

竹节草中酚类成分的研究

胡浩斌^{*}, 王根旺, 刘建新, 曹 宏, 郑旭东
(陇东学院, 甘肃 庆阳 745000)

[摘要] 目的: 研究竹节草 *Polygonum aviculane* 地上部分的化学成分。方法: 硅胶柱色谱及薄层色谱法分离纯化, 经理化性质及波谱数据分析进行结构鉴定。结果: 分离得到 7 种酚类化合物, 经结构鉴定为: 迷迭香酸(1), 没食子酸(2), 龙胆酸 5-O-(6'-O-没食子酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷(3), 咖啡酸(4), 对香豆酸(5), 咖啡酸乙酯(6) 和 acteoside(7)。结论: 化合物 1, 3, 6, 7 为首次从该植物中分离得到。酚类成分的鉴定为该植物的生物活性研究提供了新的理论依据。

[关键词] 竹节草; 酚类; 波谱分析

[中图分类号] R 284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1001-5302(2006)09-0740-03

竹节草 *Polygonum aviculane*, 又名 蒿竹蓼、乌蓼、蒿蓼等, 为蓼科蓼属植物, 主要分布在我国西北和西南地区。其性寒、味苦, 全草可入药, 具有利尿、降压、抗菌及收敛等作用, 主治细菌性痢疾、腮腺炎等, 也可作妇科止血剂^[1]。据研究, 该植物主要含 蒿蓼苷、槲皮苷、黄酮等类成分^[2,3]。但作者在对其挥发油成分及抑菌活性研究的基础上^[4], 又从其乙醇提取物中分离得到 7 种成分, 确定它们都是酚类化合物。其中化合物 1, 3, 6 和 7 为首次从该植物中分离得到。据文献报道, 酚酸类成分有活血化瘀、抑制血小板聚集、解热、抗炎、镇痛等多方面活性^[5,6]。由此可见, 这些酚类化合物可能是该植物具有多种生物活性的物质基础。本研究报道对甘肃竹节草中的酚类成分的研究, 为该植物资源的临床应用和开发利用提供理论依据。

1 仪器与材料

X-4 型显微熔点测定仪(未校正), PE-2400 型元素分析仪, Perkin-Elmer-559 型红外测定仪(KBr 压片), Bruker AM-400 型超导核磁共振仪(TMS 为内标), VG ZAB-HS 和 VG ZAB-2F 质谱仪, 薄层色谱用硅胶 GF254 和柱色谱用硅胶 H 均为青岛海洋化工厂生产。所用试剂均为分析纯。新鲜

的竹节草于 2003 年 6 月采自甘肃子午岭地区, 经西北师范大学生命科学学院廉永善教授鉴定为蓼科蓼属植物 蒿蓼的全草。

2 提取与分离

把竹节草地上部分晾干、粉碎, 取 10 kg 用 95% 的乙醇渗滤提取(共 3 次, 每次用 50 L $\times$ 7 d), 滤出液减压浓缩得乙醇浸膏 256 g, 再在温水中捏溶, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取(2 000 mL $\times$ 3), 并分别浓缩得到氯仿浸膏(83 g)和醋酸乙酯浸膏(67 g); 氯仿浸膏经硅胶柱色谱, 依次用石油醚、石油醚-氯仿(30:1 $\sim$ 1:20)、氯仿-丙酮(20:1 $\sim$ 1:15)梯度洗脱, TLC 监测合并, 共得到 10 个组分(A $\sim$ J); F 组分重新经硅胶柱, 用氯仿-丙酮(10:3 $\sim$ 1:1)梯度洗脱, 再通过薄层制备、纯化分别得到 1(18 mg)和 2(16 mg); H 组分经硅胶柱用丙酮-甲醇(5:1 $\sim$ 1:2)梯度洗脱, 再通过薄层纯化得到 3(13 mg)。醋酸乙酯浸膏经硅胶柱, 依次用石油醚-丙酮(5:1 $\sim$ 1:10)、氯仿-丙酮(10:1 $\sim$ 1:1)和氯仿-丙酮(1:2 $\sim$ 1:10)洗脱, TLC 监测合并、重结晶后分别得到 4(8 mg), 5(16 mg), 6(18 mg)和 7(10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 棕褐色晶体(氯仿), mp 138 $\sim$ 140 $^{\circ}$ C, FAB-MS(positive) m/z : 361[M+H]⁺, 结合元素分析(测定值: C 59.93%, H 4.53%; 计算值: C 59.99%, H 4.48%), 确定分子式为 C₁₈H₁₆O₈, TLC 与标准品对照 R_f 值一致。由此确定此化合物为迷迭香酸。

[收稿日期] 2005-06-20

[基金项目] 甘肃省“十五”科技攻关项目(ZGS035-A43-070); 甘肃省教育厅科研资助项目(2003039-04)

[通讯作者] ^{*}胡浩斌, Tel: (0934) 8631942, E-mail: hhhb-88@126.

com

化合物 2 无色晶体(丙酮),遇 FeCl_3 试剂反应呈蓝色, mp $237 \sim 239\text{ }^\circ\text{C}$, FAB-MS(positive) m/z : 171 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 在多种溶剂系统中, 与没食子酸标准品进行 TLC 对照 Rf 值一致, 且混合熔点不下降。

化合物 3 无色针状晶体(丙酮), 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$, mp $237 \sim 239\text{ }^\circ\text{C}$, Molish 和 FeCl_3 反应均呈阳性。其 ^1H 和 ^{13}C -NMR 数据与文献[7]报道的基本一致, 故确定此化合物为龙胆酸 5- O -(6'- O -没食子酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 4 黄色针状晶体(乙醇), 与溴酚蓝试剂呈黄色斑点, mp $222 \sim 224\text{ }^\circ\text{C}$, EI-MS m/z : 180 $[\text{M}]^+$, 163 $[\text{M}-\text{OH}]^+$, 145, 136 $[\text{M}-\text{COOH}]^+$, 123, 107, 89; 结合元素分析(测定值: C 59.87%, H 4.56%; 计算值: C 59.98%, H 4.48%), 确定分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$; IR(KBr) cm^{-1} : 3 424(br s, -OH), 2 922(C-H), 2 500(COOH), 1 664(C=O), 1 628(C=C), 1 594, 1 526(-Ar), 1 031(C-O)。TLC 与标准品 Rf 值一致。经分析其 ^1H 和 ^{13}C -NMR 数据并与文献[8]核对, 确定此化合物为咖啡酸。

化合物 5 无色针状晶体(丙酮), mp $184 \sim 186\text{ }^\circ\text{C}$, 与 FeCl_3 试剂反应呈深蓝色; EI-MS m/z : 164 $[\text{M}]^+$, 163 $[\text{M}-\text{H}]^+$, 147 $[\text{M}-\text{OH}]^+$, 119 $[\text{M}-\text{OH}-\text{CO}]^+$, 118, 91, 65; 结合元素分析(测定值: C 65.75%, H 4.98%; 计算值: C 65.83%, H 4.91%), 确定分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$; IR(KBr) cm^{-1} : 3 385(br s, -OH), 1 664(C=O), 1 622(C=C), 1 596, 1 504(-Ar), 1 448, 1 376, 1 245, 978, 831, 700。其 ^1H 和 ^{13}C -NMR 数据与文献[9]报道的基本一致, 故鉴定化合物 5 为对香豆酸。

化合物 6 无色针状晶体(MeOH), mp $138 \sim 140\text{ }^\circ\text{C}$; EI-MS m/z : 208 $[\text{M}]^+$, 180 $[\text{M}+\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$, 163 $[\text{M}-\text{OCH}_2\text{CH}_3]^+$, 136, 117; 结合元素分析(测定值: C 63.38%, H 5.86%; 计算值: C 63.44%, H 5.81%), 确定分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$; IR(KBr) cm^{-1} : 3 424(br s, -OH), 2 922(C-H), 1 664(C=O), 1 628(C=C), 1 594, 1 526(-Ar), 1 031(C-O)。经分析

其 ^1H 和 ^{13}C -NMR 数据并与文献[10]核对, 确定此化合物为咖啡酸乙酯。

化合物 7 白色粉末(甲醇), mp $218 \sim 220\text{ }^\circ\text{C}$; FAB-MS m/z : 625 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 631 $[\text{M}+\text{Li}]^+$, 647 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 结合 ^{13}C -NMR(DEPT) 和元素分析(测定值: C 55.79%, H 5.76%; 计算值: C 55.75%, H 5.81%), 确定分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_{15}$; IR(KBr) cm^{-1} : 3 445(br d, -OH), 1 702, 1 601, 1 520, 1 446, 1 272, 810。其 ^1H 和 ^{13}C -NMR 数据与文献值[11]基本一致, 故鉴定此化合物为 acteoside。

[致谢] 兰州大学朱启秀研究员和赵凡智教授协助波谱测定。

[参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册. 上海: 上海科技出版社, 1985. 2329.
- [2] 南京药学院中草药学编写组. 中草药学. 南京: 江苏人民出版社, 1976. 153.
- [3] 代容春, 何文锦, 陈培泉, 等. 篇蓄总黄酮含量的测定. 中国野生植物资源, 2003, 22(6): 66
- [4] 郑旭东, 胡浩斌, 郑尚珍, 等. 庆阳乌藜挥发油成分的研究. 西北师范大学学报(自然版), 1999, 35(3): 47.
- [5] 刘鹰翔, 计志忠. 迷迭香酸药理作用的研究进展. 国外医药·植物药分册, 1993, 8(6): 248
- [6] Yighe Kimura, Herthit Okuda, Silas Nishibe, et al. Effects of caffeoylglycosides on arachidonate metabolism in leukocytes. *Planta Med*, 1987, 53(2): 148
- [7] Kanji Ishimaru, Gen-Ichiyo Nonaka, Itsuo Nishioka. Phenolic glucoside gallates from *Quercus monyolica* and *Q. acutissima*. *Phytochemistry*, 1987, 26(4): 1147.
- [8] 吴志军, 欧阳明安, 杨崇仁. 大紫丹参的多酚类化合物. 云南植物研究, 1999, 21(4): 512
- [9] 屠鹏飞, 吴卫中, 郑俊华. 太白米酚酸类成分研究. 药科学报, 1999, 34(1): 39.
- [10] Hirte Kohayashi, Higstry Karasawa, Teldcus Miyase, et al. Studies on the constituents of *Cistanhis herba*. IV. Isolation and structures of two new phenylpropanoid glycosides cistanosides C and D. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32: 3380.
- [11] Yasuhiro Imakura, Shigeru Kobayashi, Akira Mima. Bitter phenylpropanoid glycosides from *Campsis chinensis*. *Phytochemistry*, 1985, 24(1): 139.

Studies on phenolic compounds from *Polygomun aviculane*

HU Hao-bin, WANG Gen-wang, LIU Jian-xin, CAO Hong, ZHENG Xu-dong
(Lengdong University, Qingyang 745000, China)

[**Abstract**] **Objective:** To study the chemical constituents from the aerial parts of *Polygonum aviculane*. **Method:** The chemical constituents were isolated by silica gel column chromatography and preparative silica thin layer chromatography, and their structures were elucidated on the basis of physico-chemical evidences and spectroscopic analysis (IR, MS, ^1H and ^{13}C -NMR). **Result:** Seven phenolic compounds were identified as rosmarinic acid (1), gallic acid (2), gentisic acid 5-*O*-(6'-*O*-galloyl)- β -*D*-glucopyranoside (3), caffeic acid (4), *p*-coumaric acid (5), ethyl caffeate (6) and acteoside (7), respectively. **Conclusion:** Compounds 1, 3, 6 and 7 were isolated from this plant for the first time. These results provided theoretical evidences for the further bioactive investigation on this plant.

[**Key words**] *Polygonum aviculane*; phenols; spectral analysis

[责任编辑 李 禾]

湖北大戟化学成分研究

阮汉利^{*}, 张 悦, 张勇慧, 皮慧芳, 吴继洲

(华中科技大学 同济医学院 药学院, 湖北 武汉 430030)

[摘要] 目的: 研究湖北大戟 *Euphorbia hylonoma* 根的化学成分。方法: 采用色谱技术进行分离和纯化, 通过 IR, ^1H 和 ^{13}C -NMR, 2D-NMR, MS 等方法及与对照品和文献数据对照等方法进行鉴定。结果: 分离并鉴定了 6 个化合物: 正壬烷(1)、bis(2-ethylhexyl) phthalate(2)、大戟醇(3)、 β -谷甾醇(4)、碳 50 长链脂肪醇(5)和 β -胡萝卜素(6)。结论: 化合物 1, 2, 3, 5 和 6 为首次从该植物中得到。

[关键词] 大戟属; 湖北大戟; 化学成分

[中图分类号] R 284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1001-5302(2006)09-0742-03

大戟属 *Euphorbia* 是大戟科 Euphorbiaceae 中最大的一个属, 全世界约有 2 000 余种, 我国有 80 多种。大戟属植物主要含有二萜酯类、三萜、甾醇、黄酮、鞣质和酚性成分, 民间主要用于除疣、抗肿瘤等^[1-3]。湖北大戟 *E. hylonoma* Hand.-Mazz. 又名冷水七、九牛造、翻天印、震天雷, 为大戟属植物, 具有通便利水、消积破瘀、止痛的功效, 用于治疗二便不通、肝癌和肝硬化腹水等^[4,5]。前期研究工作表明, 湖北大戟中含有萜类、甾体和鞣质等类成分^[6]。作者对产于湖北神农架地区的湖北大戟进行了研究, 从中得到 6 种成分, 分别鉴定为正壬烷(1)、bis(2-ethylhexyl) phthalate(2)、大戟醇(3)、 β -谷甾醇(4)、碳 50 长链脂肪醇(5)和 β -胡萝卜素(6)。1, 2, 3, 5 和 6 为首次从该植物中得到。

1 仪器与材料

熔点用 X-4 型显微熔点测定仪测定, 温度未校正; IR 光谱用岛津 IR-460 红外光谱测定仪测定,

溴化钾压片。核磁共振波谱用 Bruker AM-400D 或 RX-500 型核磁共振仪测定(TMS 为内标); 其中 ^1H -NMR 在 400 MHz 或 500 MHz 下测定, ^{13}C -NMR 在 100 MHz 或 125 MHz 下测定; EI-MS 谱用美国 Finnigan DSQ 四极杆质谱仪测定, 电子能量 70 eV, 扫描质量 m/z 50 ~ 1 000; FAB-MS 质谱用美国 VG Auto Spec-3000 质谱仪测定, 甘油(Gly)做基质, 扫描质量 m/z 50 ~ 1 000, 扫描速度 5 s/dec; 柱色谱材料(200 ~ 300 目)和薄层色谱用硅胶(GF254)为青岛海洋化工厂生产。

显色方法为 5% 茴香醛-硫酸甲醇溶液喷雾后加热处理。

实验用湖北大戟根于 2001 年 11 月采自湖北神农架地区, 由神农架药品检验所石世贵主任药师采集并鉴定, 植物标本保存于药学院天然药物化学教研室, 标本号 200129。

2 提取与分离

湖北大戟根干重 11 kg, 经粉碎后用 95% 乙醇反复回流提取, 得总浸膏 3 300 g。加适量水稀释, 用石油醚萃取得 386 g 浸膏, 该浸膏与 400 g 硅胶拌

[收稿日期] 2005-05-10

[通讯作者] ^{*}阮汉利, Tel: (027)83657870, E-mail: ruanhl@mails.tjmu.edu.cn