

朝天委陵菜化学成分研究

郑光海, 朴惠顺*

延边大学药学院, 吉林 延吉 133002

摘要: 目的 研究朝天委陵菜 *Potentilla supina* 的化学成分。方法 采用硅胶和 Sephadex LH-20 进行色谱柱分离, 根据理化性质和波谱数据鉴定其结构。结果 从回流法和冷浸法提取得到的乙醇提取物的石油醚、醋酸乙酯萃取部位中分离得到 11 个单体化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (1)、齐墩果酸 (2)、野鸦椿酸 (3)、乌苏酸 (4)、委陵菜酸 (5)、2 α , 3 α , 19 α , 23-四羟基-12-烯-28-乌苏酸 (6)、胡萝卜苷 (7)、七叶内酯 (8)、芹菜素 (9)、野蔷薇苷 (10)、紫云英苷 (11)。结论 化合物 1~11 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 朝天委陵菜; 野鸦椿酸; 2 α , 3 α , 19 α , 23-四羟基-12-烯-28-乌苏酸; 七叶内酯; 紫云英苷

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2012)07-1285-04

Study on chemical constituents from *Potentilla supina*

ZHENG Guang-hai, PIAO Hui-shun

College of Pharmacy, Yanbian University, Yanji 133002, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Potentilla supina*. **Methods** Silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography was applied for the constituents isolation and their structures were identified by means of spectroscopic and chemical data. **Results** Eleven compounds were isolated from petroleum ether and ethyl acetate fractions of the EtOH extract with reflux and maceration methods. Their structures were identified as β -sitosterol (1), oleanic acid (2), euscaphic acid (3), ursolic acid (4), tormentic acid (5), 2 α , 3 α , 19 α , 23-tetrahydroxy-urs-12-en-28-oic acid (6), daucosterol (7), aesculetin (8), apigenin (9), rosamultin (10), and astragalin (11). **Conclusion** All the compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Potentilla supina* Linn.; euscaphic acid; 2 α , 3 α , 19 α , 23-tetrahydroxy-urs-12-en-28-oic acid; aesculetin; astragalin

朝天委陵菜 *Potentilla supina* Linn. 为蔷薇科 (Rosaceae) 委陵菜属 *Potentilla* Linn. 植物, 别名伏委陵菜、仰卧委陵菜、铺地委陵菜、鸡毛菜。为一年生或两年生草本植物。生于田边、荒地、河岸沙地, 草甸、山坡湿地, 海拔 100~2 000 m 处。分布于我国吉林、辽宁、安徽、甘肃、广东等地, 广布于北半球温带及部分亚热带地区^[1]。药用全草, 功能主治吐血、尿血、血痢、便血、须发早白、牙齿不固等^[2]。在我国民间常作为食用野菜利用^[3], 是药食同源植物。目前, 尚未见朝天委陵菜化学成分的相关报道。本实验系统研究了朝天委陵菜乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位和石油醚萃取部位的化学成分, 分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 1)、齐墩果酸 (oleanic acid, 2)、野鸦椿酸 (euscaphic acid, 3)、乌苏酸 (ursolic acid,

4)、委陵菜酸 (tormentic acid, 5)、2 α , 3 α , 19 α , 23-四羟基-12-烯-28-乌苏酸 (2 α , 3 α , 19 α , 23-tetrahydroxy-urs-12-en-28-oic acid, 6)、胡萝卜苷 (daucosterol, 7)、七叶内酯 (aesculetin, 8)、芹菜素 (apigenin, 9)、野蔷薇苷 (rosamultin, 10)、紫云英苷 (astragalin, 11)。化合物 1~11 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

旋转式蒸发仪 RE—52 (上海青浦沪西仪器厂); X—5 型精密显微熔点测定仪 (北京市科仪电光仪器厂); 电子天平 MP200B (上海精密科学仪器有限公司); Bruker 核磁共振仪 AV—300 (瑞士 Bruker); 薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄、柱色谱用硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋化工有限公司产品。Sephadex LH-20 (GE Healthcare); 95% 食用乙醇 (边城酒业有限公司); 其他试剂均为分析纯。

收稿日期: 2011-11-02

作者简介: 郑光海 (1986—), 男, 药物化学硕士研究生。E-mail: zgh-7@163.com

*通讯作者 朴惠顺 Tel: (0433)2435062 E-mail: hshpiao@126.com

朝天委陵菜采集于吉林延吉民主村,由延边大学药学院生药学教研室吕惠子副教授鉴定为委陵菜属植物朝天委陵菜 *Potentilla supina* Linn. 全草。

2 提取与分离

取朝天委陵菜干燥全草 4.9 kg,切成小段,用 95%乙醇浸泡过夜,热回流提取 3 次,时间分别为 3、2、1 h;提取液趁热滤过,合并滤液,减压回收乙醇,得到乙醇提取物 (1 036.2 g);乙醇提取物中加入适量蒸馏水成混悬液,依次用石油醚、醋酸乙酯、饱和正丁醇萃取;各萃取液减压回收溶剂,分别得石油醚萃取物 114 g,醋酸乙酯萃取物 27 g,正丁醇萃取物 68 g。

取朝天委陵菜干燥全草 4.3 kg,用 90%乙醇冷浸提取 3 次,每次 15 d。滤液滤过减压回收乙醇并浓缩至 1 000 mL,再加 1 000 mL 蒸馏水,放置过夜;滤过沉淀,蒸除残留乙醇,依次用石油醚、醋酸乙酯、饱和正丁醇萃取;各萃取液减压回收溶剂,分别得石油醚萃取物 1 g,醋酸乙酯萃取物 23 g,正丁醇萃取物 56 g。

回流法得到的石油醚萃取物 25 g 经硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯 (100:0→1:1) 梯度洗脱得到化合物 **1** (90 mg) 和化合物 **2** (40 mg)。

分别取回流法、冷浸法得到的醋酸乙酯萃取物 25、23 g。回流法提取的浸膏经硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离,二氯甲烷-甲醇 (100:0→1:1) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同斑点的流分,共得到 7 个组分 Fr. 1~7。Fr. 3 经反复硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇 (45:1) 洗脱,得到化合物 **3** (38 mg); Fr. 4 经反复硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇 (40:1) 洗脱,再经甲醇重结晶,得到化合物 **4** (30 mg)、**5** (59 mg); Fr. 5 经反复硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇 (30:1、20:1) 洗脱,得到化合物 **6** (6 mg); Fr. 6 经反复硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇 (20:1) 洗脱,再经甲醇重结晶,得到化合物 **7** (2 mg); 冷浸提取组浸膏经硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离,二氯甲烷-甲醇 (100:0→1:1) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同斑点的流分,共得到 8 个组分 Fr. 1'~8'。Fr. 4' 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,甲醇洗脱,再经硅胶柱色谱,得组分 Fr. 4'-1 和 Fr. 4'-2, Fr. 4'-1 和 Fr. 4'-2 经甲醇重结晶,得化合物 **8** (1 mg) 和 **9** (1 mg); Fr. 7' 经反复硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇 (8:1) 洗脱,再经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,甲醇-水 (1:1) 洗脱,得组分 Fr. 7'-1 和 Fr. 7'-2, Fr. 7'-1 经硅胶

柱色谱,二氯甲烷-甲醇 (10:1) 洗脱,再经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,甲醇洗脱,得化合物 **10** (16 mg); Fr. 7'-2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,甲醇-水 (5:1) 洗脱,再经甲醇重结晶,得到化合物 **11** (25 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶 (甲醇), mp 155~156 °C, Libermann-Burchard 反应呈阳性,推测为甾醇类化合物。与 β -谷甾醇对照品混合熔点不下降, TLC 检测与 β -谷甾醇对照品 R_f 值相同,故鉴定化合物 **1** 为 β -谷甾醇。

化合物 **2**: 白色针晶 (甲醇), mp 308~310 °C。Libermann-Burchard 反应呈阳性,推测该化合物为三萜类或甾体类化合物。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 0.76, 0.78, 0.92, 0.93, 0.94, 1.00 (各 3H, s, -CH₃), 2.84 (1H, m, H-18), 3.25 (1H, m, H-3), 5.29 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 183.2 (C-28), 143.5 (C-13), 122.6 (C-12), 79.0 (C-3), 46.5 (C-17), 45.9 (C-19), 41.6 (C-14), 40.9 (C-18), 38.8 (C-4), 38.4 (C-1), 37.1 (C-10), 33.8 (C-21), 33.2 (C-29), 32.5 (C-15), 30.7 (C-20), 28.1 (C-23), 27.7 (C-22), 27.2 (C-2), 25.9 (C-27), 23.6 (C-30), 23.4 (C-16), 22.9 (C-11), 17.1 (C-26), 15.5 (C-24), 15.3 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[4],故鉴定化合物 **2** 为齐墩果酸。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇), mp 264~266 °C, Libermann-Burchard 反应呈阳性,推测该化合物为三萜类或甾体类化合物。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 0.79, 0.87, 0.93, 0.99, 1.20, 1.35 (各 3H, s, -CH₃), 2.50 (1H, s, H-18), 3.31 (1H, overlap, H-3), 3.93 (1H, m, H-2), 5.30 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 182.4 (C-28), 140.2 (C-13), 129.5 (C-12), 80.3 (C-3), 73.7 (C-19), 67.3 (C-2), 55.2 (C-18), 43.2 (C-20), 42.9 (C-14), 42.6 (C-1), 41.4 (C-4), 39.6 (C-10), 39.5 (C-8), 39.2 (C-22), 34.2 (C-7), 29.7 (C-15), 29.4 (C-23), 27.4 (C-11), 27.2 (C-27), 26.7 (C-16), 25.1 (C-6), 24.9 (C-30), 22.6 (C-24), 19.4 (C-21), 17.7 (C-25), 17.0 (C-29), 16.8 (C-26)。以上数据与文献报道基本一致^[5],故鉴定该化合物为野鸦椿酸。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇), mp 283~285 °C。Libermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 0.91 (3H, s, H-25), 0.99 (3H, s, H-24), 1.03 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-30), 1.04 (3H, s,

H-29), 1.06 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-25), 1.25 (3H, s, H-27), 1.27 (3H, s, H-23), 2.66 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-18), 3.48 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-3), 5.51 (1H, brs, H-12); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 180.3 (C-28), 139.5 (C-13), 126.2 (C-12), 78.6 (C-3), 56.3 (C-5), 54.2 (C-18), 48.6 (C-17), 48.5 (C-9), 39.6 (C-1), 39.8 (C-4), 19.2 (C-6), 43.1 (C-8), 43.0 (C-14), 39.4 (C-20), 37.6 (C-10), 37.5 (C-22), 34.0 (C-19), 33.7 (C-7), 31.2 (C-21), 29.2 (C-23), 29.2 (C-15), 28.5 (C-2), 25.4 (C-16), 24.3 (C-27), 24.1 (C-11), 21.8 (C-30), 18.1 (C-29), 17.9 (C-26), 17.0 (C-24), 16.3 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为乌苏酸。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇), mp 271~273 °C, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 推测该化合物为三萜类或甾体类化合物。 ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.70, 0.71, 0.85, 0.91, 0.93, 1.08, 1.29 (各 3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.37 (1H, s, H-18), 2.75 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-3), 3.43 (1H, m, H-2), 5.17 (1H, s, H-12), 11.81 (1H, s, $-\text{COOH}$); ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 178.9 (C-28), 138.6 (C-13), 126.7 (C-12), 82.3 (C-3), 71.6 (C-19), 67.1 (C-2), 54.8 (C-5), 53.1 (C-18), 46.9 (C-17), 46.8 (C-9), 46.7 (C-1), 41.3 (C-14), 41.1 (C-20), 37.6 (C-10), 37.2 (C-22), 32.6 (C-7), 28.8 (C-23), 28.0 (C-15), 26.3 (C-29), 25.9 (C-21), 25.1 (C-16), 23.9 (C-27), 23.2 (C-11), 18.1 (C-6), 17.1 (C-26), 16.6 (C-30), 16.2 (C-25), 16.2 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为委陵菜酸。

化合物 **6**: 白色粉末 (甲醇), mp 298~300 °C, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 推测该化合物为三萜类或甾体类化合物。 ^1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 0.78, 0.79, 0.92, 1.01, 1.19, 1.35 (各 3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.49 (1H, s, H-18), 3.38 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-23a), 3.53 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-23b), 3.60 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3), 3.87 (1H, m, H-2), 5.29 (1H, brs, H-12); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 182.4 (C-28), 140.2 (C-13), 129.4 (C-12), 78.9 (C-3), 73.7 (C-19), 71.5 (C-23), 67.4 (C-2), 55.2 (C-18), 44.3 (C-5), 43.2 (C-1), 42.9 (C-20), 42.7 (C-4), 42.3 (C-14), 41.3 (C-8), 39.3 (C-22), 39.2 (C-10), 33.8 (C-7), 29.7 (C-15), 27.4 (C-30), 27.2 (C-21), 26.7 (C-16), 25.1 (C-27), 24.9 (C-11), 19.3 (C-6), 17.7 (C-26), 17.7

(C-25), 17.4 (C-24), 16.8 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故确定化合物 **6** 为 2α , 3α , 19α , 23-四羟基-12-烯-28-乌苏酸。

化合物 **7**: 白色粉末 (甲醇), mp 281~282 °C, Libermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 推测该化合物为三萜类或甾体类化合物。 ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.65, 0.79, 0.81, 0.83, 0.91, 0.96 (各 3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.89 (1H, t, $J = 8.6$ Hz, H-3 α), 4.22 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 5.33 (1H, brs, H-6), 3.00~3.66 (6H, m, sugar-H); ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 140.5 (C-5), 121.3 (C-6), 100.8 (C-1'), 76.9 (C-3'), 76.7 (C-5'), 76.6 (C-3), 73.4 (C-2'), 70.0 (C-4'), 61.0 (C-6'), 56.2 (C-14), 55.5 (C-17), 49.6 (C-9), 45.2 (C-24), 41.9 (C-13), 38.3 (C-4), 36.9 (C-1), 36.3 (C-10), 35.5 (C-20), 33.4 (C-22), 29.3 (C-2), 28.7 (C-25), 27.9 (C-16), 25.4 (C-23), 23.9 (C-24.6), 22.6 (C-28), 20.6 (C-11), 19.8 (C-27), 19.2 (C-26), 19.0 (C-19), 18.7 (C-21), 11.8 (C-29), 11.7 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为胡萝卜苷。

化合物 **8**: 棕色针晶 (甲醇), mp 276~277 °C。 ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.19 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-9), 6.76 (1H, s, H-8), 7.00 (1H, s, H-5), 7.89 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 160.8 (C-2), 150.1 (C-7), 148.5 (C-9), 144.4 (C-4), 142.7 (C-6), 112.3 (C-5), 111.6 (C-3), 110.8 (C-10), 102.6 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为七叶内酯。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇), mp 340~342 °C, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 提示该化合物为黄酮、黄酮醇或二氢黄酮类化合物。 ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.22 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.52 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.81 (1H, s, H-3), 6.95 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 7.95 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'); ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 181.7 (C-4), 163.9 (C-2), 163.7 (C-7), 161.2 (C-8a), 161.0 (C-4'), 157.3 (C-5), 128.5 (C-2'), 121.5 (C-1'), 115.9 (C-10), 115.9 (C-3'), 103.7 (C-4a), 103.0 (C-3), 98.7 (C-6), 94.0 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为芹菜素。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇), mp 209~211 °C, Libermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。 ^1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 0.77, 0.80, 0.92,

1.00, 1.19, 1.32 (各 3H, s, -CH₃), 2.50 (1H, s, H-18), 2.90 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-3), 3.80 (1H, m, H-2), 5.29 (1H, brs, H-12), 5.32 (1H, s, H-1'), 3.30~3.69 (6H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 178.7 (C-28), 139.8 (C-13), 129.7 (C-12), 95.9 (C-1'), 84.7 (C-3), 78.7 (C-5'), 78.5 (C-3'), 74.0 (C-2'), 73.8 (C-19), 71.3 (C-4'), 69.7 (C-2), 62.6 (C-6'), 56.8 (C-5), 55.1 (C-18), 43.1 (C-14), 42.8 (C-20), 41.4 (C-8), 40.7 (C-10), 39.3 (C-4), 38.5 (C-22), 34.2 (C-7), 29.8 (C-15), 29.5 (C-23), 27.4 (C-21), 27.2 (C-29), 26.6 (C-16), 24.9 (C-27), 24.8 (C-11), 19.8 (C-6), 17.8 (C-25), 17.6 (C-24), 17.3 (C-26), 16.8 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为 2 α , 3 β , 19 α -三羟基-12-烯-28-乌苏酸-(28 $\rightarrow$ 1)- β -D-葡萄糖酯, 即野蔷薇苷。

化合物 **11**: 黄色粉末(甲醇), mp 176~179 °C, 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 提示该化合物为黄酮苷类化合物。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.04 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.45 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.47 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.08~3.57 (6H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.4 (C-4), 164.0 (C-7), 161.0 (C-5), 159.8 (C-4'), 156.4 (C-8a), 156.2 (C-2), 133.3 (C-3), 130.9 (C-2'), 130.9 (C-6'), 121.1 (C-1'), 115.1 (C-3'), 115.1 (C-5'), 104.0 (C-4a), 100.8 (C-1''), 98.6 (C-6), 93.7 (C-8), 77.5 (C-3''), 76.3 (C-5''), 74.1

(C-2''), 69.8 (C-4''), 60.7 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷, 即紫云英苷。

参考文献

- [1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [2] 江苏植物研究所. 江苏植物志 [M]. 南京: 江苏科技出版社, 1992.
- [3] 闵运江, 刘文中, 陈乃富. 皖西大别山区野菜资源及其开发利用 [J]. 中国林副特产, 2004(3): 44-48.
- [4] 罗禹, 田军, 吴凤鄂. 鸡脚身化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(6): 502-503.
- [5] 刘普, 段宏泉, 潘勤, 等. 委陵菜三萜成分研究. 中国中药杂志, 2006, 31(22): 1875.
- [6] Nam J Y, 刘向前, 张承烨, 等. 四川龙胆的三萜成分 [J]. 中草药, 2002, 33(10): 888-889.
- [7] 褚良, 王立波, 张哲, 等. 藏药藏麻的化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2008, 10(3): 10-12.
- [8] 王俊锋, 杨扬, 钟惠民, 等. 泰国大风子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2394-2397.
- [9] 张文霞, 包文芳. 文冠木化学成分的研究 [J]. 药学报, 2000, 35(2): 124-127.
- [10] 罗超, 陈重, 张文芳, 等. 蛇足石杉化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2407-2409.
- [11] 苗青, 包海燕, 朴淑娟, 等. 蛇莓乙酸乙酯萃取物的化学成分 [J]. 第二军医大学学报, 2008, 29(11): 1366-1370.
- [12] Pennaka H K, Mopuru V B R, Duvvuru G, et al. A new coumestan from *Tephrosia calophylla* [J]. Chem Pharm Bull, 2003, 51(2): 194-196.