

鱼腥草的化学成分研究

王利勤^{1,2},赵友兴¹,周 露³,周 俊^{1*}

(1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室,云南 昆明 650204;
2. 云南师范大学化学化工学院,云南 昆明 650092; 3. 云南省香料研究开发中心,云南 昆明 650051)

摘要:目的 研究鱼腥草 *Houttuynia cordata* 的非挥发油成分。方法 利用硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱分离等方法进行分离和纯化,根据化合物的理化常数和波谱数据鉴定其结构。结果 从鱼腥草的干燥根茎中分离得到 10 个非挥发性成分:豆甾烷-4-烯-3-酮(I)、豆甾烷-3,6-二酮(II)、N-苯乙基-苯酰胺(III)、2-壬基-5-癸酰基吡啶(IV)、N-甲基-5-甲氧基-吡咯烷-2-酮(V)、琥珀酸(VI)、亚油酸甘油酯(VII)、正丁基- α -D-吡喃果糖苷(VIII)、sitoindoside I(IX)、胡萝卜苷(X)。结论 除化合物 IV 外,其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词:鱼腥草;三百草科;非挥发性成分

中图分类号:R284.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-2670(2007)12-1788-03

Chemical constituents of *Houttuynia cordata*

WANG Li-qin^{1,2}, ZHAO You-xing¹, ZHOU Lu³, ZHOU Jun¹

(1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Science, Kunming 650204, China; 2. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China; 3. Yunnan Research and Development Center of Flavor and Fragrance, Kunming 650051, China)

Key words: *Houttuynia cordata* Thunb.; Saururaceae; non-volatile constituents

鱼腥草 *Houttuynia cordata* Thunb. 为三百草科多年生草本植物,广泛分布于我国南方各省区,为传统的药食两用植物,具有清热解毒、消肿排脓、利尿通淋及止咳化痰等功效,并对多种细菌有抑制作用^[1,2],为许多治疗流感药物的主药。对其化学成分已有很多研究,但主要集中在对其挥发油成分和黄酮成分的研究^[2~4],对其非挥发油成分的系统研究报道仍较少,为了进一步研究其化学成分并发现一些活性成分,笔者从其根茎的有机溶剂提取物中分离得到 10 个化合物:豆甾烷-4-烯-3-酮^[5](I)、豆甾烷-3,6-二酮^[5](II)、N-苯乙基-苯酰胺^[6](III)、2-壬基-5-癸酰基吡啶^[7](IV)、N-甲基-5-甲氧基-吡咯烷-2-酮^[8](V)、琥珀酸(VI)、亚油酸甘油酯(VII)、正丁基- α -D-吡喃果糖苷^[9](VIII)、sitoindoside I^[10](IX)、胡萝卜苷(X)。除化合物 IV 外,其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

质谱由英国 Micromass 产 VG Auto-Spec-3000 质谱仪测定;¹H-NMR、¹³C-NMR 谱用 Bruker AM-

400 MHz 核磁共振仪测定,四甲基硅烷(TMS)为内标。柱色谱材料为青岛海洋化工厂生产的 100~200、200~300 目硅胶;薄层色谱材料为青岛海洋化工厂生产的硅胶 G 和 GF₂₅₄ 型硅胶;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。显色剂为 5% H₂SO₄ 乙醇液,喷洒后适当加热。生物碱显色剂为自配 Dragendorff 试剂。新鲜鱼腥草样品购自昆明市龙头街,经周俊研究员鉴定为鱼腥草 *H. cordata* Bhunb.。

2 提取和分离

鱼腥草的干燥根茎 3.6 kg,粉碎后依次用重蒸石油醚、醋酸乙酯、乙醇提取 3 次,得到重蒸石油醚、醋酸乙酯、乙醇的提取物,对重蒸石油醚提取物进行 GC-MS 分析;对醋酸乙酯提取物(55 g)反复进行硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱,共分离得到 10 个化合物: I (11 mg)、II (10 mg)、III (150 mg)、IV (79 mg)、V (26 mg)、VI (116 mg)、VII (51 mg)、VIII (40 mg)、IX (260 mg)、X (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I : C₂₉H₄₈O,白色颗粒状固体,¹H-NMR

收稿日期:2007-03-12

作者简介:王利勤(1973—),女,四川省眉山县人,云南师范大学化学化工学院教师,博士,长期从事天然药物化学和有机化学的教学、科研工作。 Tel:(0871)5516062 E-mail:kibwang@sohu.com

* 通讯作者 周俊 Tel:(0871)5223264 E-mail:jzhou@mail.kib.ac.cn

(CDCl_3 , 500 MHz) δ : 5.72(1H, s, H-4), 1.17(3H, s, H-19), 0.90(3H, d, J =6.4 Hz, H-21), 0.71(3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 200.4(s, C-3), 172.8(s, C-5), 123.4(d, C-4), 55.9(d, C-17), 55.7(d, C-14), 53.7(d, C-9), 45.7(d, C-24), 42.3(s, C-13), 39.5(t, C-12), 38.7(s, C-10), 36.0(d, C-20), 35.4(t, C-1), 35.5(d, C-8), 33.8(t, C-22), 33.7(t, C-6), 32.9(t, C-7), 29.1(d, C-25), 28.1(t, C-16), 26.0(t, C-23), 24.1(t, C-15), 22.9(t, C-28), 20.9(t, C-11), 19.9(q, C-26), 19.2(q, C-27), 18.7(q, C-21), 17.3(q, C-19), 11.8(q, C-18), 11.8(q, C-29); EI-MS m/z : 412[M]⁺(12), 398(4), 370(5), 327(3), 289(12), 271(12), 229(40), 124(100)。 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据参考文献的数据^[5]，化合物I鉴定为豆甾烷-4-烯-3-酮。

化合物II: $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2$ ，白色颗粒状固体， ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 38.3(t, C-1), 39.8(t, C-2), 210.7(s, C-3), 37.7(t, C-4), 57.8(d, C-5), 212.7(s, C-6), 46.9(t, C-7), 38.4(d, C-8), 53.7(d, C-9), 41.7(s, C-10), 23.3(t, C-11), 38.4(t, C-12), 41.0(s, C-13), 56.4(d, C-14), 25.9(t, C-15), 28.7(t, C-16), 56.9(d, C-17), 12.3(q, C-18), 24.3(q, C-19), 36.4(d, C-20), 18.9(q, C-21), 36.4(t, C-22), 28.1(t, C-23), 46.1(d, C-24), 29.1(d, C-25), 20.1(q, C-26), 19.3(q, C-27), 21.9(t, C-28), 12.8(q, C-29); EI-MS m/z : 428[M]⁺(55), 387(25), 275(100), 163(70)。 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据参考文献的数据^[5]，化合物I鉴定为豆甾烷-3,6-二酮。

化合物III: $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ ，无色片状结晶， ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.71(2H, d, J =8.1 Hz, H-2, 6), 7.43(1H, t, J =8.1 Hz, H-4), 7.38(2H, t, J =8.1, 8.1 Hz, H-3', 5'), 7.32(2H, t, J =8.1, 8.1 Hz, H-3', 5'), 7.24~7.21(3H, m, H-2', 4', 6'); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 167.5(s, C=O), 138.8(s, C-1'), 134.5(s, C-1), 131.3(d, C-4), 128.7(d, C-3, 5), 128.6(d, C-3', 5'), 128.4(d, C-2', 6'), 126.8(d,), 126.4(d, C-2, 6), 41.1(t, C-8'), 35.6(t, C-7'); FAB-MS m/z : 226[M+1]⁺(5), 111(27), 97(38), 83(100)。 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据参考文献的数据^[6]，化合物III确定为N-苯乙基-苯酰胺。

化合物IV: $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{NO}$ ，无色针晶， ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.87(3H×2, brs), 1.26(12H×2, brs), 1.68(4H, m), 2.85(2H, t, J =7.8, 7.8 Hz), 2.97(2H, t, J =7.3, 7.3 Hz), 7.32(1H, d, J =8.1

Hz, H-3), 8.17(1H, d, J =8.1 Hz, H-4), 9.02(1H, s, H-6); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 199.3(s, C=O), 166.8(s, C-2), 148.7(d, C-6), 136.0(d, C-4), 129.9(s, C-5), 122.8(d, C-3), 38.6(t, 2×CH₂), 37.9(t, 2×CH₂), 31.6(t, 2×CH₂), 29.4(t, 2×CH₂), 29.2(t, 2×CH₂), 28.9(t, 2×CH₂), 23.9(t, 2×CH₂), 22.4(t, 2×CH₂), 13.7(q, 2×CH₃); EI-MS m/z : 359[M]⁺(17), 316(25), 260(60), 247(100), 135(70)。 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据参考文献的数据^[7]，化合物IV确定为2-壬基-5-癸酰基吡啶。

化合物V: $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$ ，无色针晶， ^1H -NMR (CDCl_3 , 40 MHz) δ : 8.48(brs, NH), 4.84(d, 5.5 Hz, H-5), 3.26(3H, s, OCH₃), 2.49(m, H-3_{pax}), 2.23(2H, m, H-4_{pax}, H-3_{peq}), 1.99(t, H-4_{peq}); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 179.9(s, C=O), 87.1(d, C-5), 54.4(d, OCH₃), 28.3(t, C-3), 27.8(t, C-4); ESI-MS: 138[M+Na]⁺(21)， ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据参考文献的数据^[8]，化合物V确定为N-甲基-5-甲氧基-吡咯烷-2-酮。

化合物VI: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ，淡黄色针晶，遇碘蒸气和硫酸均不显色， ^1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 3.32(s, CH₂×2), 5.93(brs, OH); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 29.6(t, CH₂×2), 175.9(s, C=O)。化合物VI确定为琥珀酸。

化合物VII: $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_4$ ，黄色油状物， ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 5.35(m, 2×CH=CH); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 174.3(s, C=O), 130.1, 129.9, 127.9, 127.7(d, 2×CH=CH), 70.2(d, -CHOH), 65.0, 63.3(t, 2×OCH₂), 34.1~22.5(t, 12×CH₂), 13.9(q, CH₃); ESI-MS m/z : 354[M]⁺(5), 336(5), 262(100), 239(13), 234(15), 67(68), 178(24), 164(30), 149(35), 135(39), 121(37), 109(34), 95(57), 81(63), 67(67)。化合物VII确定为亚油酸-1-甘油酯。

化合物VIII: 黄色油状物， $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ ， ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据参考文献的数据^[9]，化合物VIII确定为正丁基- α -D-吡喃果糖苷。

化合物IX: $\text{C}_{51}\text{H}_{90}\text{O}_7$ ，粉末状固体(氯仿-甲醇) ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据参考文献的数据^[10]，化合物IX确定为sitoideside I。

化合物X: 胡萝卜苷， $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_6$ ，白色颗粒状固体(氯仿-甲醇)，FAB-MS m/z : 576[M]⁺，经与对照品薄层色谱对照Rf值一致。

致谢：中国科学院昆明植物研究所化学与西部

植物资源持续利用国家重点实验室分析测试中心。

References:

- [1] Wang Z Y, Liu L H. *The Chinese Plant Raw Material Medicines* (中国原料植物药) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2002.
- [2] Li R J, Ren L J. Studies on Chemical constituents and pharmacological activities of Saururaceae [J]. *World Phytomed* (国外医药·植物药分册), 1997, 12(5): 206-211.
- [3] Zeng H Y, Jiang L J, Zhang Y C. Chemical constituents of volatile from *Houttuynia cordata* Thunb. [J]. *J Plant Resour Environ* (植物资源与环境学报), 2003, 12(3): 50-52.
- [4] Liao D S, Wang J M, Zhao J Z. Study on the extracting of flavonoid and application from *Houttuynia cordata* Thunb. [J]. *China Food Add* (中国食品添加剂), 2002, (2): 81-83.
- [5] Gaspar E M M, Neves H J C. Steroidal constituents from mature wheat straw [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(2): 523-527.
- [6] Al-Rehaily A J, Al-Howiriny T A, Ahmad M S. Alkaloids from *Haplophyllum tuberculatum* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57(4): 597-602.
- [7] Jong T T, Jean M Y. Alkaloids from *Houttuynia cordata* [J]. *J Chin Chem Soc*, 1993, 40(3): 301-303.
- [8] Phan X T, Shannon P J. Photolytic dehydrochlorination of N-chloro-N-alkyl amides formation of N-(α -methoxyalkyl) amides [J]. *J Org Chem*, 1983, 48(26): 5164-5170.
- [9] Zhang C Z, Xu X Z, Li C. Fructosides from *Cynomorium songaricum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(3): 975-976.
- [10] Luo X D, Wu S H, Wu D G. Chemical constituents from *Dysoxylum hainanense* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2001, 23(3): 368-372.

马齿苋多糖 POP III b 的分离纯化及其结构特征

朱丹¹,牛广财^{2*}

(1. 黑龙江八一农垦大学生命科学技术学院, 黑龙江 大庆 163319; 2. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江 大庆 163319)

摘要: 目的 研究从马齿苋全草中得到的多糖 POP III b 的组成和结构特征。方法 经热水提取、乙醇沉淀的方法从马齿苋全草中提取粗多糖, 通过 Sevage 法脱蛋白质后, 再经 DEAE-纤维素柱色谱和 Sephadex G-200 葡聚糖凝胶柱色谱分离纯化得到马齿苋精多糖, 由醋酸纤维薄膜电泳和 Sephadex G-200 葡聚糖凝胶过滤法检验其均一性。通过薄层色谱(TLC)、气相色谱(GC)、红外光谱(IR)和核磁共振(NMR)等分析手段初步测其结构组成。结果 马齿苋多糖 POP III b 为均一性组分, 其单糖组成为阿拉伯糖、木糖和半乳糖醛酸, 摩尔比为 4.6 : 1.1 : 4.8, POP III b 具有典型的多糖吸收峰, 其结构中存在 α -、 β -型糖苷键。结论 马齿苋多糖 POP III b 属果胶类多糖。

关键词: 马齿苋; 多糖; 结构特征

中图分类号: Q282.7; Q53 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2007)12-1790-04

Isolation, purification, and structural characterization of polysaccharide POP III b from *Portulaca oleracea*

ZHU Dan¹, NIU Guang-cai²

(1. College of Life Science and Technology, Heilongjiang August First Land Reclamation University, Daqing 163319, China; 2. Food College, Heilongjiang August First Land Reclamation University, Daqing 163319, China)

Key words: *Portulaca oleracea* L.; polysaccharide; structural characterization

马齿苋 *Portulaca oleracea* L. 为马齿苋科 1 年生肉质草本植物, 又名蚂蚁菜, 长寿菜, 瓜子菜等。在我国分布广泛, 资源丰富, 是常见的中草药和野生蔬菜, 是我国卫生部划定的药食同源的野生植物之一, 不仅具有丰富的营养价值, 而且还具有抗菌、调血脂、抗氧化、增强免疫力、抗肿瘤等多种药理功能^[1,2]。其中, 马齿苋多糖对肿瘤的抑制作用非常明

显。据报道, 马齿苋多糖(POP)可增加 T 淋巴细胞的数量, 体外抗癌实验表明其对 SMMC7721 肝癌细胞的增殖具有抑制作用, 其抗癌效果与剂量呈正相关; 对小鼠 S₁₈₀ 移植性实体瘤的体内抗癌实验表明, POP 能显著降低腹水瘤的分裂指数, 明显抑制小鼠 S₁₈₀ 移植性实体瘤的生长, 50 mg/kg 治疗组的抑瘤率为 52.72%^[3]。王晓波等^[4]的研究表明, 马齿苋多

鱼腥草的化学成分研究

作者: 王利勤, 赵友兴, 周露, 周俊, WANG Li-qin, ZHAO You-xing, ZHOU Lu, ZHOU Jun
作者单位: 王利勤, WANG Li-qin(中国科学院昆明植物研究所, 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南, 昆明, 650204; 云南师范大学化学化工学院, 云南, 昆明, 650092), 赵友兴, 周俊, ZHAO You-xing, ZHOU Jun(中国科学院昆明植物研究所, 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南, 昆明, 650204), 周露, ZHOU Lu(云南省香料研究开发中心, 云南, 昆明, 650051)
刊名: 中草药 [STIC PKU]
英文刊名: CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS
年, 卷(期): 2007, 38(12)
被引用次数: 11次

参考文献(10条)

1. Wang Z Y;Liu L H 中国原料植物药 2002
2. Li R J;Ren L J Studies on Chemical constituents and pharmacological activities of Saururaceae 1997(05)
3. Zeng H Y;Jiang L J;Zhang Y C Chemical constituents of volatile from *Houttuynia cordata* Thunb[期刊论文]-植物资源与环境学报 2003(03)
4. Liao D S;Wang J M;Zhao J Z Study on the extracting of flavonoid and application from *Houttuynia cordata* Thunb[期刊论文]-中国食品添加剂 2002(02)
5. Gaspar E M M;Neves H J C Steroidal constituents from mature wheat straw[外文期刊] 1993(02)
6. Al-Rehaily A J;Al-Howiriny T A;Ahmad M S Alkaloids from *Haplophyllum tuberculatum*[外文期刊] 2001(04)
7. Jong T T;Jean M Y Alkaloids from *Houttuynia cordata* 1993(03)
8. Phan X T;Shannon P J Photolytic dehydrochlorination of N-chloro-N-alkyl amides formation of N-(a-methoxyalkyl)amides 1983(26)
9. Zhang C Z;Xu X Z;Li C Fructosides from *Cynomorium songaricum*[外文期刊] 1996(03)
10. Luo X D;Wu S H;Wu D G Chemical constituents from *Dysoxylum hainanense*[期刊论文]-云南植物研究 2001(03)

本文读者也读过(2条)

1. 曹晖, 王绍云 鱼腥草的化学成分及开发前景[期刊论文]-黔东南民族师范高等专科学校学报2005, 23(6)
2. 胡汝晓, 肖冰梅, 谭周进, 赵武能, 谢丙炎, 谢达平, 伍参荣, Hu Ruxiao, Xiao Bingmei, Tan Zhoujin, Zhao Wuneng, Xie Bingyan, Xie Daping, Wu Canrong 鱼腥草的化学成分及其药理作用[期刊论文]-中国药业2008, 17(8)

引证文献(11条)

1. 章娟, 巫冠中 降糖复方对亚急性衰老模型小鼠的抗氧化作用[期刊论文]-中国临床药理学与治疗学 2009(3)
2. 李菁 顶空单滴微萃取-气相色谱法快速分析测定鱼腥草注射液中挥发性成分[期刊论文]-医学信息 2012(5)
3. 李雪虎, 梁剑平, 陆锡宏 大青叶的化学成分的研究[期刊论文]-时珍国医国药 2011(9)
4. 刘志芳, 孔令义 鱼腥草注射液不良反应研究进展[期刊论文]-中草药 2008(10)
5. 彭洁, 杨金荣, 卢欣, 李美珍, 房志仲 鱼腥草分散片处方优化研究[期刊论文]-中草药 2011(5)
6. 齐艳明, 柏玲, 张文治 牛蒡子化学成分研究[期刊论文]-齐齐哈尔大学学报: 自然科学版 2012(2)

7. 孙元伟. 唐万侠. 赵明. 张树军 紫茄地上部分化学成分研究[期刊论文]-齐齐哈尔大学学报：自然科学版 2012(2)
8. 杜向群. 陈敏燕. 许颖 鱼腥草成分、药理的研究进展[期刊论文]-江西中医药 2012(2)
9. 张敏. 唐旭利. 李国强 滨海湿地耐盐植物二色补血草化学成分研究[期刊论文]-中国海洋大学学报(自然科学版) 2010(5)
10. 王奎. 冯颖. 何钊. 孙龙. 陈智勇 美洲大蠊中两个有抑菌活性的单甘酯的研究[期刊论文]-时珍国医国药 2013(9)
11. 林生. 张中晓. 沈云亨. 李慧梁. 单磊. 柳润辉. 徐希科. 张卫东 菊叶千里光乙酸乙酯部位化学成分研究[期刊论文]-中国中药杂志 2010(9)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200712008.aspx