

龙芽草化学成分研究

武海波, 蓝晓聪, 王文蜀*

中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081

摘要: 从药用植物龙芽草(*Agrimonia pilosa* Ledeb)全草的95%乙醇提取物中分离得到4个化合物, 通过理化性质及波谱学方法分别鉴定为豆甾-5-烯-3 β , 7 β -二醇(1)、豆甾-5-烯-3 β , 7 α -二醇(2)、豆甾-3 β , 6 α -二醇(3)和 β -谷甾醇(4)。化合物1~3均为首次从龙芽草中分离得到。

关键词: 蔷薇科; 龙芽草属; 龙芽草; 豆甾二醇; 谷甾醇

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

Chemical Constituents from *Agrimonia pilosa* Ledeb

WU Hai-bo, LAN Xiao-cong, WANG Wen-shu*

College of Life and Environment Science, Minzu University of China, Beijing 100081, China

Abstract: The 95% ethanol extract of the whole medicinal plants *Agrimonia pilosa* Ledeb was separated by silica gel column chromatography and thin layer chromatography to afford four compounds, which were identified as stigmast-5-ene-3 β , 7 β -diol (1), stigmast-5-ene-3 β , 7 α -diol (2), stigmastane-3 β , 6 α -diol (3) and β -sitosterol (4) on the basis of spectroscopic analysis and comparison with the reported data. Compounds 1-3 were isolated from *A. pilosa* for the first time.

Key words: Rosaceae; *Agrimonia*; *Agrimonia pilosa* Ledeb; stigmastane-3 β , 6 α -diol; β -sitosterol

龙芽草(*Agrimonia pilosa* Ledeb)又名仙鹤草, 为蔷薇科(Rosaceae)龙芽草属(*Agrimonia*)多年生草本植物。龙芽草属世界上有20余种, 欧洲中部以及苏联、蒙古、朝鲜、日本和越南北部均有分布, 我国约有4种, 南北各省区均产^[1]。现代药理学研究证实, 龙芽草具有收敛止血、截疟、止痢、解毒等作用^[2]。早期文献报道其主要成分有仙鹤草素、仙鹤草内酯、鞣质、甾醇、有机酸、酚性成分、皂苷、仙鹤草酚(A、B、C、D、E)等^[3]。为研究和开发民族地区天然资源, 我们对产于四川凉山彝族自治州的龙芽草全草进行了较系统的化学成分研究。从中分离得到四个化合物, 利用核磁共振等现代波谱数据确定了化合物结构为豆甾-5-烯-3 β , 7 β -二醇(1)、豆甾-5-烯-3 β , 7 α -二醇(2)、豆甾-3 β , 6 α -二醇(3)和 β -谷甾醇(4)。化合物1~3均为首次从龙芽草中分离得到。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

JA2003 电子天平(上海恒平仪器厂); RE52AA 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); KQ5200E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); SHB-B95 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司); BT224S 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司); WRR 熔点仪(上海精密仪器有限公司); JASCO V-550 紫外可见分光光度计(日本分光公司); Bruker-VERTEX 70 FT-IR 红外光谱仪; Bruker ARX 400 超导核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司); Agilent 6890N-5975N 质谱仪(美国安捷伦科技有限公司)。95%乙醇, 氯仿, 丙酮, 石油醚, 甲醇, 乙酸乙酯(均分析纯, 北京化工厂); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶与 200~300 目柱色谱硅胶(青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20(Pharmacia); Acetone-d₆(北京化工厂); 显色剂为10%硫酸-乙醇。

龙芽草(*Agrimonia pilosa* Ledeb)采自四川凉山, 由中科院植物研究所陈艺林教授鉴定, 标本存放于中央民族大学生命与环境科学学院。

1.2 提取与分离

龙芽草全草 1.45 kg, 95%乙醇提取三次, 每次浸泡一周。提取液回收乙醇, 得浸膏 50 g。50 g 硅

收稿日期: 2010-06-22 接受日期: 2010-08-09

基金项目: 中央民族大学“111 引智工程”项目资助 B08044; 中央民族大学“985”工程项目资助(MUC985-14, MUC98507-08); 北京市教委科技成果转化与产业化项目。

* 通讯作者 Tel: 86-10-68932242; E-mail: wangwshu@gmail.com

胶拌匀浸膏, 1 kg 硅胶装柱, 以石油醚/乙酸乙酯溶剂系统经硅胶柱层析, 梯度由 30:1 至 1:1 至纯乙酸乙酯, 洗脱共得到 10 个馏分 (F1 ~ F10)。F4 静置后有针晶析出, 经 Sephadex LH-20 洗脱, 以氯仿/甲醇 (1:1) 为洗脱剂, 得到化合物 4 (43 mg); F8 经硅胶柱层析, 以氯仿/丙酮 (10:1) 为洗脱剂, 多次柱层析后薄层制备, 以石油醚/丙酮 (5:1) 为展开剂, 连续展三次, 得到化合物 1 (8.4 mg) 和 2 (49.1 mg); F9 经硅胶柱层析, 以氯仿/丙酮 (8:1) 为洗脱剂, 多次柱层析后薄层制备, 以石油醚/丙酮 (5:1) 为展开剂, 连续展三次, 得到化合物 3 (11.1 mg)。

2 结构鉴定

化合物 1 无色胶状物 (丙酮), 薄层检测在紫外灯 254 nm 下无荧光, 10% 硫酸-乙醇显色加热氧化后显蓝色。ESI-MS m/z : 431 [M + H]⁺。¹H NMR (Acetone-*d*₆, 400 MHz) δ : 5.25 (1H, brs, H-6), 3.80 (1H, brs, H-7), 3.56 (1H, m, H-3), 1.04 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-21), 0.85 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-29), 0.84 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-26), 0.80 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C NMR (Acetone-*d*₆, 100 MHz) δ : 37.0 (C-1, CH₂), 31.6 (C-2, CH₂), 71.4 (C-3, CH), 41.7 (C-4, CH₂), 143.5 (C-5, C), 125.4 (C-6, CH), 73.4 (C-7, CH), 40.9 (C-8, CH), 48.3 (C-9, CH), 36.4 (C-10, C), 21.1 (C-11, CH₂), 39.5 (C-12, CH₂), 42.9 (C-13, C), 55.3 (C-14, CH), 26.4 (C-15, CH₂), 28.4 (C-16, CH₂), 56.2 (C-17, CH), 11.9 (C-18, CH₃), 19.1 (C-19, CH₃), 36.0 (C-20, CH), 18.8 (C-21, CH₃), 34.0 (C-22, CH₂), 26.3 (C-23, CH₂), 45.8 (C-24, CH), 29.2 (C-25, CH), 19.7 (C-26, CH₃), 18.9 (C-27, CH₃), 23.0 (C-28, CH₂), 12.0 (C-29, CH₃)。以上数据与文献^[4]报导的豆甾-5-烯-3 β , 7 β -二醇基本一致。

化合物 2 无色胶状物 (丙酮), 薄层检测在紫外灯 254 nm 下无荧光, 10% 硫酸-乙醇显色加热氧化后显蓝色。ESI-MS m/z : 431 [M + H]⁺。¹H NMR (Acetone-*d*₆, 400 MHz) δ : 5.55 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-6), 3.80 (1H, m, H-7), 3.54 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-21), 0.88 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-29), 0.84 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-26), 0.81 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C NMR (Acetone-*d*₆, 100 MHz) δ : 37.0 (C-1, CH₂), 31.4 (C-2, CH₂), 71.4 (C-3, CH), 42.0 (C-

4, CH₂), 143.8 (C-5, C), 123.9 (C-6, CH), 65.4 (C-7, CH), 37.5 (C-8, CH), 42.3 (C-9, CH), 37.4 (C-10, C), 21.7 (C-11, CH₂), 39.2 (C-12, CH₂), 42.2 (C-13, C), 49.4 (C-14, CH), 25.9 (C-15, CH₂), 28.3 (C-16, CH₂), 55.7 (C-17, CH), 11.7 (C-18, CH₃), 18.3 (C-19, CH₃), 36.1 (C-20, CH), 18.8 (C-21, CH₃), 33.9 (C-22, CH₂), 26.0 (C-23, CH₂), 45.8 (C-24, CH), 29.1 (C-25, CH), 19.8 (C-26, CH₃), 19.0 (C-27, CH₃), 23.0 (C-28, CH₂), 12.0 (C-29, CH₃)。以上数据与文献^[4]报导豆甾-5-烯-3 β , 7 α -二醇基本一致。

化合物 3 无色胶状物 (丙酮), 薄层检测在紫外灯 254 nm 下无荧光, 10% 硫酸-乙醇显色加热氧化后显蓝色。ESI-MS m/z : 433 [M + H]⁺。¹H NMR (Acetone-*d*₆, 400 MHz) δ : 3.67 (1H, m, H-6), 3.35 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.88 (3H, t, $J = 6.3$ Hz, H-29), 0.85 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-26), 0.84 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C NMR (Acetone-*d*₆, 100 MHz) δ : 37.3 (C-1, CH₂), 32.3 (C-2, CH₂), 71.3 (C-3, CH), 32.6 (C-4, CH₂), 51.5 (C-5, CH), 69.5 (C-6, CH), 42.6 (C-7, CH₂), 34.4 (C-8, CH), 54.0 (C-9, CH), 36.3 (C-10, C), 21.1 (C-11, CH₂), 39.9 (C-12, CH₂), 42.7 (C-13, C), 54.6 (C-14, CH), 23.3 (C-15, CH₂), 28.4 (C-16, CH₂), 56.2 (C-17, CH), 11.9 (C-18, CH₃), 13.4 (C-19, CH₃), 36.4 (C-20, CH), 19.0 (C-21, CH₃), 34.0 (C-22, CH₂), 25.3 (C-23, CH₂), 45.8 (C-24, CH), 29.2 (C-25, CH), 19.9 (C-26, CH₃), 18.8 (C-27, CH₃), 23.0 (C-28, CH₂), 11.9 (C-29, CH₃)。以上数据与文献^[5]报导的豆甾-3 β , 6 α -二醇基本一致。

化合物 4 白色针晶 (氯仿), mp. 140 ~ 142 °C, 薄层检测在紫外灯 254 nm 下无荧光, 10% 硫酸-乙醇显色加热氧化后显紫红色。同 β -谷甾醇标准品 TLC 对照, 混合点样后经多个展开系统展开均为 1 个斑点, 混合后测定熔点不降, 确定该化合物为 β -谷甾醇。

参考文献

- 1 The Editorial Board of the Flora of China of Chinese Academy of Sciences (中国科学院中国植物志编辑委员会). Flora of China (中国植物志). Beijing: Science Press, 2005. 457. (下转第 65 页)