

•化学成分研究•

老鹳草化学成分研究

程小伟¹, 马养民¹, 康永祥², 贾强强¹ (1. 陕西科技大学化学与化工学院, 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 西北农林科技大学林学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要: **目的** 研究太白山地区老鹳草全草的化学成分。**方法** 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、重结晶等方法分离纯化化合物, 并通过化合物的理化性质和波谱分析鉴定其结构。**结果** 从老鹳草中分离得到 6 个化合物, 分别为 β -谷甾醇(1)、没食子酸乙酯(2)、水杨酸(3)、短叶苏木酚酸乙酯(4)、没食子酸(5)、山奈酚-7-O- α -L-鼠李糖苷(6)。**结论** 化合物 2, 3 和 4 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 老鹳草; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-9783(2013)04-0390-03

doi: 10.3969/j.issn.1003-9783.2013.04.017

Study on Chemical Compositions of *Geranium wilfordii* Maxim.

CHENG Xiaowei¹, MA Yangmin¹, KANG Yongxiang², JIA Qiangqiang¹ (1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021 Shaanxi, China; 2. College of Forestry, Northwest Agriculture & Forestry University, Yangling 712100 Shaanxi, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Geranium wilfordii* Maxim. in Taibai Mountains, thus to supply evidence for its pharmacological research and therapeutic mechanism. **Methods** The compounds from *Geranium wilfordii* Maxim. were isolated and purified by silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography and recrystallization method, and their structures were identified on the basis of their physicochemical properties and spectra analysis. **Results** Six compounds were obtained and were identified as β -sitosterol (1), ethyl gallate(2), salicylic acid(3), ethylbrevifolin carboxylate(4), gallic acid(5), kaempferol-7-O- α -L-rhamnoside(6). **Conclusion** Compounds 2, 3, and 4 have been isolated from the plant of *Geranium wilfordii* Maxim. for the first time.

Keywords: *Geranium wilfordii* Maxim.; Chemical constituent; Structural identification

老鹳草(*Geranium wilfordii* Maxim.)为牻牛儿苗科(Geraniaceae)老鹳草属植物, 又名鸭脚老鹳草、五叶草、五官草, 多年生草本, 生于山坡、草地及路旁。老鹳草属植物全世界约有 400 种, 主要分布于温带及热带山区。我国约有 55 种和 5 变种^[1], 全国广泛分布, 以西南部至西北部最多。该属的多种植物可

入药, 具有祛风湿、通经络、止泻痢的功效^[2], 中医用于治疗风湿痹痛、麻木拘挛、筋骨酸痛、泄泻痢疾。在中医中药领域具有很高的药用价值^[3]。国内外学者对老鹳草属中某些品种进行系统研究发现, 老鹳草的主要化学成分包括鞣质、黄酮类、有机酸和挥发油等。其有效成分具有多种生物活性, 如抗炎

收稿日期: 2013-03-18

作者简介: 程小伟, 女, 硕士研究生, 研究方向: 天然产物化学。Email: chengxiaowei880721@126.com。通讯作者: 马养民, 教授, 博士生导师, 研究方向: 天然产物化学和有机合成。Email: mym63@sina.com。

基金项目: 国家公益性行业(林业)科研专项项目(200904004)。

镇痛、抗菌、抗氧化和抗肿瘤等^[4-7]。而目前国内外学者对该属植物老鹳草的化学成分研究较少,为了充分开发和利用这一药用植物资源,我们对采自太白山地区的老鹳草进行系统的化学成分研究。

1 仪器与材料

R502B 型旋转薄膜蒸发仪,上海申生科技有限公司; Bruker avance III-400 超导核磁共振仪,瑞士布鲁克公司; XT5 显微熔点测定仪,北京市科仪电光仪器厂; 柱色谱硅胶(200~300 目),青岛海洋化工厂分厂; 薄层色谱硅胶 G,青岛海浪硅胶干燥剂厂; 柱色谱凝胶 Sephadex LH-20, Merck 公司。

老鹳草采自陕西省太白山地区,经西北农林科技大学林学院康永祥副教授鉴定为老鹳草(*Geranium wilfordii* Maxim.)。

2 方法与结果

2.1 提取和分离 老鹳草全草粗粉(7.35 kg),用 95% 工业乙醇常温条件下提取 3 次(每次浸泡 24 h),合并提取液,减压浓缩得乙醇提取物 668.23 g,将其混悬于适量的水中,分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取,减压回收溶剂,得到石油醚萃取物 79.78 g,乙酸乙酯萃取物 76.05 g,正丁醇萃取物 115.84 g。石油醚部分经硅胶柱色谱,用石油醚-乙酸乙酯(1:0, 2:1, 1:1, 0:1, V/V)梯度洗脱,得到 4 个组分(Fr. a- Fr. d),其中, Fr. b 组分经反复硅胶柱色谱,结合薄层色谱和重结晶得到化合物 1 (0.6 g)。乙酸乙酯部分经硅胶柱色谱,用石油醚-乙酸乙酯(1:0, 20:1, 10:1, 5:1, 2:1, 1:1, V/V)及乙酸乙酯-甲醇(1:0, 20:1, 10:1, 5:1, 2:1, 1:1, 0:1, V/V)梯度洗脱,得到 13 个组分(Fr. A-Fr. M),对所得 Fr. F 组分反复用硅胶柱色谱和凝胶柱色谱,结合薄层色谱和重结晶得到化合物 2(56 mg)、化合物 3(15 mg)、化合物 4(23 mg)、化合物 5(34 mg)、化合物 6(47 mg)。

2.2 结构鉴定 化合物 1 白色晶体(甲醇), m.p. 136~137 °C。Lieberman-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)δ: 5.35 (1H, d, J=5.1 Hz, H-6), 3.57~3.49 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, 19-CH₃), 0.68 (3H, s, 18-CH₃), 0.92 (3H, d, J=6.6 Hz, 21-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃)δ: 36.5 (C-1), 29.1 (C-2), 71.8 (C-3), 39.8 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.7 (C-7), 31.7 (C-8), 50.1 (C-9), 36.1 (C-10), 19.8 (C-11), 37.2

(C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14), 23.0 (C-15), 26.0 (C-16), 56.0 (C-17), 12.0 (C-18), 19.0 (C-19), 33.9 (C-20), 18.8 (C-21), 31.9 (C-22), 24.3 (C-23), 45.8 (C-24), 28.3 (C-25), 19.4 (C-26), 19.4 (C-27), 21.1 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献^[8]报道基本一致,故鉴定该化合物为 β- 谷甾醇。

化合物 2 白色粉末(甲醇), m.p. 152~153 °C。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 6.95 (2H, s, H-2, H-6), 9.29 (2H, s, 3-OH, 5-OH), 8.97 (1H, s, 4-OH), 4.20 (2H, q, J=7.1 Hz, -OCH₂CH₃), 1.27 (3H, t, J=7.1 Hz, -OCH₂CH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 119.7 (C-1), 108.7 (C-2), 146.0 (C-3), 138.7 (C-4), 146.0 (C-5), 108.7 (C-6), 166.3 (-CO-), 59.9 (-OCH₂CH₃), 14.6 (-OCH₂CH₃)。以上数据与文献^[9]报道基本一致,故鉴定该化合物为没食子酸乙酯。

化合物 3 无色针晶(甲醇), m.p. 132~133 °C。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 7.80 (1H, dd, J=7.9, 1.6 Hz, H-6), 7.52 (1H, dt, J=7.8, 1.7 Hz, H-4), 6.96 (1H, dd, J=8.0, 1.6 Hz, H-3), 6.92 (1H, dt, J=8.0, 1.6 Hz, H-5); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 135.7 (C-1), 161.7 (C-2), 117.1 (C-3), 130.4 (C-4), 113.1 (C-5), 119.7 (C-6), 172.3 (-COOH)。以上数据与文献^[10]报道基本一致,故鉴定该化合物为水杨酸。

化合物 4 黄色粉末(甲醇), m.p. >300 °C。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 7.29 (1H, s, H-7), 4.39 (1H, d, J=6.8 Hz, H-9), 2.98 (1H, dd, J=7.6, 18.7 Hz, H-10), 2.45 (1H, d, J=18.8 Hz, H-10), 4.08 (2H, q, J=6.5 Hz, -OCH₂CH₃), 1.18 (3H, t, J=6.8 Hz, -OCH₂CH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 146.4 (C-2), 138.7 (C-3), 115.7 (C-3a), 143.7 (C-4), 140.7 (C-5), 150.1 (C-6), 108.4 (C-7), 113.7 (C-7a), 160.6 (C-8), 41.2 (C-9), 37.5 (C-10), 193.6 (C-11), 172.3 (-CO-), 60.8 (-OCH₂CH₃), 13.9 (-OCH₂CH₃)。以上数据与文献^[11]报道基本一致,故鉴定该化合物为短叶苏木酚酸乙酯。

化合物 5 白色针晶(甲醇), m.p. 237~239 °C。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,表明存在酚羟基;溴甲酚绿反应阳性,表明存在羧基。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 12.26 (1H, brs, -COOH), 9.22 (2H, brs, 3-OH, 5-OH), 8.87 (1H, brs, 4-OH), 6.92 (2H, s, H-2, H-6); ¹³C-NMR(100 MHz, DM-

SO- d_6) δ : 120.7(C-1), 109.0(C-2), 145.7(C-3), 138.4(C-4), 145.7(C-5), 109.0(C-6), 167.6(-COOH)。以上数据与文献^[12]报道基本一致,故鉴定该化合物为没食子酸。

化合物 6 黄色针晶(甲醇), m.p. 236~238 °C, 盐酸-镁粉反应显红色, Molish 反应呈阳性, 表明为黄酮苷类化合物。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 10.19 (1H, s, 4'-OH), 9.60 (1H, s, 3-OH), 8.10 (2H, d, $J=8.9$ Hz, 2'-H, 6'-H), 6.94 (2H, d, $J=9.0$ Hz, 3'-H, 5'-H), 6.84 (1H, d, $J=2.0$ Hz, 8-H), 6.43 (1H, d, $J=2.0$ Hz, 6-H), 5.55 (1H, d, $J=1.1$ Hz, Rha 1-H), 1.13 (3H, d, $J=6.1$ Hz, Rha 6-CH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.7(C-2), 136.4(C-3), 176.2(C-4), 160.8(C-5), 99.3(C-6), 161.9(C-7), 94.8(C-8), 156.2(C-9), 105.1(C-10), 121.8(C-1'), 130.0(C-2', 6'), 115.7(C-3', 5'), 159.8(C-4'), 115.7(C-5'), 130.0(C-6'), 98.8(C-1''), 70.5(C-2''), 70.7(C-3''), 72.0(C-4''), 70.3(C-5''), 18.4(C-6'')。以上数据与文献^[13]基本一致,故鉴定该化合物为山奈酚-7-O- α -L-鼠李糖苷。

3 讨论

本研究采用硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱等技术对陕西省太白山地区的老鹳草化学成分进行了较为系统的研究,从中分离得到 6 个化合物,分别为 β -谷甾醇(1)、没食子酸乙酯(2)、水杨酸(3)、短叶苏木酚酸乙酯(4)、没食子酸(5)、山奈酚-7-O- α -L-鼠李糖苷(6),化合物 2, 3 和 4 均为首次从该植物中分离得到,丰富了对老鹳草化学成分的研究成果,为充分开发和利用这一药用植物资源提供了物质基础。

参考文献:

- [1] 中国植物志编委会. 中国植物志 (43 卷第 1 册)[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 22-23.
- [2] 李琳波, 马天波, 肖月星, 等. 青岛老鹳草化学成分的研究[J]. 中草药, 2000, 31(2): 92-93.
- [3] 韩明, 蒯志铎, 薛福玲, 等. 三种中草药抗氧化性研究[J]. 光谱实验室, 2009, 26(6): 1480-1484.
- [4] Hammami I, Mohamed AT, Ahmed R. Chemical compositions, antibacterial and antioxidant activities of essential oil and various extracts of *Geranium sanguineum* L. flowers[J]. Archives of Applied Science Research, 2011, 3(3): 135-144.
- [5] Yang YC, Li J, Zu YG, et al. Optimisation of microwave-assisted enzymatic extraction of corilagin and geraniin from *Geranium sibiricum* Linne and evaluation of antioxidant activity[J]. Food Chemistry, 2010, 122: 373-380.
- [6] 金晴昊, 崔京浩, 郭建鹏. 老鹳草的研究进展[J]. 时珍国医国药, 2005, 16(9): 840-841.
- [7] Kuepeli E, Tatli II, Akdemir ZS, et al. Estimation of antinociceptive and anti-inflammatory activity on *Geranium pratense* subsp. finitimum and its phenolic compounds[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2007, 114(2): 234-240.
- [8] Zhang Y, Zhang TT. Studies on the Chemical Constituents from the Stem and Leaves of *Tagetes erecta*[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2010, 33(9): 1412-1414.
- [9] 赵倩, 刘钊, 李清娟, 等. 月季花化学成分的研究[J]. 中草药, 2012, 43(8): 1484-1488.
- [10] 李占林, 芦晓燕, 孟大利, 等. 苦马豆根和茎中化学成分的研究[J]. 中草药, 2005, 36(1): 25-26.
- [11] 沙东旭, 刘英华, 王龙顺, 等. 叶下珠化学成分的研究[J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(3): 176-178.
- [12] 王素娟, 裴月湖. 白桦叶化学成分的研究[J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(4): 256-257.
- [13] Lee MW, Lee YA, Park HM, et al. Antioxidative Phenolic Compounds from the Roots of *Rhodiola sachalinensis* A. Bor [J]. Archives of Pharmacal Research, 2000, 23 (5): 455-458.

(编辑: 宋威)

•《中药新药与临床药理》杂志征稿启事•

为促进学术交流和繁荣,推动中医药研究工作,本刊坚持“尊重传统,谋求创新,突出特色”的发展方向,近期将采取以下新举措:“中药药效与毒理学、新技术与新方法、中药化学成分研究、色谱指纹图谱研究、临床研究、不良反应与合理用药”等栏目将加快编辑速度、增加发稿版数、缩短出版周期。敬请广大作者和读者予以特别关注和支持,欢迎赐稿。投稿邮箱:tg@zyxy99.com。网址:www.zyxy99.com。联系电话:020-36585483, 36585613, 36585525, 36585526。

(本刊讯)