

齿叶白鹃梅化学成分研究

才 谦*, 王灵芝, 刘玉强, 王 聪, 顾宇凡

辽宁中医药大学, 辽宁 大连 116600

摘 要: 目的 研究齿叶白鹃梅 *Exochorda serratifolia* 叶的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱进行分离纯化, 根据光谱数据和理化性质确定各化合物的结构。结果 分离并鉴定了 11 个化合物, 分别为胡萝卜苷 (1)、熊果酸 (2)、紫丁香苷 (3)、芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (4)、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (5)、芹菜素-7-*O*- β -D-新橙皮糖苷 (6)、木犀草素-7-*O*- β -D-新橙皮糖苷 (7)、槲皮素-3-*O*- β -D-半乳糖-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (8)、芦丁 (9)、咖啡酸 (10)、槲皮素-3-*O*- β -D-新橙皮糖苷 (11)。结论 化合物 3、7~11 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 齿叶白鹃梅; 紫丁香苷; 木犀草素-7-*O*- β -D-新橙皮糖苷; 槲皮素-3-*O*- β -D-半乳糖-7-*O*- β -D-葡萄糖苷; 槲皮素-3-*O*- β -D-新橙皮糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2012)04-0673-03

Study on chemical constituents from leaves of *Exochorda serratifolia*

CAI Qian, WANG Ling-zhi, LIU Yu-qiang, WANG Cong, GU Yu-fan

Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China

Key words: *Exochorda serratifolia* S. Moore; syringin; luteolin-7-*O*- β -D-neospheroside; quercetin-3-*O*- β -D-galactoside-7-*O*- β -D-glucoside; quercetin-3-*O*- β -D-neospheroside

齿叶白鹃梅 *Exochorda serratifolia* S. Moore 是蔷薇科绣线菊亚科白鹃梅属植物^[1]。白鹃梅属分为白鹃梅和齿叶白鹃梅两个种, 其中的白鹃梅主要生长在我国的江苏、浙江、安徽一带, 以其根皮、树皮入药, 用于腰膝酸痛的治疗^[2]; 齿叶白鹃梅主要生长在辽宁凌源、喀左等地区及河北一带, 其花蕾和幼叶可食用, 并且作为民间偏方用来预防和治疗糖尿病, 但对其药用价值及化学成分的研究报道极少, 目前仅有本课题组报道了其乙醇提取醋酸乙酯萃取物中分离得到 6 个黄酮类化合物^[3]。本实验对其乙醇提取正丁醇萃取物和醋酸乙酯萃取物进行了化学成分的分离研究, 得到了 11 个化合物, 分别鉴定为胡萝卜苷 (daucosterol, 1)、熊果酸 (ursolic acid, 2)、紫丁香苷 (syringin, 3)、芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (apigenin-7-*O*- β -D-glucoside, 4)、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*- β -D-glucoside, 5)、芹菜素-7-*O*- β -D-新橙皮糖苷 (apigenin-7-*O*- β -D-neospheroside, 6)、木犀草素-7-*O*- β -D-新橙皮糖苷 (luteolin-7-*O*- β -D-neospheroside, 7)、槲皮素-3-*O*- β -D-

半乳糖-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*- β -D-galactoside-7-*O*- β -D-glucoside, 8)、芦丁 (rutin, 9)、咖啡酸 (caffeic acid, 10)、槲皮素-3-*O*- β -D-新橙皮糖苷 (quercetin-3-*O*- β -D-neospheroside, 11)。其中化合物 3~11 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker—600 型核磁共振仪 (溶剂 DMSO-*d*₆, 瑞士 Bruker 公司), Sephadex LH-20 (瑞士 Pharmacia 公司), 柱色谱硅胶 (75~150 μ m、50~75 μ m, 青岛海洋化工厂), 薄层色谱硅胶 (HF₂₅₄, 青岛海洋化工厂)。其他试剂均为分析纯。实验材料采自辽宁省朝阳市凌源县, 经辽宁中医药大学药用植物教研室王冰教授鉴定为齿叶白鹃梅 *Exochorda serratifolia* S. Moore 的叶。

2 提取与分离

齿叶白鹃梅干燥叶 2.5 kg, 以 70%乙醇回流提取 2 次, 每次 1.5 h, 滤过, 合并提取液, 减压回收乙醇后得到浸膏, 分别用等体积的醋酸乙酯、正丁醇分别萃取 3 次, 回收溶剂得醋酸乙酯部分 54 g、

收稿日期: 2011-08-14

*通讯作者 才 谦 (1972—), 女, 副教授, 博士, 主要从事中药化学及天然药物化学成分研究。

Tel: (0411)87586318 E-mail: caiqianmail@sina.com

正丁醇部分 144 g。其中对正丁醇萃取物进行硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱 (100:1→1:1), 每个流分收集 500 mL, 薄层检查合并相同组分, 共得到 6 个部分。Fr. 1 中析出白色粉末, 重结晶得化合物 **2**; Fr. 3 中析出大量白色粉末, 经重结晶得化合物 **1**; Fr. 3 析出粉末后的母液经反复硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱 (100:1→1:1), 再经 Sephadex LH-20 柱色谱, 得到化合物 **3**; Fr. 5 经反复硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱 (100:1→1:1), 再经 Sephadex LH-20 柱色谱, 得到化合物 **4~6**; Fr. 6 经反复硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱 (5:1→1:1), 并经甲醇重结晶得化合物 **7** 和 **8**; 另对醋酸乙酯萃取物进行硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 经薄层检查合并相同组分, 得到 18 个组分, Fr. 6、Fr. 17 和 Fr. 18 分别经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱和制备 HPLC 纯化得到化合物 **9~11**。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, 与胡萝卜苷对照品 TLC 对照, Rf 值一致, 与胡萝卜苷对照品混合后 TLC 展开 (氯仿-甲醇 10:1), 5% 硫酸-乙醇显色后呈单一斑点, 故鉴定化合物 **1** 为胡萝卜苷。

化合物 **2**: 白色粉末, 与熊果酸对照品 TLC 对照, Rf 值一致, 5% 硫酸-乙醇显色后显紫色斑点, 采用 HPLC 法与熊果酸对照品混合进样, 二者保留时间一致, 为一单峰, 故鉴定化合物 **2** 为熊果酸。

化合物 **3**: 白色针晶 (甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.71 (2H, s, H-3, 5), 6.46 (1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-7), 6.34 (1H, dt, *J* = 16.2, 2.0 Hz, H-8), 4.09 (2H, m, H-9), 4.88 (1H, d, *J* = 5.4 Hz, H-1'), 3.76 (6H, s, 2, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 133.9 (C-1), 152.8 (C-2, 6), 104.5 (C-3, 5), 132.7 (C-4), 128.5 (C-7), 130.3 (C-8), 61.5 (C-9), 102.6 (C-1'), 74.3 (C-2'), 77.3 (C-3'), 70.0 (C-4'), 76.6 (C-5'), 61.0 (C-6'), 56.4 (2, 6-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为紫丁香苷。

化合物 **4**: 黄色粉末 (甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 6.96 (1H, s, H-3), 6.52 (1H, d, *J* = 2.6 Hz, H-6), 6.89 (1H, d, *J* = 2.6 Hz, H-8), 8.18 (2H, dd, *J* = 1.8, 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.99 (2H, dd, *J* = 1.8, 9.0 Hz, H-2', 6'), 5.33 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.2 (C-2), 103.3 (C-3), 182.0 (C-4), 162.0 (C-5), 99.8

(C-6), 163.2 (C-7), 94.9 (C-8), 157.2 (C-9), 105.5 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.9 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 161.5 (C-4'), 99.7 (C-1''), 73.3 (C-2''), 76.6 (C-3''), 69.5 (C-4''), 77.4 (C-5''), 60.8 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 黄色粉末 (甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.70 (1H, s, 5-OH), 10.88 (1H, s, 7-OH), 9.75 (1H, s, 4'-OH), 9.27 (1H, s, 3'-OH), 7.67 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 6.98 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-5'), 7.58 (1H, dd, *J* = 1.8, 7.2 Hz, H-6'), 6.26 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6), 6.40 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 5.52 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.4 (C-2), 133.4 (C-3), 177.5 (C-4), 161.4 (C-5), 99.1 (C-6), 164.5 (C-7), 93.9 (C-8), 156.7 (C-9), 104.3 (C-10), 121.9 (C-1'), 116.3 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.9 (C-4'), 115.5 (C-5'), 121.6 (C-6'), 101.2 (C-1''), 74.3 (C-2''), 76.8 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.6 (C-5''), 61.0 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **6**: 黄色粉末 (甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.94 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.86 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 7.01 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 8.01 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 13.04 (1H, s, 5-OH), 10.47 (1H, s, 4'-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.4 (C-2), 103.3 (C-3), 182.1 (C-4), 157.1 (C-5), 99.4 (C-6), 162.6 (C-7), 94.6 (C-8), 161.5 (C-9), 105.5 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.7 (C-2'), 116.1 (C-3'), 161.2 (C-4'), 116.1 (C-5'), 128.7 (C-6'), 97.9 (C-1''), 77.1 (C-2''), 76.3 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.3 (C-5''), 60.6 (C-6''), 100.5 (C-1'''), 70.5 (C-2'''), 70.6 (C-3'''), 71.9 (C-4'''), 68.4 (C-5'''), 18.2 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为芹菜素-7-*O*- β -D-新橙皮糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末 (甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.80 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.44 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.82 (1H, s, H-3), 7.47 (2H, m, H-2', 5'), δ : 6.98 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 13.06 (1H, s, 5-OH), 5.31 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 5.20 (1H, s, H-1'''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.6 (C-2), 103.3 (C-3), 182.0 (C-4), 162.6 (C-5), 99.4 (C-6), 161.2 (C-7), 94.5 (C-8), 157.1 (C-9), 105.5 (C-10), 121.4 (C-1'), 113.6 (C-2'), 145.9 (C-3'), 150.1

(C-4'), 116.1 (C-5'), 119.2 (C-6'), 97.8 (C-1''), 77.1 (C-2''), 76.4 (C-3''), 70.6 (C-4''), 77.3 (C-5''), 60.5 (C-6''), 100.6 (C-1'''), 69.7 (C-2'''), 70.5 (C-3'''), 71.9 (C-4'''), 68.4 (C-5'''), 18.1 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为木犀草素-7-*O*-β-*D*-新橙皮糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.44 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), δ: 6.76 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.86 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 7.60 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.58 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 5.08 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'''), 5.48 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 12.65 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 156.9 (C-2), 133.6 (C-3), 177.7 (C-4), 160.9 (C-5), 99.4 (C-6), 162.9 (C-7), 94.4 (C-8), 156.0 (C-9), 105.7 (C-10), 121.7 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.9 (C-3'), 148.7 (C-4'), 116.5 (C-5'), 121.1 (C-6'), 100.8 (C-1''), 74.1 (C-2''), 76.6 (C-3''), 69.6 (C-4''), 77.2 (C-5''), 60.7 (C-6''), 99.8 (C-1'''), 73.2 (C-2'''), 76.5 (C-3'''), 70.0 (C-4'''), 77.7 (C-5'''), 61.0 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 槲皮素-3-*O*-β-*D*-半乳糖-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇)。TLC 喷 AlCl₃ 乙醇液, 紫外 (365 nm) 灯下显黄色荧光, 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, TLC 与芦丁对照品 R_f 值及斑点颜色均一致, 故鉴定该化合物 **9** 为芦丁。

化合物 **10**: 淡黄色无定形粉末, 溴甲酚蓝显色呈阳性, FeCl₃ 显绿色, 与咖啡酸对照品共薄层, R_f 值及斑点颜色均一致, 故鉴定化合物 **10** 为咖啡酸。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.19 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.41 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.84 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 7.52 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.60 (1H, dd, *J* =

8.4, 2.0 Hz, H-6'), 5.07 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-1'''), 5.63 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 156.2 (C-2), 132.9 (C-3), 177.4 (C-4), 161.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.2 (C-7), 93.6 (C-8), 156.3 (C-9), 103.9 (C-10), 121.8 (C-1'), 115.9 (C-2'), 144.9 (C-3'), 148.5 (C-4'), 116.1 (C-5'), 121.2 (C-6'), 98.4 (C-1''), 77.4 (C-2''), 77.6 (C-3''), 70.3 (C-4''), 77.4 (C-5''), 61.0 (C-6''), 100.6 (C-1'''), 70.6 (C-2'''), 70.7 (C-3'''), 71.9 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 17.3 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **11** 为槲皮素-3-*O*-β-*D*-新橙皮糖苷。

参考文献

- [1] 傅沛云. 东北植物检索表 [M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 1995.
- [2] 中国药材公司. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [3] 才谦, 王聪, 刘玉强. 齿叶白鹃梅叶中黄酮类化学成分的分与结构鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2011, 28(3): 423-435.
- [4] 邹忠杰, 杨峻山. 泥胡菜化学成分研究 [J]. 广东药学院学报, 2007, 16(5): 465-467.
- [5] 顾瑶华, 秦民坚. 毫菊的化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(12): 1784-1786.
- [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] 谭兴起, 郭良君, 陈海生, 等. 络石藤中黄酮类化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 23(5): 492-493.
- [8] 田冶, 汤海峰, 王晓娟, 等. 假麦包叶抗菌活性成分的研究 (2) [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(11): 1377-1379.
- [9] Wang Q, Xu D R, Shi X T, et al. Flavones from *Potentilla discolor* Bunge [J]. *Chin J Nat Med*, 2009, 7(5): 361-364.
- [10] da Silva B P, Bernardo R R, Parente J P. Flavonol glycosides from *Costus spicatus* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 7(53): 87-92.