维普资讯 http://www.cqvip.com

云 南 植 物 研 究 1999, 21 (4): 525 - 530
Acta Botanica Yunnanica

德钦红景天的化学成分

陈纪军、陈金素*、陈泗英、周 俊
(中国科学院昆明植物研究所、云南 昆明 650204)

R284.1
Q949.751.1

摘要：从云南产德钦红景天 *Rhodiola atuntsuensis* (Praeg.) Fu 的根及根茎中首次分离得到 8 个化合物。根据各项光谱数据及化学反应鉴定其中一个新黄酮甙的结构为 3, 5, 7, 8 - 四羟基 - 黄酮 4′ - 氧 - α - L - 鼠李糖吡喃甙，命名为德钦红景天甙 (rhodiolatuntoside, **2**)，另外 7 个已知化合物分别是草质素 - 8 - 甲醚 (herbacetin - 8 - methyl ether, 1)，槲皮素 (quercetin, **3**)，芦丁 (rutin, **4**)，酪醇 (tyrosol, **5**)，红景天甙 (salidroside, **6**)，没食子酸 (gallic acid, **7**) 和 β - 谷甾醇 (- sitosterol, **8**)。

关键词：景天科；德钦红景天；德钦红景天甙 化学成分
中图分类号：Q 946 **文献标识码**：A **文章编号**：0253 - 2700(1999)04 - 0525 - 06

The Chemical Constituents of *Rhodiola atuntsuensis*

CHEN Ji - Jun, CHEN Jin - Su*, CHEN Si - Ying, ZHOU Jun
(*Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences*, Kunming 650204)

Abstract: One new compound, 3, 5, 7, 8 - tetrahydroxyl flavone 4′ - O - α - L - rhamnopyranoside named rhodiolatuntoside (**2**), along with 7 known compounds, herbacetin - 8 - methyl ether (**1**), quercetin (**3**), rutin (**4**), tyrosol (**5**), salidroside (**6**), gallic acid (**7**) and β - sitosterol (**8**), which were firstly isolated from *Rhodiola atuntsuenseis*, was structurally elucidated based on the spectral and chemical data

Key words: Crassulaceae; *Rhodiola atuntsuensis*; Rhodiolatuntoside

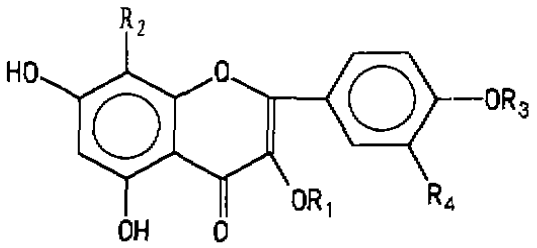
红景天属 (*Rhodiola* L.) 植物在全世界有 90 种，我国有 70 多种，其中云南产 35 种及 1 变种，为多年生草本或亚灌木植物，常具肉质、匍匐根状茎，喜生于海拔 3500 ~ 5000 m 的石灰岩、花岗岩山地冰川、山梁草地或山谷岩石上，多能在极其恶劣而多变的自然环境中生存（中国科学院中国植物志编委会，1984）。前苏联科学家对本属植物研究表明其中一些植物具有抗缺氧、耐寒冷、抗疲劳和微波辐射功能，而且还可提高工作效率，延缓机体衰老、防治老年性疾病等，故在医学上具有重要的意义。化学研究表明该属植物主要含有脂肪、蜡质、甾醇、酚性化合物、黄酮类、有机酸、鞣质、蛋白质、水溶性成分等，尤以黄酮类居多。药理学研究表明它们所含红景天甙、酪醇、以及二苯甲基六氢吡啶为其有效成分。国外主要由前苏联学者对红景天属植物进行了化学研究，此方面已有综述报道

*云南中医学院中药系九〇届实习生，现工作于云南省中医院。

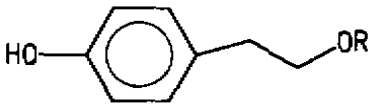
收稿日期：1999 - 02 - 04、1999 - 05 - 06 接受发表

维普资讯 http://www.cqvip.com

(明海泉等，1988)。而国内对高山红景天（*R. ascachalinensis* A. Borl)(卢希贤等，1980)和喜马红景天［*R. himalensis* (D. Don) S. H. Fu］(邱林刚等，1989）等也进行了化学研究。为了进一步发掘我国的红景天植物资源，我们首次对产于云南德的钦红景天［*R. atuntsuensis* (Praeg). Fu］进行了化学研究。从该植物的70% EtOH提取物中，以石油醚，乙酸乙酯和正丁醇分配萃取，用硅胶，聚酰胺，大孔吸附树脂和反相MCI CHP－20作柱层析材料，分离得到化合物1～8。根据光谱数据以及化学方法，推定它们的结构为草质素－8－甲醚（herbacetin－8－methyl ether，**1**），槲皮素（quercetin，**3**），芦丁（rutin，**4**），酪醇（tyrosol，**5**），红景天甙（salidroside，**6**），没食子酸（gallic acid，**7**）和β－谷甾醇（β－sitosterol，**8**），以及一新黄酮甙**2**，其结构为3，5，7，8－四羟基－黄酮4′－氧－α－L－鼠李糖吡喃甙，命名为德钦红景天甙。本文详细报告它们的分离和结构鉴定。



	R_1	R_2	R_3	R_4
1	H	OMe	H	H
2	H	OH	Rha	H
3	H	H	H	OH
4	Rha$^{1\to6}$Glc	H	H	OH



5 R = H

6 R = Glc

化合物2 黄色无定形粉末（甲醇），分子式$C_{21}H_{20}O_{11}$，mp＞350℃。UV中的278 nm（带Ⅱ）和386 nm（带Ⅰ）及IR中的3700～3000，1655，1600，1560，1505，1440 cm^{-1}，说明**2**为黄酮醇，结合IR中的1070，1055，1006 cm^{-1}，进一步表明**2**为一黄酮甙。**2**的^{1}H－

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 1　化合物 1～7 的 ^{13}C NMR 化学位移值（δ）

Table 1　^{13}C NMR chemical shifts for compounds 1～7

C	1[a]	2[b]	3[a]	4[a]	5[b]	6[b]	7[b]
1					64.02t	71.37t	123.05s
2	146.99s	146 18s	146.94s	156.50s	39.73t	36.16 t	110.60d
3	135.77s	138.92s	135.77s	133.38s	130.71s	129.79s	147.49s
4	176.19s	177.85s	175.90s	175.90s	130.71d	130.72d	140.42s
5	155.56s	151.55s	160.78s	160.78s	116.27d	116.45d	147.49s
6	98.59d	99.75d	98.29d	98.29d	157.34s	157.45s	110.60d
7	158.59s	153.40s	163 95s	163.95s	116.27d	116.45d	169.80s
8	126.78s	129.12s	93.47d	93.47d	130.71d	130.72d	
9	149.80s	148.34s	158.25s	158.25s			
10	103.15s	106.34s	103.10s	103 10s			
1′	122.03s	123.40s	122.08s	122.08s			
2′	129.51d	130.81d	115.17d	115.17d			
3′	115.74d	116 30d	145.14s	145.14s			
4′	159.34s	160.18s	147.77s	147.77s			
5′	115.74d	116.30d	115.68d	115.68d			
6′	129.51d	130.81d	120 12d	120.12d			
OMe－8	61.09q						
Glc C－1				101.27d		104.83d	
2				74.25d		75.33d	
3				76.54d		78.53d	
4				70.65d		71.93d	
5				75.96d		78.68d	
6				67.05t		63.03t	
Rha C－1		101.44d		100.76d			
2		71.68d		70.41d			
3		72 39d		70.10d			
4		73.66d		71.96d			
5		71.34d		68.25d			
6		18.47q		17.68q			

a：在 DMSO－d_6 测定；b：在 C_5D_5N 中测定

NMR 中的 δ 8.67（2H，d，J = 8.8 Hz）和 7.24（2H，d，J = 7.2 Hz）共振信号，说明 2 的 B 环上有两组邻位质子，即 C－4′被取代，而 δ 6.30（1H，s）说明 A 环上有 1 个孤立质子，该 ^{1}H NMR 数据与草质素（herbacetin）的相吻合（中国科学院上海药物研究所植物化学研究室，1981）。其 ^{13}C NMR 中归属甙元的化学位移值也与草质素相一致，另外还有一组与 L－鼠李糖吡喃甲基甙相对应的信号 δ101.44，71.68，72.39，73.66，71.34，18.47。将 2 进行酸水解，经 TLC 检查出鼠李糖和一黄酮说明化合物 2 为草质素和 L－鼠李糖组成的甙。^{1}H NMR 中的 δ 4.68（1H，d，J＝2.9 Hz）为鼠李糖端基质子信号，示鼠李糖为 α 构型。为了准确推定 α－L－鼠李糖在黄酮甙元上的确切成甙位置，加入各种黄酮体诊断试剂考察它的 UV 光谱各吸收带的变化。2 在甲醇中带Ⅰ吸收峰 384 nm，带Ⅱ吸收峰 276 nm。当加入甲醇钠，带Ⅰ出现在 410 nm，仅红移 17 nm，说明 C－4′位无游离羟基存在；当加入醋酸钠，带Ⅱ出现在 271 nm；当加入醋酸钠－硼酸，带Ⅱ出现在 276 nm，带Ⅱ红移 5 nm，

维普资讯 http://www.cqvip.com

说明A环有邻二酚羟基存在；当加入三氯化铝－盐酸，带1出现在446 nm，红移63 nm，说明C－3及C－5位有游离羟基存在。以上数据表明α－L－鼠李糖吡喃基与C－4′羟基成甙，故2的结构被推定为：3，5，7，8－四羟基黄酮4′－氧－α－L－鼠李糖吡喃甙，系一新化合物，命名为德钦红景天（rhodiolatuntoside）。

实验部分

熔点用微量熔点仪测定，温度计未经校正。UV用210型分光光度仪测定，乙醇或甲醇作溶剂。IR用Perkin－Elemer 577型分光光度仪测定，溴化钾压片。EI－MS用Finnigan 4150型质谱仪，采用20或70eV的轰击电离源。NMR用Bruker WH－400超导核磁共振仪测定，TMS作内标，C_5D_5N或DMSO－d_6作溶剂。上海五四农场出品的100－140目聚酰胺，天津骨胶厂出品的D_{101}大孔吸附树脂，青岛海洋化工厂出品的200－300目硅胶及H硅胶，以及日本三菱化成公司出品的MCI CHP－20作为柱层析吸附材料；薄层层析用GF_{254}硅胶薄板和纸层析指导分离。展开剂：A，丙酮－石油醚（2:3，v/v）；B，甲醇－氯仿（5:95－10:90）；C，氯仿－甲醇－水（50:10:1—30:10:1—20:10:1）；D，乙酸乙酯－石油醚（1:1）；E，正丁醇－醋酸－水（4:1:5，上层）。显色剂：10%硫酸－乙醇溶液；B，1%三氯化铝乙醇溶液；C，2%苯胺－邻苯二甲酸。

干燥德钦红景天［*R. atuntsuensis*（Praeg.）Fu］．根及根茎粗粉2.45 kg，用70%乙醇于水浴上回流提取3次，每次4 h，趁热过滤，合并提取液，减压回收溶剂得乙醇提取物。该提取物悬浮于水中，依次用石油醚，乙酸乙酯和正丁醇萃取，回收溶剂得石油醚部分（3.1 g），乙酸乙酯部分（17.7 g）和正丁醇部分（66.5 g），母液于水浴上蒸干得残渣310 g。乙酸乙酯部分使用硅胶柱层析（氯仿－甲醇－水，50:10:1；乙酸乙酯－石油醚，2:3），聚酰胺柱层析（乙醇－水，3:7）反复纯化得化合物**1**（220 mg），**2**（23 mg），**3**（180 mg），**4**（85 mg），**5**（120 mg），**8**（73 mg）。正丁醇部分和母液部分分别以D_{101}大孔吸附树脂（乙醇－水，10:90－70:30）和聚酰胺（乙醇－水，30:70）柱层析得化合物**6**（240 mg），**8**（130 mg）。

草质素－8－甲醚（herbacetin－8－methyl ether，1）： 黄色针状结晶（甲醇）；mp 269～271°C；UV λ_{max}^{EtOH} nm（logε）：222（4.23），254（4.01，sh），274（4.19），319（3.94，sh），379（4.04）；UVλ_{max}（MeOH）nm：222，252（sh），272，325，374；UVλ_{max}（MeOH＋NaOH）nm：223，282，324，414；UVλ_{max}（MeOH＋NaAc）nm：221（vs），253（sh），281，310，398；UVλ_{max}（MeOH＋NaAc＋H_3BO_4）nm：221（vs），249（sh），272，324，375；UVλ_{max}（MeOH＋$AlCl_3$）nm：225，273，309，358，436；UVλ_{max}（MeOH＋$AlCl_3$）nm；UVλ_{max}（MeOH＋$AlCl_3$＋HCl）nm：225，257（sh），272，308，358，436；IRν_{max} cm^{-1}：3600－300（OH），1655（C＝O），1600，1560，1505，1440（芳环）；EI－MS（70ev）m/z：317（M^+＋1），316（M＋），301（M^+－Me，基峰），287（M^+－CO－1），273（301－CO），139（A_2＋1），121（B_2^+），107（A_2－OMe），93（B_2^+（CO），77，65，51；^{1}H NMR（C_5D_5N）δ 3.97（3H，s，OMe－8），6.79（1H，s，H－6），7.37（2H，dd，J＝7.0，2.0 Hz，H－3′，5′），8.70（2H，br. d，J＝8.9 Hz，H－2′，6′）；^{13}C NMR数据见表1。上述光谱数据与文献报道

维普资讯 http://www.cqvip.com

的草质素－8－甲醚相吻合。

德钦红景天甙（rhodiolatuntoside，2） 黄色无定形粉末（甲醇），分子式：$C_{21}H_{20}O_{11}$；mp 350℃；$UV\lambda_{max}^{EtOH}$ nm（logε）：225（4.13，sh），250（4.09，sh），278（4.22），308（3.92，sh），386（4.04）；$UV\lambda_{max}$（MeOH）nm：225，247，276，304（sh），332，384；$UV\lambda_{max}$（MeOH＋NaOMe）nm：279，401；$UV\lambda_{max}$（MeOH＋NaOAc）nm：222（vs），271，384；$UV\lambda_{max}$（MeOH＋NaOAc＋H_3BO_4）nm：220（vs），276，302（sh），332，386；$UV\lambda_{max}$（MeOH＋$AlCl_3$）nm：266，284，318（sh），368，446；$UV\lambda_{max}$（MeOH＋$AlCl_3$＋HCl）nm：264，283，319（sh），363，446；$IR\nu_{max}$ cm^{-1}：3700－3000（OH），1655（C＝O），1600，1560，1505，1440（芳环），1070，1055，1006（糖 C－O－C）；^1H NMR（C_5D_5N）δ 8.67（2H，d，J＝8.8 Hz，H－2′，6′），7.24（2H，d，J＝7.2，Hz，H－3′，5′），6.30（1H，s，H－6），4.68（1H，d，J＝2.94 Hz，rha H－1），1.56（3H，d，J＝6.1 Hz，rha H－6）；^{13}C NMR 数据见表1。

2的酸水解 取**7** mg 溶于 5mL 甲醇中，加加入 5%盐酸 5 mL，于 水浴上回流 3h，Si TLC 检查水解完全，加入 5 mL 蒸馏水，减压除去甲醇，用醋酸乙酯萃取，水洗萃取液至中性，回收溶剂至小体积，Si TLC 检查出一个黄酮。水层用 $AgCO_3$ 中和，滤出沉淀，滤液浓缩至小体积，经 PC，Si TLC 与标准品对照，检查出鼠李糖。

槲皮素（Quercetin，3） 黄色针状结晶（甲醇）；mp 312～315℃；$UV\lambda_{max}^{EtOH}$nm（logε）：256（4.39），300（3.93，sh），375（4.42）；$IR\nu_{max}$ cm^{-1}：3500－3000（OH），1655（C＝O），1610，1510，1450（芳环）；EI－MS：m/z 303（M^+＋1），302（M^+，基峰），301（M^+－1），273（M^+－CO－1），153（A_1^+＋1），137（B_2^+），120（B_2^+－OH），109，41；^1H NMR（DMSO－d_6）δ 12.48（1H，s，5－OH），7.70（1H，d，J＝1.2 Hz，H－2′），7.58（1H，dd，J＝8.2，1.4 Hz，H－6′），6.93（1H，d，J＝8，8 Hz，H－5′），6.45（1H，d，J＝1.6 Hz，H－8），6.23（1H，d，J＝2.0 Hz，H－6）；^{13}C NMR 数据见表1。经 TLC 对照，**3**的 Rf 值与标准品相同，混合熔点不下降。

芦丁（Rutin，4）：黄色无定形粉末（甲醇）；mp 187～188℃；$UV\lambda_{max}^{EtOH}$nm（logε）：259（4.33），265（4.32，sh），298（3.96，sh），363（4.26）；$IR\nu_{max}$ cm^{-1}：3700－3000（OH），（C＝O），1590，1500，1450（芳环），1060，1040，1010（糖－C－O－C）；^1H NMR（DMSO－d_6）δ7.53（1H，d，J＝2.0 Hz，H－2′），7.52（1H，dd，J＝8.6，2.0 Hz，H－6′），6.83（1H，d，J＝8.4 Hz，H－5′），6.37（1H，d，J＝1.6 Hz，H－8），6.18（1H，d，J＝2.0 Hz，H－6），5.32（1H，d，J＝7.2 Hz，glc－H－1），4.99（1H，br.s，rha－H－1）；^{13}C NMR 数据见表1。经 TLC 对照，**4**的 Rf 值与标准品相同，混合熔点不下降。

4的酸水解：取 5 mg 溶于 5 mL 甲醇中，加入 10%盐酸 5mL，于水浴上回流 4h，Si TLC 检查水解完全，加入 5 mL 蒸馏水，减压除去甲醇，用醋酸乙酯萃取，水洗萃取液至中性，收回溶剂至小体积，Si TLC 检查出槲皮素（**3**）。水层用 $AgCO_3$ 中和，滤出沉淀，滤液浓缩至小体积，经 PC，Si TLC 与标准品对照，检查出葡萄糖和鼠李糖。

酪醇（Tyrosol，5）：针状结晶（氯仿）；mp 89～91℃；$UV\lambda_{max}^{EtOH}$ nm（logε）：224（3.83），276（3.46）；$IR\nu_{max}$ cm^{-1}：3380（OH），3150（OH），2920，2870，1600，1510，1450（芳环），815（芳环，1，4－取代）；EI－MS（70 ev）m/z：138（M^+，基峰），121（M^+－

维普资讯 http://www.cqvip.com

OH)，107（121－CH_2），91（$C_7H_7^+$），77（$C_6H_5^+$），51；^{1}H NMR（C_5D_5N）δ 7.31（2H，d，J＝8.3 Hz，H－4，8），7.16（2H，d，J＝8.4 Hz，H－5，7），4.08（2H，t，J＝7.0 Hz，H－1），3.02（2H，t，J＝7.0 Hz，H－2）；^{13}C NMR 数据见表 1。经 TLC 对照，5 的 Rf 值与标准品相同，混合熔点不下降。

红景天甙（Salidroside，6）：棱状结晶（乙醇）；mp 158～159℃；UVλ_{max}^{EtOH} nm（logε）：224（3.92），278（3.29），281（3.25）；IRν_{max} cm^{-1}：3590（OH），3300（OH），1610；1590，1513（芳环），1070，1025，1010（糖 C－O－C），820（芳环，1，4－取代）；^{1}H NMR（C_5D_5N）δ 7.17（2H，d，J＝8.1 Hz，H－4，8），7.09（2H，d，J＝8.1 Hz，H－5，7），4.86（1H，d，J＝8.3 Hz，Glc－H－1），4，50（2H，br.d，J＝11.5 Hz，glc－H－6），4.01（2H，t，J＝8.0 Hz，H－1），2.99（2H，t，J＝7.3 Hz，H－2）；^{13}C NMR 数据见表 1。经 TLC 对照，6 的 Rf 值与标准品相同，混合熔点不下降。

6 的酸水解：取 5 mg 溶于 5 mL 甲醇中，加入 5%盐酸 5 mL 于水浴上回流 2 h，Si TLC 检查水解完全，加入 5 mL 蒸馏水，减压除去甲醇，用醋酸乙酯萃取，水洗萃取液至中性，回收溶剂至小体积，Si TLC 检查出酪醇（5）。水层用 $AgCO_3$ 中和，滤出沉淀，滤液浓缩至小体积，经 PC 和 Si TLC 与标准品对照，检查出葡萄糖。

6 的乙酰化：取 5 mg 溶于 1 mL 吡啶中，加入 1.5 mL 醋酐，沸水浴上回流 1.5 h，Si TLC 检查乙酰化完全后，加入适量冰水分解醋酐，以乙醚萃取，乙醚萃取液依次用 0.1 mol/L 盐酸，5%碳酸氢钠水溶液，饱和氯化钠水溶液洗至中性，回收溶剂，得到 6 的乙酰化产物：EI－MS（70 ev）m/z：511（M^+＋1），331（glc＋4Ac），181，168，162，120，43（基峰）。

没食子酸（Gallic acid，7）：白色针状结晶（丙酮）；mp 231～233℃；UVλ_{max}^{EtOH} nm（logε）：216（4.39），271（3.94）；IRν_{max} cm^{-1}：3500－2500（COOH），1700（C＝O），1615，1545，1450（芳环）；EI－MS（20 ev）m/z：170（M^+，基峰），153（M^+－OH），135（153－H_2O），125（M^+－COOH），107（M^+－COOH－H_2O），45（COOH）；^{1}H NMR（C_5D_5N）δ 7.98（3H，br. s，重水交换消失，OH－3，4，5），5.52（2H，s，H－2，6）；^{13}C NMR 数据见表 1。经 TLC 对照，7 的 Rf 值与标准品相同，混合熔点不下降。

β－谷甾醇（β－sitosterol，8）：白色片状结晶（甲醇）；mp 138～140℃；IRν_{max} cm^{-1}：3400（OH），2960，2935，2870，1625（C＝C），1460，1370；EI－MS（20 ev）m/z：414（M^+），397（M^+－OH），396（M^+－H_2O），382（397－15），316（M^+－C_7H_{14}），276，255，163，145，138，137，123，121，120，119，105，43。经 TLC 对照，8 的 Rf 值与标准品相同，混合熔点不下降。

致谢 杨亲二同志帮助采集并鉴定植物样品，本所植物化学研究室仪器分析组进行光谱测试。

参 考 文 献

中国科学院上海药物研究所植物化学研究室，1981. 黄酮体化合物鉴定手册［J］. 北京：科学出版社，478

中国科学院中国植物志编委会，1984. 中国植物志 34 卷（第一分册）［M］. 北京：科学出版社，161

卢希贤，郑俊民，王志清等，1980. 国产红景天的研究［J］. 中草药，11（4）：147～148

邱林刚，陈金瑞，蒋思平等，1989. 喜马红景天的化学成分［J］. 云南植物研究，11（20）：219～222

明海泉，夏光成，张瑞钧，1988. 红景天研究进展［J］. 中草药，19（5）：37～42