

翻白草的化学成分

张莉, 杨杰, 陈筱清, 王强^①

(中国药科大学中药分析教研室, 江苏南京 210009)

On chemical constituents of *Potentilla discolor* ZHANG Li, YANG Jie, CHEN Xiao-qing, WANG Qiang^① (Department of Chinese Material Medical Analysis, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2010, 19(2): 94-96

Abstract: Ten compounds were obtained from the 90% ethanol extract of whole plant of *Potentilla discolor* Bunge. On the basis of physicochemical properties and spectral data, these compounds are identified as follows: oleanolic acid (I), kaempferol-7-O- α -L-rhamnoside (II), quercetin-7-O- α -L-rhamnoside (III), 2 α , 3 α -dihydroxyolean-12-ene-28-acid (IV), brevifolin (V), ellagic acid-3, 3'-dimethyl ether-4-O- β -D-glucopyranoside (VI), ellagic acid-3-methyl ether-4'-O- α -rhamnopyranoside (VII), 2 α -hydroxy-betulinic acid (VIII), sitosterol (IX) and daucosterol (X). In which, compound II, III and V are isolated from genus *Potentilla* L. for the first time, and compound IV is isolated from *P. discolor* for the first time.

关键词: 翻白草; 化学成分

Key words: *Potentilla discolor* Bunge; chemical constituents

中图分类号: Q946.8; R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2010)02-0094-03

翻白草(*Potentilla discolor* Bunge)又名鸡腿儿、鸡脚草、鸭脚参、天青地白,为蔷薇科(Rosaceae)委陵菜属(*Potentilla* L.)植物,其干燥全草均可入药,是常见的中草药之一。翻白草性平、味甘、微苦,具有清热、凉血、解毒和止血的功效。现代医学研究证明,翻白草具有抗菌、止泻和免疫抑制的作用^[1];近几年来,还有学者发现翻白草具有降血糖和抗肿瘤的作用^[2]。目前,从翻白草中已分离得到黄酮类、三萜类、单宁类以及一些脂肪酸和酚酸类化合物^[3-5]。为了进一步开发利用翻白草这一药用植物资源,并寻找与其药理活性相吻合的有效成分,作者对翻白草的化学成分进行了深入研究。

1 材料和方法

1.1 材料

供试翻白草购自广西南宁药材批发市场,由中国药科大学王强教授鉴定,凭证标本存放于中国药科大学中药分析教研室。

主要仪器有 XT-4 型双目体视显微熔点仪(上海精密仪器有限公司)、日本岛津 FT-IR-8400S 型红外光谱仪(KBr 压片,日本岛津公司)、Bruker AV 500 MHz 核磁共振谱仪(德国 Bruker 公司)和 Agilent 1100 LC/ESI-MSD(美国 Agilent 公司)。柱层析及薄层层析硅胶均为青岛海洋化工厂出品,所用试剂均为分析纯级。

1.2 方法

称取干燥翻白草全草 5 kg,粉碎后用体积分数 90% 乙醇于 85 °C 左右加热提取 3 次,每次乙醇使用量 40 L,加热时间 1.5 h,合并提取液并减压浓缩至无醇味,用水混悬后先用石油醚萃取 3 次,合并石油醚萃取液,回收溶剂后得到石油醚部分浸膏 54 g;然后用乙酸乙酯萃取 3 次,合并乙酸乙酯萃取液,回收溶剂后得到乙酸乙酯部分浸膏 150 g;最后用正丁醇萃取 3 次,合并正丁醇萃取液,减压回收溶剂后得到正丁醇部分浸膏 105 g。

将石油醚部分上硅胶柱进行柱层析,用石油醚-丙酮混合液(体积比 100:0 ~ 0:100)进行梯度洗脱,洗脱物经反复纯化后,得到化合物 I、IX 和 X,质量分别为 28、127 和 50 mg。

将乙酸乙酯部分进行硅胶柱层析,用氯仿-甲醇混合液(体积比 100:0 ~ 0:100)进行梯度洗脱,共得到 5 个流分,即 Fr1 ~ Fr5。其中,Fr1 流分(氯仿和甲醇体积比为 95:5 时的洗脱流分)用聚酰胺进行柱层析,以甲醇-水(体积比 30:70 ~ 90:10)溶液进行梯度洗脱,收集体积分数 90% 甲醇的洗脱流分进行反向柱层析并用丙酮-水混合液(体积比 50:50 ~ 90:10)进行梯度洗脱,洗脱物经反复纯化后得到化合物 IV 和 VIII,质量分别为 3 和 5 mg;将 Fr4 流分(氯仿和甲醇体积比为 80:20 时的洗脱流分)用等体积氯仿-甲醇混合液溶解,上硅胶柱层析,用氯仿-甲醇-水混合液(体积比 7:3:0.1 ~ 1:1:0.5)洗脱,洗脱物经反复纯化后得到化合物 VI,质量为 3 mg。

收稿日期: 2009-09-28

作者简介: 张莉(1983—),女,江苏南通人,硕士研究生,主要从事中药质量评价研究。

^①通信作者 E-mail: qwang49@163.com

将正丁醇部分用水溶解,取上清液用大孔树脂进行柱层析,依次用体积分数10%、30%、50%和90%的乙醇进行梯度洗脱,减压回收溶剂,得到4个流分,即FrA~FrD。其中,FrB用等体积氯仿-甲醇混合液溶解后进行硅胶柱层析,用氯仿-甲醇-水混合液(体积比9:1:0~1:1:0.5)进行洗脱,洗脱物经反复纯化后得到化合物II、V和VII,质量分别为3、11和4 mg;将FrC流分用等体积氯仿-甲醇混合液溶解后进行硅胶柱层析,用氯仿-甲醇-水混合液(体积比9:1:0~1:1:0.5)进行洗脱,洗脱物经反复纯化后得到化合物III,质量为4 mg。

采用MS和NMR等方法鉴定化合物I~X的结构。

2 结 果

化合物I:白色粉末(氯仿-甲醇),mp:302℃~304℃,微溶于氯仿和甲醇,易溶于氯仿-甲醇混合溶液,Liebermann-Burchard反应呈阳性,与文献[6]报道的结果较一致,且薄层层析的R_f值及显色行为与标准化合物齐墩果酸基本一致,与标准化合物齐墩果酸混合后熔点不下降,故鉴定该化合物为齐墩果酸(oleanolic acid)。

化合物II:黄色针状结晶(甲醇),mp:228℃~230℃,用质量体积分数1%AlCl₃显色呈黄色荧光。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,500 MHz)δ:6.43(1H,d,J=2.0 Hz,H-6),6.82(1H,d,J=2.0 Hz,H-8),6.95(2H,d,J=8.5 Hz,H-3',5'),8.08(2H,d,J=8.5 Hz,H-2',6'),5.55(1H,d,J=7.5 Hz,H-1''),1.15(3H,d,J=7.5 Hz,H-6''),3.0~4.5(m);¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,125 MHz)δ:149.1(C-2),137.9(C-3),177.8(C-4),163.6(C-5),100.2(C-6),162.6(C-7),95.7(C-8),158.0(C-9),106.5(C-10),123.9(C-1'),131.1(C-2',6'),116.7(C-3',5'),161.0(C-4'),100.3(C-1''),72.1(C-2''),72.4(C-3''),74.0(C-4''),71.6(C-5''),18.4(C-6'')。以上光谱数据与文献[7]报道的数据基本一致,故鉴定该化合物为山柰酚-7-O-α-L-鼠李糖苷(kaempferol-7-O-α-L-rhamnoside)。

化合物III:淡黄色粉末(甲醇),用质量体积分数1%AlCl₃溶液显色呈黄色荧光。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,500 MHz)δ:12.48(1H,s,5-OH),9.57(1H,s,4'-OH),9.46(1H,s,3-OH),9.26(1H,s,3'-OH),7.72(1H,d,J=2.2 Hz,H-2''),7.59(1H,dd,J=2.2,8.5 Hz,H-6''),6.89(1H,d,J=8.5 Hz,H-5''),6.78(1H,d,J=2.1 Hz,H-8),6.41(1H,d,J=2.1 Hz,H-6),5.54(1H,d,J=1.7 Hz,H-1''),1.13(3H,d,J=6.2 Hz,6''-CH₃),3.0~4.0(m);¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,125 MHz)δ:176.0(C-4),161.4(C-7),160.4(C-5),155.7(C-9),147.9(C-2),147.5(C-4'),145.1(C-3'),136.1(C-3),121.8(C-1'),120.2(C-6'),115.6(C-2'),115.2(C-5'),104.7(C-10),98.9(C-6),98.5(C-1''),94.2(C-8),71.6(C-4''),70.2(C-3''),70.1(C-

2''),69.9(C-5''),17.9(C-6'')。以上光谱数据与文献[8]报道的数据一致,故鉴定该化合物为槲皮素-7-O-α-L-鼠李糖苷(quercetin-7-O-α-L-rhamnoside)。

化合物IV:白色粉末(氯仿-甲醇)。ESI-MS *m/z*:471 [M-H]⁻(分子式为C₃₀H₄₈O₄)。¹H-NMR(CD₃OD,500 MHz)δ:0.81(3H,s),0.87(3H,s),0.91(3H,s),0.95(3H,s),0.99(6H,s),1.18(3H,s),2.85(1H,m,H-18),3.31(1H,overlap,H-3),3.93(1H,m,H-2),5.26(1H,br.s,H-12);¹³C-NMR(CD₃OD,125 MHz)δ:42.6(C-1),67.2(C-2),80.3(C-3),39.5(C-4),49.4(C-5),19.3(C-6),34.1(C-7),40.9(C-8),48.7(C-9),39.5(C-10),24.2(C-11),123.7(C-12),144.5(C-13),43.2(C-14),28.9(C-15),24.7(C-16),49.0(C-17),42.3(C-18),47.4(C-19),31.7(C-20),33.9(C-21),35.0(C-22),22.5(C-23),29.3(C-24),17.0(C-25),17.9(C-26),26.0(C-27),181.9(C-28),24.1(C-29),33.6(C-30)。以上光谱数据与文献[9]报道的数据一致,故鉴定该化合物为2α,3α-二羟基-12-烯-28-齐墩果酸(2α,3α-dihydroxyolean-12-ene-28-acid)。

化合物V:淡黄色粉末(甲醇),mp:290℃~291℃。ESI-MS *m/z*:247 [M-1]⁻,495[2M-1]⁻。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,500 MHz)δ:2.5(2H,t,H-9),7.30(1H,s,H-7),3.17(2H,m,H-10);¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,125 MHz)δ:149.3(C-2),115.6(C-3),140.2(C-3a),145.1(C-4),141.4(C-5),144.3(C-6),108.0(C-7),113.3(C-7a),160.6(C-8),23.8(C-9),32.9(C-10),195.6(C-11)。以上光谱数据与文献[10]报道的数据基本一致,故鉴定该化合物为短叶苏木酚(brevifolin)。

化合物VI:白色粉末(甲醇),mp:高于300℃。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,500 MHz)δ:7.82(1H,s,H-5'),7.55(1H,s,H-5),4.09(3H,s,-OCH₃),4.06(3H,s,-OCH₃),5.42(1H,d,J=6.5 Hz,H-1'');¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,125 MHz)δ:111.3(C-1),141.7(C-2),141.9(C-3),152.9(C-4),112.0(C-5),112.9(C-6),158.4(C-7),114.2(C-1'),141.0(C-2'),140.3(C-3'),151.6(C-4'),112.0(C-5'),112.0(C-6'),158.4(C-7'),101.5(C-1''),73.5(C-2''),76.6(C-3''),69.7(C-4''),77.4(C-5''),61.8(C-6''),61.1(-OCH₃),60.7(-OCH₃)。以上光谱数据与文献[11]报道的数据基本一致,故鉴定该化合物为鞣花酸-3,3'-二甲醚-4-O-β-D-葡萄糖苷(ellagic acid-3,3'-dimethyl ether-4-O-β-D-glucopyranoside)。

化合物VII:白色粉末(甲醇),mp:高于300℃。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,500 MHz)δ:7.51(1H,s,H-5),7.74(1H,s,H-5'),4.03(3H,s,3-OCH₃),5.48(1H,br.s,H-1''),4.00(1H,m,H-2''),3.85(1H,m,H-3''),3.34(1H,m,H-4''),3.54(1H,m,H-5''),1.12(3H,d,J=6.2 Hz,6''-

CH₃), 5.11(1H, 2''-OH), 4.70(1H, 3''-OH), 4.90(1H, 4''-OH); ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz) δ: 111.4(C-1), 136.1(C-2), 140.1(C-3), 152.6(C-4), 111.3(C-5), 107.1(C-6), 158.6(C-7), 114.3(C-1'), 141.2(C-2'), 141.8(C-3'), 146.4(C-4'), 111.6(C-5'), 113.0(C-6'), 158.6(C-7'), 60.9(3-OCH₃), 100.1(C-1''), 69.9(C-2''), 70.0(C-3''), 71.7(C-4''), 69.8(C-5''), 17.8(C-6'')。以上光谱数据与文献[5]报道的数据基本一致,故鉴定该化合物为鞣花酸-3-甲醚-4'-O-α-吡喃鼠李糖苷(ellagic acid-3-methyl ether-4'-O-α-rhamnopyranoside)。

化合物Ⅷ:白色粉末(氯仿-甲醇)。ESI-MS *m/z*: 471 [M-H]⁻(分子式 C₃₀H₄₈O₄)。¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ: 0.77(3H, s), 0.90(3H, s), 0.95(3H, s), 0.98(3H, s), 0.99(3H, s), 1.68(3H, s), 2.91(1H, d, *J*=9.6 Hz, H-3α), 3.61(1H, m, H-2β), 4.58(1H, br. s, Hb-30), 4.70(1H, br. s, Ha-30); ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ: 48.2(C-1), 69.8(C-2), 84.5(C-3), 39.6(C-4), 56.8(C-5), 19.7(C-6), 35.5(C-7), 40.4(C-8), 51.8(C-9), 39.5(C-10), 22.2(C-11), 26.8(C-12), 39.6(C-13), 43.6(C-14), 30.7(C-15), 33.3(C-16), 57.4(C-17), 48.3(C-18), 50.5(C-19), 151.5(C-20), 31.7(C-21), 38.1(C-22), 29.2(C-23), 16.7(C-24), 17.2(C-25), 19.4(C-26), 15.2(C-27), 180.0(C-28), 110.2(C-29), 19.5(C-30)。以上光谱数据与文献[12]报道的数据基本一致,故鉴定该化合物为2α-羟基白桦酸(2α-hydroxy-betulonic acid)。

化合物Ⅸ:白色针晶(氯仿),易溶于氯仿,用体积分数10%硫酸乙醇显色呈紫红色,mp:138℃~140℃,Liebermann-Burchard反应呈阳性,与文献[13]报道的结果一致,且薄层层析的R_f值及显色行为与标准化合物谷甾醇一致,且与标准化合物谷甾醇混合后熔点不下降,故鉴定该化合物为谷甾醇(sitosterol)。

化合物X:白色粉末(氯仿-甲醇),微溶于甲醇,用体积分数10%硫酸乙醇显色呈紫红色,mp:284℃~286℃,Liebermann-Burchard反应呈阳性,Molish反应也呈阳性,与文献[13]报道的结果一致,且薄层层析的R_f值及显色行为与标准化合物胡萝卜苷一致,且与标准化合物胡萝卜苷混合后熔点不下降,故鉴定该化合物为胡萝卜苷(daucosterol)。

上述实验结果表明,从翻白草全株的90%乙醇提取物中分离出10种化合物,主要为三萜类、黄酮类及鞣花酸类成分。其中,化合物Ⅱ、Ⅲ和Ⅴ为首次从委陵菜属植物中分离得到的成分,化合物Ⅳ则是首次从翻白草中分离得到的成分。对这些化学成分的药用价值进行系统研究,对于充分开发利用翻白草这一药用植物资源具有重要的理论及应用意义。

参考文献:

- [1] 张颖, 巩学勇, 冀海伟, 等. 翻白草中儿茶素的提取工艺研究[J]. 中国药业, 2007, 16(15): 34-36.
- [2] 孟令云, 孔一杰, 徐文弟, 等. 翻白草微量元素的分析[J]. 微量元素与健康研究, 2001, 18(2): 41-42.
- [3] 刘艳南, 苏世文, 朱延儒. 翻白草抗菌活性成分的研究[J]. 中草药, 1984, 15(7): 17-23.
- [4] 薛培凤, 尹婷, 梁鸿, 等. 翻白草化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(14): 1052-1054.
- [5] Xue P F, Zhao Y Y, Wang B, et al. Secondary metabolites from *Potentilla discolor* Bunge (Rosaceae) [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2006, 34(11): 825-828.
- [6] Mahato S B, Kundu A P. ¹³C-NMR spectra of pentacyclic triterpenoids: a compilation and some salient features [J]. Phytochemistry, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [7] 贾陆, 敬林林, 周胜安, 等. 地桃花化学成分研究. I. 黄酮类化学成分[J]. 中国医药工业杂志, 2009, 40(9): 662-665, 704.
- [8] Ishiguro K, Nagata S, Fukumoto H, et al. A flavanone rhamnoside from *Hypericum japonicum* [J]. Phytochemistry, 1991, 30(9): 3152-3153.
- [9] 刘晋, 段宏泉, 潘勤, 等. 委陵菜三萜成分研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(22): 1875-1879.
- [10] 许文东, 林厚文, 邱峰, 等. 蛇莓的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(7): 402-406.
- [11] 王莉宁, 徐必学, 曹佩雪, 等. 赤胫散化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(1): 73-75.
- [12] 詹勤, 王燕, 李霞, 等. 大花紫薇叶石油醚部位的化学成分研究[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(9): 2125-2127.
- [13] 顾新宇, 张涵庆, 王年鹤. 疏叶当归根的化学成分[J]. 植物资源与环境, 1999, 8(1): 1-5.