大花红景天乙醇提取物的化学成分研究

吴少雄[1]，郭亚东[2]，郭祀远[2]，李琳[2]，王保兴[3]，马涛[1]
（1.昆明医学院食品与营养研究所，云南 昆明 650031）（2.华南理工大学轻工与食品学院，广东 广州 510640）
（3.云南瑞升科技有限公司，云南 昆明 650223）

摘要：研究了人工种植的大花红景天醇提物的化学成分。采用溶剂法和柱色谱法分离纯化，通过波谱分析鉴定其化合物的结构。结果表明，从 70%乙醇提取物中分离得到 4 个化合物，分别鉴定为 3,5,7,8-四羟基-黄酮 4′-氧-α-L-鼠李糖吡喃甙(1)、草质素-7-0-(3''-0-*β*-D-葡萄糖基)-α-L-鼠李糖苷(2)、酪醇(3)、红景天苷(4)。而且化合物Ⅰ为首次从该种植物中分离得到。人工种植的大花红景天其主要成分与野生相同，药材质量与野生的相似.可以相互替代使用。

关键词：大花红景天；人工栽培；化学成分
中图分类号：TS201.1；**文献标识码：**A；**文章篇号:**1673-9078(2008)04-0322-03

Study of the Chemical Constituents of Ethanol Extracts of *Rhodiola Crenulata*.H

WU Shao-xiong[1], GUO Ya-dong[2], GUO Si-yuan[2], LI Lin[2], WANG Bao-xing[3], MA Tao[1]
(1.Research Institute of Nutrition and Food science, Kumming Medical College, Kumming 650031, China)(2.College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640; China)(3.Yunnan reascend science & technology Co. Ltd., Kumming 650223, China)

Abstract: The chemical constituents of the ethanol extracts of an artificial planted herb, *Rhodiola Crenulata*.H were studied. The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography and structurally elucidated by spectrum analysis. Results showed that four compounds were obtained and identified as 3,5,7,8-tetrahydroxyl flavone 4′-O-α-L–rhamnopyranoside(1), rhodiosin(2), tyrosol(3), and Salidroside(4), among which compounds 1 was firstly isolated from this kind of plant. We may conclude that the main chemical constituents and the quality of the artificial planted *Rhodiola Crenulata*.H were similar to those of the wild.

Key words: *Rhodiola Crenulata.H*; artificial plantation; chemical constituents.

大花红景天（*Rhodiola Crenulata. H*）为景天科（*Crassulaceae*）红景天属（*Rhodidal*）植物，其根及根茎可作药用。主要分布在中国云南、四川、西藏等高寒山区[1]。该属植物具有强壮、抗缺氧、抗寒冷、抗疲劳、抗辐射的作用[2]。我国食品与药品监督管理局已经批准将红景天作为保健食品原料，为广泛开发应用提供了依据。由于对其开发利用的加大，大花红景天的野生资源显得十分匮乏，因此，云南在香格里拉地区对大花红景天进行了人工栽培，并获得成功。通过系统的文献查阅，未见国内外对其化学成分的研究报道，本研究对其醇提取物进行系统的化学成分研究。采用溶济萃取、硅胶柱色谱、sephadexLH-20 凝胶柱色谱等提取分离技术，分离得到 4 个化合物，利用现代波谱学技术鉴定其结构。为人工种植的大花红景天资源开发利用提供了科学依据。

收稿日期：2007-12-08
作者简介：吴少雄(1965-)，男，博士，副教授，主要从事食品化学与营养研究

1 仪器与材料

NMR：Bruker DRX-500 超导核磁共振仪，以 TMS 为内标；MS：Finnigan Trace DSQ 四极杆质谱仪；IR：Bruker Tensor 27 FT-IR 红外光谱仪（溴化钾压片）；旋转薄膜蒸发器：上海亚荣生化仪器厂。硅胶：柱层析硅胶（200-300 目），薄层层析硅胶 G 预制板，青岛海洋化工厂生产。凝胶：Sephadex LH-20 Phamacia 公司；大孔树脂：AB-8 型，南开大学化工厂出品。显色剂：碘蒸气；10%（*V/V*）浓硫酸乙醇溶液。所用试剂均为分析纯。大花红景天醇提浸膏（用 70%乙醇提取）购自云南英茂实验室。

2 提取和分离

取大花红景天醇提浸膏 1.5 kg，加适量水溶解浸膏，呈悬浊液，依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇反复萃取，将各部分低温减压浓缩，干燥后分别得到石油醚部位（3 g）、乙酸乙酯部位（69.2 g）、正丁醇部位（30.6 g）。乙酸乙酯部分经硅胶柱色谱分离，以氯仿-甲醇梯度洗脱，再反复经 Sephadex LH-20 柱色谱（甲醇洗脱）分离得到化合物 1~3；正丁醇浸膏（30.6 g），用适量的水溶解，滤过，滤液上已处理好的 AB-8 型大孔树脂，依次用水，95%乙醇洗脱，收集醇洗脱液，浓缩至流浸膏状制得醇洗脱部分，经硅胶柱色谱分离，以氯仿-甲醇梯度洗脱，再经 Sephadex LH-20 柱色谱（甲醇洗脱）分离得到化合物 4 化合物的结构式见图 1。

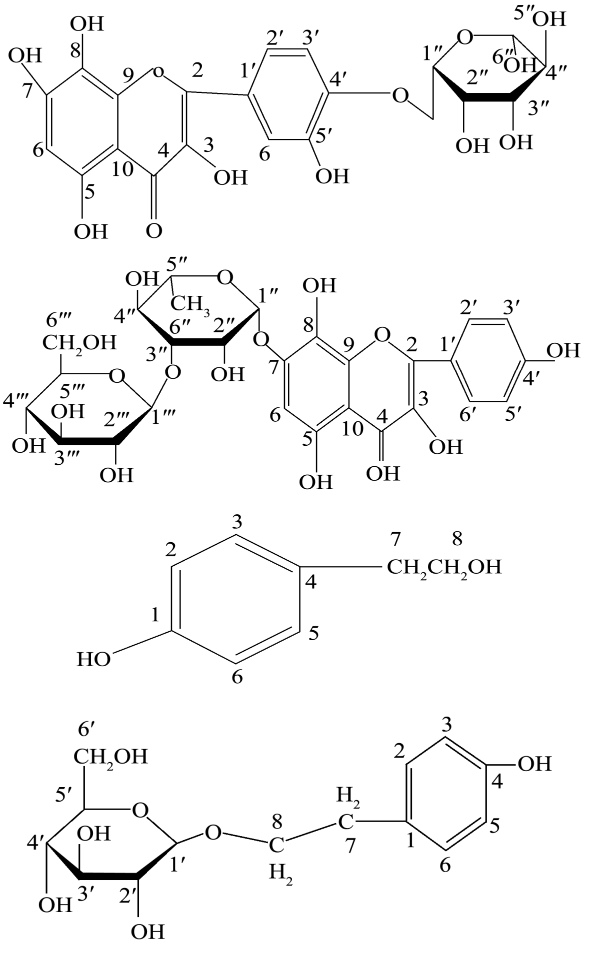

图 1 化合物的结构式[3-7]

Fig.1 Structure formula of compounds

3 结构鉴定

化和物 1：黄色粉末。IRν$_{max}$ cm^{-1}: 3424(ν$_{OH}$),1655(ν$_{c=o}$),1609,1565,1512,1448(苯环).FAB$^-$－MS: m/z: 448（M$^+$-1）.EI-MS: m/z: 302（M$^+$-Rha）. ^{1}H NMR (CD$_3$OD)δ：8.15 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2’, 6’), 6.87 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3’, 5’), 6.61 (1H, s, H-6), 5.52 (1H, brs, H-1”), 4.15 (1H, brs, H-2”), 3.98 (1H, dd, J = 2.7, 9.9 Hz, H-3”), 3.48-3.73 (2H, m, H-4”, 5”), 1.26 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-6”).^{13}C NMR (CD$_3$OD)δ：177.6 (C-4), 160.6 (C-4’), 153.7 (C-7), 151.4 (C-5), 148.7 (C-2), 146.1 (C-9), 137.2 (C-3), 131.0 (C-2’, 6’), 128.4 (C-8), 123.8 (C-1’), 116.2 (C-3’, 5’), 106.0 (C-10), 100.9 (C-1”), 99.2 (C-6), 73.7 (C-4”), 72.0 (C-2”), 71.7 (C-3”), 71.1 (C-5”), 18.0 (C-6”).以上图谱数据与文献[3]报道的 3,5,7,8-四羟基-黄酮 4′-氧-α-Ｌ-鼠李糖吡喃苷一致，故该化合物确定为 3,5,7,8-四羟基-黄酮 4′-氧-α-Ｌ-鼠李糖吡喃苷。即德钦红景天苷（rhodiolatuntoside）.

化合物 2：黄色针晶。IRν$_{max}$ cm^{-1}: 3426（ν$_{OH}$），1655（ν$_{c=o}$），1611,1573,1512,1452(苯环). FAB$^-$－MS: m/z: 609（M$^+$-1）.EI-MS: m/z: 302（M$^+$-Rha，Glu）. ^{1}H NMR (CD$_3$OD)δ：8.17 (2H, d, J = 7.9 Hz, H-2’, 6’), 6.88 (2H, d, J = 7.9 Hz, H-3’, 5’), 6.62 (1H, s, H-6), 5.55 (1H, brs, H-1”), 4.66 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1”’), 4.42 (1H, brs, H-2”), 4.14 (1H, dd, J = 2.6, 6.6 Hz, H-3”), 3.33-3.92 (8H, m, H-4”, 5”, 2”’, 3”’, 4”’, 5”’, 6”’), 1.26 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-6”).^{13}C NMR (CD$_3$OD)δ：177.7 (C-4), 160.7 (C-4’), 153.6 (C-7), 151.0 (C-5), 148.7 (C-2), 146.0 (C-9), 137.2 (C-3), 131.1 (C-2’, 6’), 128.5 (C-8), 123.8 (C-1’), 116.3 (C-3’, 5’), 106.1 (C-10), 105.7 (C-1”’), 100.6 (C-1”), 99.1 (C-6), 82.4 (C-3”), 77.9 (C-5”’), 77.8 (C-3”’), 75.4 (C-2”’), 72.5 (C-4”’), 71.3 (C-4”), 71.1 (C-2”), 70.8 (C-5”), 62.4 (C-6”’), 18.1 (C-6”).以上图谱数据与文献[4]报道的草质素 7-O-（3”-O-β-D-葡萄糖基）-α-L-鼠李糖苷一致，故该化合物确定为草质素 7-O-（3”-O-β-D-葡萄糖基）-α-L-鼠李糖苷（rhodiosin）。

化合物 3：IRν$_{max}$ cm^{-1}: 3392,3146（ν$_{OH}$），3024（ν$_{=C-H}$），1613,1598（苯环）.EI-MS: m/z: 138(M$^+$),108,107,91,77. 2.70（2H，t，J$_1$ =7.2Hz，H-7），3.67（2H，t，J$_1$ =7.2 Hz，H-8），6.70（2H，d，J =8.4 Hz，H-2.6）, 7.01(2H，d，J =8.4 Hz，H-3.5)。^{13}C NMR（CD$_3$OD）δ：156.7(C-1)，131.1（C-4）,130.9（2C, C-2. 6），116.1（2C , C-3, 5），64.8（C-8），39.4（C-7）。以上图谱数据与文献[5,6]报道的酪醇一致，故该化合物确定为酪醇（tyrosol）。

化合物 4：IRν$_{max}$ cm^{-1}: 3594（Ar-OH），1615，1597，1517，823（苯环对位取代）。FAB$^-$－MS: m/z: 299（M$^+$-1）.EI-MS: m/z: 138(M$^+$),121,120,107,91.^{1}H NMR（CD$_3$OD）δ：2.82（2H，t，J$_1$=7.2 Hz,H-7），3.67（2H，

（下转第 326 页）