

## 研究简报

# 山荷叶的化学成分

金永日<sup>1</sup>, 于又曦<sup>2</sup>, 张丽粒<sup>1</sup>, 刘贤英<sup>3</sup>, 李绪文<sup>1</sup>, 李政<sup>1</sup>

(1. 吉林大学 化学学院, 长春 130021; 2. 吉林大学 白求恩医学院, 长春 130021;

3. 吉林大学 白求恩第二临床医学院, 长春 130041)

**摘要:** 用体积分数为 85% 的乙醇回流提取山荷叶(*Astilboides tabularis* (Hemsl.) Engler) 中的化学成分, 再利用硅胶柱色谱法分离各化学成分, 共得到 6 种化合物. 经理化性质和光谱数据分析鉴定, 这 6 种化合物分别是槲皮苷(1)、山萘酚-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(2)、槲皮素-3-O- $\beta$ -D-半乳糖苷(3)、没食子酸(4)、岩白菜素(5)、槲皮素(6).

**关键词:** 山荷叶; 化学成分; 分离; 结构鉴定

中图分类号: R284 文献标志码: A 文章编号: 1671-5489(2011)02-0340-03

## Chemical Constituents of *Astilboides tabularis* (Hemsl.) Engler

JIN Yong-ri<sup>1</sup>, YU You-xi<sup>2</sup>, ZHANG Li-li<sup>1</sup>, LIU Xian-ying<sup>3</sup>, LI Xu-wen<sup>1</sup>, LI Zheng<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China;

2. Norman Bethune College of Medicine, Jilin University, Changchun 130021;

3. The Second Hospital, Jilin University, Changchun 130041, China)

**Abstract:** The leaves of *Astilboides tabularis* (Hemsl.) Engler were extracted with 85% ethanol, the extract was separated by column chromatography on a silica gel column to obtain the chemical constituents, whose structures were elucidated by spectral analysis and chemical evidence. Six compounds were isolated and were identified as quercitrin(1), kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnoside(2), quercetin-3-O- $\beta$ -D-galactoside(3), gallic acid(4), bergenin(5) and quercetin(6).

**Key words:** *Astilboides tabularis* (Hemsl.) Engler; chemical constitute; isolation; structural identification

山荷叶(*Astilboides tabularis* (Hemsl.) Engler)是虎耳草科大叶子属多年生草本植物, 具有收涩、固肠、止泻等功效, 常用于治疗腹泻<sup>[1]</sup>. 目前, 关于虎耳草科其他种属植物化学成分和药生物活性的研究已有文献报道<sup>[2]</sup>, 但对大叶子属植物山荷叶化学成分的研究尚未见文献报道. 本文研究山荷叶的化学成分, 给出了山荷叶化学成分的提取、分离和结构鉴定结果, 为山荷叶药材质量标准的建立及其医药应用提供了理论基础和科学依据.

### 1 仪器、材料和试剂

AV600 型核磁共振仪(600 MHz, 德国 BRUKER 公司); Q-trap 质谱仪(美国应用生物系统公司); AVATAR 330 型红外光谱仪(美国尼高力仪器公司); XT-4 型显微熔点测定仪(未校正, 北京泰克仪器有限公司); YDO-OIR 型电子天平(德国 Sartorius 公司); R20 型旋转蒸发器(瑞士布奇公司); SHZ-CB 型循环水式多用真空泵(予华仪器有限公司). Silica 60 F254 高效薄层层析板和 ODS RP-18 F254s 高效薄层层析板(德国 Merk 公司); 柱层析用硅胶(200~300 目, 青岛海洋化工厂); ODS (40~60  $\mu$ m,

收稿日期: 2010-09-25.

**作者简介:** 金永日(1963—), 男, 朝鲜族, 博士, 教授, 从事天然药物化学的研究, E-mail: jinyr@jlu.edu.cn. 通讯作者: 李政(1965—), 男, 汉族, 主管技师, 从事天然药物化学的研究, E-mail: lizheng@jlu.edu.cn.

**基金项目:** 国家科技支撑计划项目(批准号: 2007BAI38B05).

北京金欧亚科技发展公司). 实验所用药材经长春中医药大学邓明鲁教授鉴定为山荷叶 (*Astilboides tabularis* (Hemsl.) Engler). 其他试剂均为国产分析纯.

## 2 提取分离

将20 kg干燥山荷叶的叶子粉碎(过20目筛),用体积分数为85%的乙醇回流提取3次,乙醇用量分别为30,25,20 L,回流时间分别为2,1.5,1 h,合并3次提取液,过滤后减压回收乙醇,干燥,得到乙醇提取物1 160 g. 将提取物进行硅胶柱层析分离,以 $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=2$ 为洗脱液,共分离得到A~C三部分. 将A部分用 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{甲醇}):V(\text{水})=5:1:0.5$ 为洗脱液进行硅胶柱层析纯化得到A1和A2两部分:再将A1经 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{乙醇}):V(\text{水})=5:1:0.8$ 洗脱反复进行硅胶柱层析,得到化合物**1**(112 mg); A2经洗脱液 $V(\text{氯仿}):V(\text{甲醇}):V(\text{水})=8:1:0.5$ 洗脱反复进行硅胶柱层析,得到化合物**2**(107 mg). 将B部分用乙醇重结晶后得到化合物**3**(189 mg). 将C部分用 $V(\text{氯仿}):V(\text{甲醇}):V(\text{水})=10:1:0.5$ 为洗脱液反复进行硅胶柱层析得到C1和C2两部分: C1部分用 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{甲醇}):V(\text{水})=5:1:0.5$ 为洗脱液反复进行硅胶柱层析得到化合物**4**(124 mg)和化合物**5**(90 mg); C2部分用 $V(\text{氯仿}):V(\text{甲醇}):V(\text{水})=8:1:0.5$ 为洗脱液反复进行硅胶柱层析分离得到化合物**6**(97 mg).

## 3 结构鉴定

3.1 化合物**1** 黄色粉末, m. p. 179~180 °C. 易溶于甲醇, 不易溶于氯仿. HCl-Mg反应呈阳性, Molish反应呈阳性. ESI-MS( $m/z$ ): 471.2[M+Na]<sup>+</sup>. IR  $\lambda_{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 283.97, 2 940.88, 1 654.24 ( $\alpha, \beta$  不饱和 C=O), 1 599.4, 1 501.02, 1 405.61 (芳环), 1 358.62, 1 311.38, 1 259.37, 1 215.51, 1 161.38, 1 123.76, 1 000.39, 973.96, 836.26. <sup>13</sup>C NMR(DMSO,  $\delta_{\text{C}}$ ): 156.42(C-2), 133.58(C-3), 177.58(C-4), 161.28(C-5), 98.65(C-6), 164.16(C-7), 93.59(C-8), 157.27(C-9), 104.07(C-10), 120.72(C-1'), 115.43(C-2'), 145.18(C-3'), 148.41(C-4'), 115.63(C-5'), 121.08(C-6'), 101.81(C-1''), 71.16(C-2''), 70.34(C-3''), 70.56(C-4''), 70.03(C-5''), 17.47(C-6''). <sup>1</sup>H NMR(DMSO,  $\delta_{\text{H}}$ ): 12.65(1H, s, H-5), 10.85(1H, s, H-7), 9.59(1H, s, H-3'), 9.32(1H, s, H-4'), 6.20(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.38(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 7.30(1H, dd,  $J=8.4, 2.4$  Hz, H-2'), 6.86(1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-5'), 7.25(1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-6'), 5.25(1H, d,  $J=1.2$  Hz)为糖端基碳上质子的信号. 化合物**1**的<sup>13</sup>C NMR和<sup>1</sup>H NMR数据与文献[3]中槲皮素-3-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷的数据基本一致, 因此, 确定化合物**1**为槲皮素-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷, 即槲皮苷(queritrin, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>).

3.2 化合物**2** 黄色粉末, m. p. 172~174 °C, 易溶于甲醇、乙醇, 难溶于氯仿. HCl-Mg反应呈阳性, Molish试验呈阳性. ESI-MS( $m/z$ ): 455.3[M+Na]<sup>+</sup>. <sup>13</sup>C NMR(DMSO,  $\delta_{\text{C}}$ ): 156.48(C-2), 134.19(C-3), 177.69(C-4), 161.26(C-5), 98.71(C-6), 164.14(C-7), 93.73(C-8), 159.96(C-9), 104.10(C-10), 120.50(C-1'), 157.21(C-4'), 115.37(C-3', C-5'), 130.57(C-2', C-6'), 101.77(C-1''), 70.31(C-2''), 70.59(C-3''), 71.09(C-4''), 70.05(C-5''), 17.44(C-6''). <sup>1</sup>H NMR(DMSO,  $\delta_{\text{H}}$ ): 7.74(2H, d,  $J=9.0$  Hz, H-2', H-6'), 6.91(2H, d,  $J=9.0$  Hz, H-3', H-5'), 6.41(1H, s, H-8), 6.21(1H, s, H-6), 5.29(1H, d,  $J=1.2$  Hz, H-6''). 将化合物**2**的<sup>13</sup>C NMR和<sup>1</sup>H NMR数据与文献[4]中山奈酚-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷的数据比较, 两者基本一致, 因此确定化合物**2**为山奈酚-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnoside, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>).

3.3 化合物**3** 黄色粉末, m. p. 235~237 °C. 易溶于甲醇, 不易溶于氯仿. HCl-Mg反应呈阳性, Molish反应呈阳性, 显示分子中含糖. ESI-MS( $m/z$ ): 487.0[M+Na]<sup>+</sup>. IR  $\lambda_{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 289.66, 2 904.96, 1 655.28 ( $\alpha, \beta$  不饱和 C=O), 1 607.01, 1 557.7, 1 506.54, 1 356.00, 1 304.06, 1 205.95, 1 135.04, 1 089.11, 997.45, 825. <sup>13</sup>C NMR(DMSO,  $\delta_{\text{C}}$ ): 156.19(C-2), 133.47(C-3), 177.44(C-4), 161.21(C-5), 98.70(C-6), 164.33(C-7), 93.50(C-8), 156.30(C-9), 103.82(C-10), 121.08(C-1'), 115.16(C-2'), 144.80(C-3'), 148.45(C-4'), 115.92(C-5'), 121.97(C-6'), 101.82(C-1''), 71.19(C-2''), 73.17(C-3''), 67.89(C-4''), 75.82(C-5''), 60.11(C-6''). <sup>1</sup>H NMR(DMSO,  $\delta_{\text{H}}$ ): 7.67(1H, d,  $J=18.0$  Hz, H-6'), 6.81(1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-5'), 7.53(1H, d,  $J=1.8$  Hz,

C-2'), 12.62 (1H, s, —OH). 结合文献[5], 可确定化合物**3**为槲皮素-3-O- $\beta$ -D-半乳糖苷(querctin-3-O- $\beta$ -D-galactoside, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>).

3.4 化合物**4** 白色粉末, m. p. 256 ~ 258 °C. ESI-MS(*m/z*): 171.1 [M + Na]<sup>+</sup>. IR  $\lambda_{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 403.13(宽峰), 1 705.11, 1 558.27, 1 456.44, 1 389.45, 1 201.55(宽峰), 1 073.05. <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta_{\text{C}}$ ): 171.34(C=O), 123.20(C-1), 110.61(C-2, C-6), 146.60(C-3, C-5), 139.55(C-4). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta_{\text{H}}$ ): 7.15(s, 2H, H-2, H-6). 将化合物**4**的<sup>13</sup>C NMR和<sup>1</sup>H NMR数据与文献[6]中没食子酸的数据比较, 二者一致, 故确定化合物**4**为没食子酸(gallic acid, C<sub>7</sub>O<sub>5</sub>H<sub>6</sub>).

3.5 化合物**5** 白色晶体, m. p. 190 ~ 192 °C. ESI-MS(*m/z*): 171.1 [M + Na]<sup>+</sup>. IR  $\lambda_{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 388.74, 3 241.19(OH), 2 958.45(CH<sub>3</sub>), 2 893.39(CH<sub>2</sub>), 1 712.65(C=O), 1 612.27, 1 527.84, 1 463.82, 1 347.52, 1 234.53, 859.04(CH). <sup>13</sup>C NMR(Pyridin-*d*<sub>6</sub>,  $\delta_{\text{C}}$ ): 83.68(C-2), 72.28(C-3), 75.71(C-4), 164.54(C-6), 111.25(C-7), 152.9(C-8), 42.07(C-9), 49.54(C-10), 62.76(C-11), 61.42(C-12), 74.08(C-10b), 116.74(C-10a), 119.68(C-6a), 81.47(C-4a). <sup>1</sup>H NMR(Pyridin-*d*<sub>6</sub>,  $\delta_{\text{H}}$ ): 3.86(3H, s, —OCH<sub>3</sub>), 11.85(1H, s, —OH), 9.22(1H, s, —OH), 5.13(1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-4a), 4.59(1H, d, *J* = 10.6 Hz, 10b), 4.14(1H, m, H-11), 4.35(1H, m, H-2), 4.15(1H, m, H-3), 4.05(1H, m, H-4). 将化合物**5**的<sup>13</sup>C NMR和<sup>1</sup>H NMR数据与文献[7]中岩白菜素的数据比较, 二者一致, 因此, 确定化合物**5**为岩白菜素(bergenin, C<sub>14</sub>O<sub>9</sub>H<sub>13</sub>).

3.6 化合物**6** 黄色晶体, m. p. 303 ~ 305 °C. ESI-MS(*m/z*): 300.9 [M - H]<sup>+</sup>. 将化合物**6**与槲皮素对照品在不同条件下进行TLC比较, 二者的显色行为与R<sub>f</sub>值均一致, 且混合熔点不下降, 故确定化合物**6**为槲皮素(querctin, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>).

综上所述, 本文由体积分数为85%的乙醇回流提取物中共分离、鉴定了6种化合物, 分别是槲皮苷、山萘酚-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷、槲皮素-3-O- $\beta$ -D-半乳糖苷、没食子酸、岩白菜素和槲皮素, 均为首次从山荷叶中分离得到.

## 参 考 文 献

- [1] 严仲铠, 李万林. 中国长白山药用植物彩色图志 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1997: 538.
- [2] LUO Hou-wei, WU Bao-jin, CHEN Jie-an, et al. Constituents of the leaves of *Sexifraga stolonifera* [J]. Journal of China Pharmaceutical University, 1988, 19(1): 1-3. (罗厚蔚, 吴葆金, 陈节庵, 等. 虎耳草有效成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 1988, 19(1): 1-3.)
- [3] ZHU Na, LI Xu-wen, LIU Gui-ying, et al. Constituents from the Aerial Parts of *Bidens ceruna* L. and Their DPPH Radical Scavenging Activity [J]. Chem Res Chinese Universities, 2009, 25(3): 328-331.
- [4] LI Zuo-ping, ZHANG Man-li, LIU Wei-na, et al. Chemical Studies on the Flower of *Albizia julibrissin* Durazz (II) [J]. Natural Product Research and Development, 2005, 17(5): 585-587. (李作平, 张嫚丽, 刘伟娜, 等. 合欢花化学成分的研究(II) [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(5): 585-587.)
- [5] ZHANG Yan-bing, WANG Ke-rang, LIU Hong-min, et al. The Isolation and Identification of Flavonoids from *Coriaria sinica* Maxim [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2006, 37(3): 341-343. (张雁冰, 王克让, 刘宏民, 等. 马桑叶中黄酮类化合物的分离提取及结构鉴定 [J]. 中草药, 2006, 37(3): 341-343.)
- [6] CHEN Hai-sheng, XU Yi-xin, LIAO Shi-xuan, et al. Study on Chemical Constituents of *Paeonia veitchii* Lynch [J]. Academic Journal of Second Military Medical University, 1994, 15(1): 72-73. (陈海生, 徐一新, 廖时萱, 等. 川赤芍化学成分的研究 [J]. 第二军医大学学报, 1994, 15(1): 72-73.)
- [7] WANG Guo-cai, LIANG Jie-ping, WANG Ying, et al. Chemical Constituents from *Flueggea virosa* [J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2008, 6(4): 251-253. (王国才, 梁洁平, 王英, 等. 白饭树的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(4): 251-253.)