [2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 [M]. 第 2 版. 北京: 人民卫生出版社, 1998.
- [3] 方志先, 朱诗立. 恩施州民族医药研究丛书·恩施本草精选 [M]. 北京: 国际文化出版公司, 2002.
- [4] 赵敬华. 恩施州民族医药研究丛书·恩施州名中医医案集 [M]. 北京: 国际文化出版公司, 2002.
- [5] Ono M, Takamura C, Sugita F, *et al.* Two new steroid glycosides and a new sesquiterpenoid glycoside from the underground parts of *Trilliumkam tschaticum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(4): 551-556.
- [6] 黄丽亚. 延龄草、何首乌对氟哌啶醇致痴呆大鼠抗氧化酶表达作用的研究 [J]. 浙江中医杂志, 2006, 41(7): 430-431.
- [7] 黄丽亚, 叶嗣颖. 延龄草续断上调抗氧化酶表达作用的比较研究 [J]. 辽宁中医杂志, 2006, 33 (8): 1012-1013.
- [8] 黄丽亚, 肖本见. 延龄草盐酸丁咯地尔上调氟哌啶醇致痴呆大鼠抗氧化酶表达作用的比较研究 [J]. 辽宁中医学院学报, 2006, 8(3): 121-122.
- [9] 康利平, 马百平, 张 洁, 等. 重楼中甾体皂苷的分离与结构鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(1): 25-31.
- [10] 陈昌祥, 周 俊. 滇重楼地上部分的甾体皂甙 [J]. 云南植物研究, 1990, 12(3): 323-329.
- [11] 刘 海, 黄 芸, 张 婷, 等. 金钱重楼的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2006, 37(5): 409-412.
- [12] Kim H Y, Moon B H, Lee H J, *et al.* Flavonol glycosides from the leaves of *Eucommia ulmoides* with glycation inhibitory activity [J]. *J Ethnopharmacol*, 2004, 93: 227-230.
- [13] 罗建光, 孔令义. 巴西甘薯叶黄酮类成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(7): 516-518.