

高山红景天化学成分研究

倪付勇^{1,2}, 陈 重¹, 许琼明¹, 杨世林^{1*}, 陈道峰^{1,2*}

1. 苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123

2. 复旦大学药学院, 上海 201203

摘要: **目的** 研究高山红景天 *Rhodiola sachalinensis* 干燥根及根茎的化学成分。**方法** 利用反复硅胶柱色谱、中压柱色谱及半制备液相色谱等方法分离纯化; 通过核磁共振谱、质谱等光谱数据鉴定化合物结构。**结果** 分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为没食子酸 (1)、对羟基苯甲酸 (2)、红景天苷 (3)、苯甲醇-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (4)、苯乙醇-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (5)、苯丙烯醇-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (6)、(2*E*, 4*R*)-4, 7-二羟基-3, 7-二甲基-2-烯基- β -D-吡喃葡萄糖苷 (高山红景天醇, 7)、槲皮素 (8)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (9)、山柰酚 (10)、山柰酚-7-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (11)、山柰酚-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (12)、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (13)、山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-7-*O*- α -L-鼠李糖苷 (14)、小麦黄素 (15)、3, 5, 7, 5'-四羟基-4'-甲氧基黄酮 (怪柳亭, 16)、草质素-7-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (17)、草质素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-7-*O*- α -L-鼠李糖苷 (18)。**结论** 化合物 9、12、16 为首次从红景天属植物中分离得到, 化合物 2、7、8、14、18 为首次从本植物中分离得到。

关键词: 高山红景天; 槲皮素; 槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷; 山柰酚-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷; 3, 5, 7, 5'-四羟基-4'-甲氧基黄酮
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)07- 0798 - 05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.07.004

Chemical constituents from *Rhodiola sachalinensis*

NI Fu-yong^{1,2}, CHEN Zhong¹, XU Qiong-ming¹, YANG Shi-lin¹, CHEN Dao-feng^{1,2}

1. College of Pharmaceutical Sciences, Soochow University, Suzhou 215123, China

2. School of Pharmacy, Fudan University, Shanghai 201203, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the roots and rhizomes of *Rhodiola sachalinensis*. **Methods** The chemical constituents were isolated by repeated silica gel chromatography, medium pressure column chromatography, and semi-preparative liquid chromatography, and their structures were elucidated by chemical properties and spectroscopic analyses. **Results** Eighteen compounds were isolated and identified to be gallic acid (1), *p*-hydroxybenzoic acid (2), salidroside (3), benzyl-*O*- β -D-glucopyranoside (4), phenylethyl-8-*O*- β -D-glucopyranoside (5), cinnamyl- β -D-glucopyranoside (6), sachalinol (7), quercetin (8), quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside (9), kaempferol (10), kaempferol-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (11), kaempferol-7-*O*- β -D-glucopyranoside (12), kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnoside (13), kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside-7-*O*- α -L-rhamnoside (14), tricetin (15), tamarixetin (16), herbacetin-7-*O*- α -L-rhamnoside (17), and herbacetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside-7-*O*- α -L-rhamnoside (18). **Conclusion** Compounds 9, 12, and 16 are obtained from the plants in *Rhodiola* L. for the first time. Compounds 2, 7, 8, 14, and 18 are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Rhodiola sachalinensis* A. Bor.; quercetin; quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside; kaempferol-7-*O*- β -D-glucopyranoside; tamarixetin

高山红景天 *Rhodiola sachalinensis* A. Bor. 为景天科 (Crassulaceae) 红景天属 *Rhodiola* L. 多年生草本植物, 为珍稀药用植物之一, 在《本草纲目》中注明同属植物红景天 *R. rosea* L. 为“本草上品”, 具有抗缺氧、抗疲劳、抗辐射、抗衰老、调节神经系

统等功效^[1]。红景天属植物化学成分主要有黄酮苷类、香豆素类、挥发油等^[2]。本实验从高山红景天干燥根及根茎中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为没食子酸 (gallic acid, 1)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, 2)、红景天苷 (salidroside,

收稿日期: 2013-01-30

作者简介: 倪付勇, 男, 硕士研究生, 研究方向为天然药物活性成分研究。

*通信作者 杨世林, 男, 教授, 博士生导师。Tel: (021)69561421 E-mail: yangshilin@suda.edu.cn
陈道峰, 男, 教授, 博士生导师。Tel: (021)51980135 E-mail: dfchen@shmu.edu.cn

3)、苯甲醇-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (benzyl-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 4)、苯乙醇-8-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (phenylethyl-8-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 5)、苯丙烯醇-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (cinnamyl-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 6)、(2*E*, 4*R*)-4, 7-二羟基-3, 7-二甲基-2-烯基- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (sachalinol, 7)、槲皮素 (quercetin, 8)、槲皮素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 9)、山柰酚 (kaempferol, 10)、山柰酚-7-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖苷 (kaempferol-7-*O*- α -*L*-rhamnopyranoside, 11)、山柰酚-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 12)、山柰酚-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷 (kaempferol-3-*O*- α -*L*-rhamnoside, 13)、山柰酚-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖-7-*O*- α -*L*-鼠李糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside-7-*O*- α -*L*-rhamnoside, 14)、小麦黄素 (tricin, 15)、3, 5, 7, 5'-四羟基-4'-甲氧基黄酮 (tamarixetin, 16)、草质素-7-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖苷 (herbacetin-7-*O*- α -*L*-rhamnoside, 17)、草质素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖-7-*O*- α -*L*-鼠李糖苷 (herbacetin-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside-7-*O*- α -*L*-rhamnoside, 18)。其中化合物 9、12、16 为首次从红景天属植物中分离得到, 化合物 2、7、8、14、18 为首次从本植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker 400 核磁共振仪 (德国布鲁克公司); 半制备高效液相色谱仪 (LC—20AT, SPD—20A, 日本岛津公司); TOF-MS (英国 Micromass 公司); XT5 显微熔点测定仪 (北京科仪电光仪器厂); Autopol IV 型旋光仪 (美国鲁道夫公司); ODS (粒径 50 μ m, 孔径 12 nm, 北京绿百草科技发展有限公司); 大孔吸附树脂 (AB-8, 安徽辽源新材料有限公司); C₁₈ 半制备色谱柱 (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m, 美国 kromsil 公司); Sephadex LH-20 凝胶 (美国 GE 公司); 化学试剂 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 薄层色谱硅胶板 (HSGF254, 烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂出品); 各种柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。

高山红景天于 2011 年 9 月购于吉林省白山市, 由复旦大学药学院陈道峰教授鉴定为 *Rhodiola sachalinensis* A. Bor. 的干燥根及根茎。

2 提取与分离

将高山红景天干燥根及根茎 10 kg, 加 95%乙醇提取 2 次, 第 1 次 3 h, 第 2 次 2 h, 合并煎液,

滤过, 浓缩, 得干燥浸膏 1.6 kg。浸膏分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇多次萃取, 各部分萃取液经减压浓缩, 得石油醚部位 62 g, 醋酸乙酯部位 65 g, 正丁醇部位 276 g。醋酸乙酯部位经过反复硅胶柱色谱, 用石油醚-醋酸乙酯和氯仿-甲醇梯度洗脱并结合 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱得到化合物 1 (3.2 g)、2 (34.5 mg)、4 (34.6 mg)、5 (28.4 mg)、6 (31.5 mg)、7 (28.4 mg)、8 (23.2 mg)、9 (34.2 mg)、10 (1.2 g)、11 (43.2 mg)、12 (24.2 mg)、13 (38.6 mg)、15 (48.2 mg)、16 (36.5 mg)、17 (34 mg); 正丁醇部位经过 AB-8 大孔树脂, 中压 ODS 柱色谱并结合半制备液相分离得到化合物 3 (1.2 g)、14 (1.6 g)、18 (56.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色透明针晶 (甲醇), mp 235~237 $^{\circ}$ C, ESI-MS m/z : 169.0 $[M-H]^{-}$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.07 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 170.4 (-COOH), 146.4 (C-3, 5), 139.6 (C-4), 122.2 (C-1), 110.5 (C-2, 6)。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 1 为没食子酸。

化合物 2: 白色针晶 (醋酸乙酯), mp 213~215 $^{\circ}$ C。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.89 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 170.2 (-COOH), 122.8 (C-1), 133.1 (C-2, 6), 116.1 (C-3, 5), 163.4 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 2 为对羟基苯甲酸。

化合物 3: 无色针晶 (乙醇), mp 158~159 $^{\circ}$ C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.04 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2, 6), 6.66 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3, 5), 4.16 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 2.90~3.93 (8H, m, H-8, 2'~6'), 2.73 (2H, d, J = 7.6 Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 129.1 (C-1), 130.5 (C-2, 6), 115.6 (C-3, 5), 155.9 (C-4), 35.1 (C-7), 70.4 (C-8), Glc: 103.2 (C-1'), 73.9 (C-2'), 77.1 (C-3'), 70.5 (C-4'), 77.2 (C-5'), 61.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 3 为红景天苷。

化合物 4: 无色针晶 (甲醇), mp 123~124 $^{\circ}$ C。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.40 (2H, d, J = 7.3 Hz, H-2, 6), 7.30 (2H, d, J = 7.3 Hz, H-3, 5), 7.27 (H, t, J = 7.1 Hz, H-4), 4.65~4.65 (2H, m, H-7), 4.35 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 3.23~3.89 (6H, m, H-2'~6'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 139.1 (C-1),

129.2 (C-2, 6), 129.3 (C-3, 5), 128.7 (C-4), 71.7 (C-7), Glc: 103.3 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为苯甲醇-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 307.2 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.24~7.29 (4H, m, H-2, 3, 5, 6), 7.18 (1H, m, H-4), 4.18 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.63 (2H, m, H-8), 2.85 (2H, m, H-7), 3.22~3.98 (6H, m, H-2'~6'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 139.2 (C-1), 128.7 (C-2, 6), 129.4 (C-3, 5), 126.5 (C-4), 36.1 (C-7), 70.0 (C-8), Glc: 103.3 (C-1'), 77.4 (C-3'), 77.2 (C-5'), 73.9 (C-2'), 70.6 (C-4'), 61.6 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为苯乙醇-8-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 无色油状物 (甲醇), mp 114~116 °C, FAB-MS m/z : 297.0 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.42~7.45 (2H, m, H-2, 6), 7.32~7.36 (2H, m, H-3, 5), 7.23~7.27 (1H, m, H-4), 6.67 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-7), 6.34~6.40 (1H, m, H-8), 4.19~4.24 (2H, m, H-9), 4.36 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.00~3.70 (6H, m, H-2'~6'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 137.0 (C-1), 126.8 (C-2, 6), 129.1 (C-3, 5), 128.1 (C-4), 131.7 (C-7), 126.8 (C-8), 69.0 (C-9), Glc: 102.6 (C-1'), 77.4 (C-5'), 77.4 (C-3'), 73.6 (C-2'), 70.6 (C-4'), 61.6 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为苯丙烯醇-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 无色油状物 (甲醇), FAB-MS m/z : 373 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.54 (1H, m, H-2), 4.26~4.32 (2H, m, H-1), 4.30 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.94 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-4), 3.86~3.18 (6H, m, H-2'~6'), 3.90 (1H, t, $J = 6.7$ Hz, H-4), 1.63 (2H, m, H-5), 1.67 (3H, s, H-10), 1.51 (2H, m, H-6), 1.17 (3H, s, H-8), 1.16 (3H, s, H-9); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 140.1 (C-3), 121.0 (C-2), 102.1 (C-1'), 82.5 (C-4), 78.9 (C-3'), 77.4 (C-5'), 77.2 (C-2'), 73.8 (C-4'), 70.6 (C-7), 64.6 (C-1), 61.6 (C-6'), 38.6 (C-6), 31.3 (C-5), 29.1 (C-8), 28.4 (C-9), 12.5 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为 (2*E*, 4*R*)-4, 7-二羟基-3, 7-二甲基-2-烯基-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 310~312 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.68 (1H, d, $J =$

2.5 Hz, H-2'), 7.55 (1H, dd, $J = 8.5, 2.6$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.19 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.8 (C-4), 163.8 (C-7), 160.7 (C-9), 156.1 (C-5), 147.7 (C-4'), 146.8 (C-2), 145.0 (C-3'), 135.7 (C-3), 121.9 (C-1'), 119.9 (C-6'), 115.6 (C-5'), 115.0 (C-2'), 103.0 (C-10), 98.1 (C-8), 93.3 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为槲皮素。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇), mp 159~160 °C, EI-MS m/z : 463.0 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.62 (1H, s, 5-OH), 7.57 (1H, dd, $J = 8.2$ Hz, 2.4 Hz, H-6'), 7.54 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 6.85 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.32 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8), 6.12 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6), 5.43 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Glc-H-1''), 3.08~3.09 (5H, m, Rha-H-2''~6''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.4 (C-4), 166.1 (C-7), 161.4 (C-5), 156.7 (C-9), 156.3 (C-2), 149.1 (C-4'), 145.1 (C-3'), 133.4 (C-3), 121.8 (C-1'), 121.2 (C-6'), 116.0 (C-5'), 115.2 (C-2'), 103.8 (C-10), 99.4 (C-6), 94.0 (C-8); Glc: 101.3 (C-1''), 77.6 (C-3''), 76.9 (C-5''), 74.6 (C-2''), 70.0 (C-4''), 61.1 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 黄色针晶 (甲醇), mp 276~278 °C, EI-MS m/z : 286.0 $[M]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 10.10 (1H, s, 3-OH), 9.39 (1H, s, 4'-OH), 8.05 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.8 (C-2), 135.6 (C-3), 175.9 (C-4), 156.2 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.5 (C-8), 160.7 (C-9), 103.0 (C-10), 121.6 (C-1'), 129.5 (C-2'), 115.4 (C-3'), 159.2 (C-4'), 115.4 (C-5'), 129.5 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为山柰酚。

化合物 **11**: 黄色针晶 (甲醇), mp 237~239 °C, ESI-MS m/z : 433.0 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 8.13 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.76 (1H, s, H-8), 6.44 (1H, s, H-6), 5.56 (1H, s, Rha-H-1''), 3.42~4.02 (4H, m, Rha-H-2''~5''), 1.26 (3H, d, $J = 7.6$ Hz, Rha-H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 177.5 (C-4),

163.3 (C-5), 162.3 (C-7), 160.8 (C-4'), 157.8 (C-9), 148.8 (C-2), 137.6 (C-3), 130.9 (C-2', 6'), 123.9 (C-1'), 116.4 (C-3', 5'), 106.2 (C-10), 99.8 (C-6), 95.3 (C-8); Rha: 100.0 (C-1''), 73.7 (C-4''), 72.1 (C-3''), 71.8 (C-2''), 71.3 (C-5''), 18.1 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为山柰酚-7-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **12**: 黄色针晶(甲醇), mp 267~268 °C, 盐酸镁粉反应显阳性, Molish 反应为阳性, 推测为黄酮类化合物。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 10.20 (1H, s, 4'-OH), 9.56 (1H, s, 3-OH), 8.09 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.81 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.43 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); Glc: 5.43 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 5.15~3.12 (6H, m, H-2'~6'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.6 (C-4), 163.2 (C-7), 160.8 (C-5), 159.9 (C-4'), 156.2 (C-9), 148.0 (C-2), 136.5 (C-3), 130.1 (C-2', 6'), 122.0 (C-1'), 115.9 (C-3', 5'), 105.2 (C-10), 99.2 (C-6), 94.8 (C-8); Glc: 100.3 (C-1''), 77.6 (C-3''), 76.9 (C-5''), 73.6 (C-2''), 70.0 (C-4''), 61.1 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为山柰酚-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **13**: 黄色粉末(甲醇), mp 210~212 °C, 盐酸镁粉反应显阳性, 三氯化铝反应呈黄绿色荧光, 推测为黄酮类化合物。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 7.78 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, *J* = 2.0 Hz), 6.20 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8); Rha: 5.38 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-1''), 3.42~4.02 (4H, m, H-2''~5''), 1.20 (3H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 179.6 (C-4), 166.1 (C-7), 163.2 (C-5), 161.6 (C-4'), 159.3 (C-2), 158.6 (C-9), 136.2 (C-3), 131.9 (C-2', 6'), 122.7 (C-1'), 116.6 (C-3', 5'), 105.9 (C-10), 99.9 (C-6), 94.8 (C-8); Rha: 103.5 (C-1''), 73.8 (C-4''), 73.2 (C-2''), 72.1 (C-3''), 71.9 (C-5''), 17.7 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **14**: 黄色粉末(乙醇), mp 250~253 °C, EMS-MS *m/z*: 617.1 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 10.24 (1H, s, 4'-OH), 8.08 (2H, d, *J* = 8.9 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, *J* = 8.9 Hz, H-3', 5'), 6.83 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.45 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.56 (1H, d, *J* = 1.2 Hz,

Rha-H-1'''), 1.22 (3H, d, *J* = 8.0 Hz, Rha-H-6'''), 5.47 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, Glc-H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.6 (C-4), 161.6 (C-7), 160.9 (C-9), 160.3 (C-4'), 156.8 (C-5), 155.9 (C-2), 133.5 (C-3), 131.0 (C-2', 6'), 120.6 (C-1'), 115.2 (C-3', 5'), 94.5 (C-8); Glc: 100.8 (C-1''), 77.6 (C-5''), 76.4 (C-3''), 74.2 (C-2''), 69.9 (C-4''), 60.8 (C-6''); Rha: 99.4 (C-1'''), 71.6 (C-4'''), 70.3 (C-3'''), 70.0 (C-2'''), 69.8 (C-5'''), 17.9 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-7-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **15**: 淡黄色针晶(甲醇), mp 289~291 °C, ESI-MS *m/z*: 353.0 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.9 (1H, s, 5-OH), 7.33 (2H, s, H-2', 6'), 6.98 (1H, s, H-3), 6.56 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 3.89 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.9 (C-4), 164.1 (C-7), 163.6 (C-2), 161.4 (C-9), 157.3 (C-5), 148.2 (C-3', 5'), 139.8 (C-4'), 120.4 (C-1'), 104.3 (C-2', 6'), 103.7 (C-10), 103.6 (C-3), 98.8 (C-6), 94.2 (C-8), 56.3 (2-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为小麦黄素。

化合物 **16**: 黄色粉末(甲醇), ESI-MS *m/z*: 317.0 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.45 (1H, s, 5'-OH), 7.81 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.75 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 7.12 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-5'), 6.50 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.25 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 3.92 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 175.2 (C-4), 164.2 (C-7), 156.2 (C-9), 160.7 (C-5), 149.2 (C-4'), 145.9 (C-2), 146.2 (C-3'), 136.2 (C-3), 123.5 (C-10), 119.5 (C-6'), 114.4 (C-5'), 111.3 (C-2'), 102.8 (C-1'), 98.0 (C-6), 93.1 (C-8), 55.6 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为 3, 5, 7, 5'-四羟基-4'-甲氧基黄酮。

化合物 **17**: 绿色粉末(甲醇), FAB-MS *m/z*: 449.0 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.90 (1H, s, 5-OH), 8.16 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2', 6'), 6.97 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3', 5'), 6.61 (1H, s, H-6), 5.50 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, Rha-H-1''), 3.50~3.96 (4H, m, Rha-H-2''~5''), 1.13 (3H, d, *J* = 6.3 Hz, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.4 (C-4), 159.3 (C-4'), 151.6 (C-5), 150.1 (C-7), 147.4 (C-2), 144.5

(C-9), 135.8 (C-3), 129.8 (C-2', 6'), 127.1 (C-8), 121.8 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 104.5 (C-10), 98.3 (C-6); Rha: 99.4 (C-1''), 71.7 (C-4''), 70.0 (C-3''), 69.9 (C-2'', 5''), 17.9 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **17** 为草质素-7-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **18**: 黄色颗粒 (甲醇), 盐酸镁粉反应显阳性, Molish 反应呈阳性, 推测为黄酮类化合物。ESI-MS m/z : 609.0 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.03 (1H, s, 5-OH), 8.14 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3', 5'), 6.61 (1H, s, H-6), 5.50 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, Rha-H-1'''), 5.46 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, Glc-H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.4 (C-4), 160.6 (C-4'), 157.2 (C-2), 152.5 (C-5), 150.3 (C-7), 144.9 (C-9), 133.7 (C-3), 131.6 (C-2', 6'), 127.7 (C-8), 121.5 (C-1'), 115.6 (C-3', 5'), 106.1 (C-10), 99.4 (C-6), Glc: 101.3 (C-1''), 77.2 (C-5''), 76.7 (C-3''), 74.5 (C-2''), 61.3 (C-6''); Rha: 99.3 (C-1'''), 72.2 (C-4'''), 70.5 (C-2'''), 70.4 (C-5'''), 18.3 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **18** 为草质素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-7-*O*- α -L-鼠李糖苷。

参考文献

- [1] 崔艳梅, 娄安如, 赵长琦. 红景天属植物化学成分及药理作用研究进展 [J]. 北京师范大学学报, 2008, 44(3): 328-331.
- [2] 张晓丹, 余自云, 张 茹. 红景天属植物的化学成分研究进展 [J]. 航空航天医药, 2006, 17(1): 61-62.
- [3] 董 礼, 李 磊, 廖志华, 等. 柴胡红景天化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2007, 27(12): 2564-2567.
- [4] 陈永胜, 林小燕, 钟林静, 等. 三叶蔓荆的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(6): 1011-1013.
- [5] 侯奋争, 姚桂彬, 徐 伟, 等. 高山红景天首次分离的化合物 [J]. 中国现代中药, 2009, 11(4): 18-19.
- [6] 华会明, 李 锐, 邢素娥, 等. 柳穿鱼化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(9): 653-655.
- [7] 霍长虹, 王 邠, 梁 鸿, 等. 红树林植物老鼠簕化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(24): 2052-2054.
- [8] Akita H, Kawahara E, Kishida M, *et al.* Synthesis of naturally occurring β -D-glucopyranoside based on enzymatic β -glycosidation [J]. *J Mol Catal B-Enzym*, 2006, 40(1/2): 8-15.
- [9] Ma G, Li W, Dou D Q, *et al.* Rhodiolosides A—E, monoterpene glycosides from *Rhodiola rosea* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(8): 1229-1232.
- [10] 冯子明, 李福双, 徐建富, 等. 白背叶根化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(8): 1489-1491.
- [11] 吴慧星, 李晓帆, 李 荣, 等. 番石榴叶中抗氧化活性成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(10): 1593-1597.
- [12] 罗定强, 赵翔宇, 王军宪. 小丛红景天化学成分研究 [J]. 中药材, 2005, 28(2): 98-99.
- [13] 董 礼, 李 磊, 廖志华, 等. 柴胡红景天化学成分研究 [J]. 西北植物学报, 2007, 27(12): 2564-2567.
- [14] 李 宁, 李 锐, 杨世林, 等. 过山蕨总黄酮的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2004, 21(2): 105-107.
- [15] 侯 蕾, 于大永, 冯宝民, 等. 西南红山茶花化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2011, 22(7): 1071-1072.
- [16] 徐绥绪, 王素贤, 王乃利, 等. 过山蕨化学成分的研究 [J]. 中草药, 1983, 14(7): 1-3.
- [17] Kuwabara H, Mouri K, Otsuka H, *et al.* Tricin from a Malagasy Connaraceous plant with potent antihistaminic activity [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(9): 1272-1275.
- [18] Saewan N, Koysomboon S, Chantapromma K, *et al.* Anti-tyrosinase and anti-cancer activities of flavonoids from *Blumea balsamifera* DC. [J]. *J Med Plant Res*, 2011, 5(6): 1018-1025.
- [19] Lee M W, Lee Y A, Park H M, *et al.* Antioxidative phenolic compounds from the roots of *Rhodiola sachalinensis* A. Bor. [J]. *Arch Pharm Res*, 2000, 23(5): 455-458.
- [20] 张 珂, 李国玉, 王航宇, 等. 新疆蔷薇红景天黄酮类化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2010, 12(11): 20-22.

枫杨树皮化学成分的研究

高 双^{1,2}, 叶开河^{1,2}, 张 英^{1,2}, 周光雄^{1,2*}

1. 暨南大学药学院 中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632

2. 中药药效物质基础与创新药物研究重点实验室, 广东 广州 510632

摘要: 目的 研究枫杨 *Pterocarya stenoptera* 树皮的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、ODS、Sephadex LH-20、HPLC及重结晶等分离纯化手段对枫杨树皮 90%乙醇提取物的氯仿和醋酸乙酯萃取部位进行分离纯化, 并根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从枫杨树皮中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为算盘子酮(1)、羽扇豆-1 β , 3 β -二醇(2)、乌苏酸(3)、白桦脂酸(4)、2 α , 3 β , 19 α -trihydroxyurs-12-en-28-*O*- β -D-glucopyranoside(5)、(4*S*)-4, 8-二羟基-1-四氢萘酮(6)、4-甲氧基-5-羟基-1-四氢萘酮(7)、(4*S*)-4-羟基-1-四氢萘酮(8)、杨梅苷(9)、30-norlupan-28-oic acid(10)、杨梅素(11)、槲皮素-3-*O*-(2"-没食子酰基)-鼠李糖苷(12)、齐墩果酸(13)和 3, 3'-二甲氧基鞣花酸-4'-*O*- β -D-吡喃木糖苷(14)。结论 化合物 1~14 为首次从枫杨中分离得到, 其中化合物 5、7~14 为首次从枫杨属植物中分离得到。

关键词: 枫杨; 算盘子酮; (4*S*)-4, 8-二羟基-1-四氢萘酮; 杨梅素; 3, 3'-二甲氧基鞣花酸-4'-*O*- β -D-吡喃木糖苷

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)07-0803-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.07.005

Chemical constituents from barks of *Pterocarya stenoptera*

GAO Shuang^{1,2}, YE Kai-he^{1,2}, ZHANG Ying^{1,2}, ZHOU Guang-xiong^{1,2}

1. Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, Pharmacy College, Jinan University, Guangzhou 510632, China

2. Guangdong Province Key Laboratory of Pharmacodynamic Constituents of Chinese Materia Medica and New Drugs Research, Guangzhou 510632, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the barks of *Pterocarya stenoptera*. **Methods** The chemical constituents in chloroform and ethyl acetate fractions of 90% ethanol extract from the barks of *P. stenoptera* were isolated and purified by column chromatography over silica gel, ODS, Sephadex LH-20 columns, preparative HPLC, and recrystallization. The structures of the isolated compounds were identified on the basis of physicochemical properties and spectral data analyses. **Results** Fourteen compounds were obtained and identified as glochidone (1), lup-20(29)-en-1 β , 3 β -diol (2), ursolic acid (3), betulinic acid (4), 2 α , 3 β , 19 α -trihydroxyurs-12-en-28-*O*- β -D-glucopyranoside (5), (4*S*)-4, 8-dihydroxy-1-tetralone (6), 5-hydroxy-4-methoxy- α -tetralone (7), (4*S*)-4-hydroxy-1-tetralone (8), myricitrin (9), 30-norlupan-28-oic acid (10), myricetin (11), quercetin-3-*O*-(2"-galloyl)-rhamnoside (12), oleanolic acid (13), and 3, 3'-di-*O*-methyl ellagic acid-4'-*O*- β -D-xylopyranoside (14). **Conclusion** Compounds 1—14 are isolated from the plant for the first time, and compounds 5 and 7—14 are obtained from the plants in *Pterocarya* Kunth. for the first time.

Key words: *Pterocarya stenoptera* C. DC.; glochidone; (4*S*)-4, 8-dihydroxy-1-tetralone; myricetin; 3, 3'-di-*O*-methyl ellagic acid-4'-*O*- β -D-xylopyranoside

枫杨 *Pterocarya stenoptera* C. DC. 为胡桃科枫杨属植物, 在我国广泛分布于华北、华中、华南及西南各地, 常生长于河滩或阴湿山坡, 各地多作为行道树。其味辛、温, 有小毒, 具有祛风除湿、消肿止痛、解热杀虫的功效, 主治湿疹、过敏性皮炎、牙痛以及各类真菌性皮肤病和细菌性脓疮。现代药

理学研究表明枫杨具有抗肿瘤、抗病毒、杀灭钉螺、治疗牛皮癣等多种作用^[1-2]。目前, 关于枫杨化学成分的报道非常少, 本实验对枫杨树皮 90%乙醇提取物的氯仿和醋酸乙酯萃取部位进行了深入的化学成分研究, 从氯仿萃取物中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为算盘子酮(glochidone, 1)、羽扇豆-1 β , 3 β -

收稿日期: 2013-01-30

基金项目: 广东省自然科学基金团队项目(8351063201000003); 暨南大学 211 工程项目

作者简介: 高 双(1987—), 女, 满族, 辽宁锦州人, 硕士生, 研究方向为中药及天然药物活性成分研究。

Tel: 15915846741 E-mail: gaoshuang870119@yahoo.cn

*通信作者 周光雄, 教授, 博士生导师。Tel: (020)85221469 E-mail: guangxzh@sina.com

二醇 [lup-20(29)-en-1 β , 3 β -diol, **2**]、乌苏酸 (ursolic acid, **3**)、白桦脂酸 (betulinic acid, **4**)、2 α , 3 β , 19 α -trihydroxyurs-12-en-28-*O*- β -D-glucopyranoside (**5**)、(4*S*)-4, 8-二羟基-1-四氢萘酮 [(4*S*)-4, 8-dihydroxy-1-tetralone, **6**]、4-甲氧基-5-羟基-1-四氢萘酮 (5-hydroxy-4-methoxy- α -tetralone, **7**)、(4*S*)-4-羟基-1-四氢萘酮 [(4*S*)-4-hydroxy-1-tetralone, **8**]；从醋酸乙酯部位分离得到 6 个化合物，分别鉴定为杨梅苷 (myricitrin, **9**)、30-norlupan-28-oic acid (**10**)、杨梅素 (myricetin, **11**)、槲皮素-3-*O*-(2"-没食子酰基)-鼠李糖苷 (quercetin-3-*O*-(2"-galloyl-rhamnoside, **12**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **13**)、3, 3'-二甲氧基鞣花酸-4'-*O*- β -D-吡喃木糖苷 (3, 3'-di-*O*-methyl ellagic acid-4'-*O*- β -D-xylopyranoside, **14**)。化合物 **1**~**14** 为首次从枫杨中分离得到，化合物 **5**、**7**~**14** 为首次从枫杨属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Avance—300 超导核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司)，LCQ Advantage MAX 质谱仪 (美国 Finnigan 公司)，安捷伦 1200 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司)，Sephadex LH-20 (瑞典 Pharmacia 公司)，薄层色谱用硅胶 (青岛海洋化工厂)，ODS (日本 YMC)，色谱纯甲醇 (山东禹王有限公司)，分析纯化学试剂 (天津富宇精细化工有限公司)。

枫杨树皮药材采自安徽省六安市金寨县，由暨南大学药学院生药学教研室周光雄教授鉴定为胡桃科枫杨属植物枫杨 *Pterocarya stenoptera* C. DC. 的干燥树皮。

2 提取与分离

枫杨树皮粗粉约 7.2 kg，用 90%乙醇渗漉法提取 3 次，合并提取液减压浓缩至无醇味。浸膏加蒸馏水混悬，依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯萃取 3 次，减压浓缩，分别得到氯仿部位 62 g、醋酸乙酯部位 200 g。氯仿部位经硅胶柱色谱分离，石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱得到 13 个馏份，得到的馏份经过反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 及重结晶等手段分离纯化得到化合物 **1**~**8**，醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱分离，醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱得到 15 个馏份，得到的馏份经过反复硅胶柱色谱、反相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 及 HPLC 等手段分离纯化得到化合物 **9**~**14**。

3 结构鉴定

化合物 **1**：淡黄色结晶 (氯仿)，薄层展开后香

草醛-浓硫酸显紫色，ESI-MS m/z : 423.5 $[M+H]^+$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.10 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-1), 5.78 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-2), 2.40 (1H, m, H-19), 1.92 (1H, m, H-21), 1.12 (3H, s, H-23), 1.10 (3H, s, H-24), 1.07 (3H, s, H-25), 1.06 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-27), 0.80 (3H, s, H-28), 4.58 (1H, s, H-29), 4.70 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-29), 1.68 (3H, s, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 159.9 (C-1), 125.1 (C-2), 205.5 (C-3), 44.6 (C-4), 53.4 (C-5), 19.2 (C-6), 33.7 (C-7), 39.5 (C-8), 44.3 (C-9), 41.7 (C-10), 21.4 (C-11), 25.0 (C-12), 38.2 (C-13), 43.1 (C-14), 27.3 (C-15), 35.4 (C-16), 43.0 (C-17), 48.1 (C-18), 47.9 (C-19), 150.7 (C-20), 29.7 (C-21), 39.9 (C-22), 27.8 (C-23), 21.2 (C-24), 18.0 (C-25), 16.4 (C-26), 14.4 (C-27), 19.0 (C-28), 109.5 (C-29), 19.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[3]，故鉴定化合物 **1** 为算盘子酮。

化合物 **2**：白色粉末状固体 (氯仿)，薄层展开后香草醛-浓硫酸显紫色，ESI-MS m/z : 465.7 $[M+Na]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 3.42 (1H, q, J = 7.2, 3.0 Hz, H-1), 3.24 (1H, q, J = 10.8, 6.0 Hz, H-3), 2.39 (1H, m, H-19), 1.93 (1H, m, H-21), 0.94 (3H, s, H-23), 1.04 (3H, s, H-24), 0.90 (3H, s, H-25), 0.75 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-27), 0.79 (3H, s, H-28), 4.55 (1H, s, H-29), 4.67 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-29), 1.67 (3H, s, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 80.0 (C-1), 38.6 (C-2), 76.7 (C-3), 39.1 (C-4), 52.5 (C-5), 19.0 (C-6), 35.1 (C-7), 42.4 (C-8), 49.3 (C-9), 44.6 (C-10), 24.8 (C-11), 26.1 (C-12), 39.1 (C-13), 39.9 (C-14), 28.5 (C-15), 36.6 (C-16), 43.9 (C-17), 49.0 (C-18), 54.1 (C-19), 151.8 (C-20), 30.8 (C-21), 41.0 (C-22), 28.8 (C-23), 17.2 (C-24), 12.9 (C-25), 15.9 (C-26), 15.4 (C-27), 19.0 (C-28), 110.4 (C-29), 20.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[4]，故鉴定化合物 **2** 为羽扇豆-1 β , 3 β -二醇。

化合物 **3**：白色粉末状固体 (氯仿-甲醇)，薄层展开后香草醛-浓硫酸显紫色，ESI-MS m/z : 455 $[M-H]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 3.00 (1H, d, J = 11.0, 5.1 Hz, H-3), 5.13 (1H, t, J = 3.3 Hz, H-12), 1.14 (3H, s, H-23), 0.95 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, s, H-26), 1.12 (3H, s, H-27), 0.78 (3H, s, H-28), 0.91 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-29), 0.81 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.8 (C-1), 28.6 (C-2),