

苦荞麦根的化学成分研究

胡长玲^{1,2}, 郑承剑², 程瑞斌³, 秦路平^{2*}

1. 福建中医药大学药学院, 福建 福州 350108

2. 第二军医大学药学院 生药学教研室, 上海 200433

3. 中国人民解放军 100 医院 医务处, 江苏 苏州 215007

摘要: 目的 研究苦荞麦 *Fagopyrum tataricum* 根的化学成分。方法 采用多种色谱技术进行分离精制, 通过理化性质和波谱分析进行结构鉴定。结果 从苦荞麦根中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为 5-羟甲基-2-呋喃甲醛 (1)、香豆素 (2)、(-)-甘草素 (3)、酞酸双(2-乙基己基)酯 (4)、对羟基苯甲醛 (5)、香草醛 (6)、6-羟基豆甾-4, 22-二烯-3-酮 (7)、2, 5-二甲氧基苯醌 (8)。结论 所有化合物均为首次从荞麦属中分离得到。

关键词: 荞麦属; 苦荞麦; 5-羟甲基-2-呋喃甲醛; 6-羟基豆甾-4, 22-二烯-3-酮; 2, 5-二甲氧基苯醌

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)05-0866-03

Chemical constituents from roots of *Fagopyrum tataricum*

HU Chang-ling^{1,2}, ZHENG Cheng-jian², CHENG Rui-bin³, QIN Lu-ping²

1. School of Pharmacy, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350108, China

2. Department of Pharmacognosy, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

3. Department of Medical Affairs, the 100th Hospital of PLA, Suzhou 215007, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the roots of *Fagopyrum tataricum*. **Methods** The solvent extraction together with column chromatography was used for the isolation of chemical constituents. The physicochemical characteristic and spectroscopic evidences were employed for structure identification. **Results** Eight compounds were isolated and identified as 5-hydroxymethyl-2-furfuraldehyde (1), coumarin (2), (-)-liquiritigenin (3), bis (2-ethylhexyl) benzene-1, 2-dicarboxylate (4), *p*-hydroxybenzaldehyde (5), vanillin (6), 6-hydroxystigmasta-4, 22-dien-3-one (7), and 2, 5-dimethoxybenzoquinone (8). **Conclusion** All compounds are isolated from the plants in genus *Fagopyrum* Mill. for the first time.

Key words: *Fagopyrum* Mill.; *Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn; 5-hydroxymethyl-2-furfuraldehyde; 6-hydroxystigmasta-4, 22-dien-3-one; 2, 5-dimethoxybenzoquinone

蓼科 (Polygonaceae) 荞麦属 *Fagopyrum* Mill. 植物, 全世界约有 15 种, 广布于亚洲和欧洲, 我国有 10 种 1 变种, 有 2 种为栽培种^[1]。常见的有荞麦 *Fagopyrum esculentum* Moench、苦荞麦 *F. tataricum* (L.) Gaertn. 和金荞麦 *F. dibotrys* (D. Don) Hara。苦荞麦俗称苦荞, 又称为鞑靼麦, 喜凉爽, 耐瘠薄, 多生长在高寒山区, 籽粒供食用, 是一种独特的药食两用作物, 原产我国及印度等地, 在我国主要分布在黄土高原高寒山区和云贵川高原山地, 四川省凉山地区是苦荞麦的主要产区和起源地之一。苦荞麦的根在《陕西七药》中称为荞叶七, 具有较高的民间药用价值^[2-3]。近年来从苦荞麦粉、种子、麸皮

和芽中分离出的成分主要为黄酮类、甾体类和酚类, 具有降血糖、调血脂、抗氧化、镇痛抗炎、改善微循环、抗肿瘤等多种药理作用^[4-7]。但是其根的民间药用价值尚缺乏研究, 为了阐明其根药理作用物质基础, 为其开发提供科学依据, 本课题组对其根进行了系统的化学成分研究, 从其二氯甲烷萃取部位中分离得到 8 个化合物, 分别为 5-羟甲基-2-呋喃甲醛 (5-hydroxymethyl-2-furfuraldehyde, 1)、香豆素 (coumarin, 2)、(-)-甘草素 [(-)-liquiritigenin, 3]、酞酸双 (2-乙基己基) 酯 [bis (2-ethylhexyl) benzene-1, 2-dicarboxylate, 4]、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, 5)、香草醛 (vanillin, 6)、6-羟基豆

收稿日期: 2011-08-17

作者简介: 胡长玲 (1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事生药活性物质基础及其品质评价研究。

*通讯作者 秦路平 Tel: (021)81871300 E-mail: qinmmu@126.com

甾-4, 22-二烯-3-酮(6-hydroxystigmasta-4, 22-dien-3-one, **7**)、2, 5-二甲氧基苯醌(2, 5-dimethoxybenzoquinone, **8**)。所有化合物均为首次从荞麦属中分离得到。

1 仪器与材料

柱色谱用硅胶(100~200、200~300目)为青岛海洋化工有限公司产品;薄层色谱及制备薄层色谱用硅胶(10~40 μm)为烟台江友硅胶开发有限公司产品;常规试剂均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司);ZF—1型三用紫外分析仪(海门市其林贝尔仪器制造有限公司);Bruker DRX—400 spectrometer (Viarian, 美国);氘代试剂为北京腾达远科技有限公司产品。

药材采自浙江建德,经第二军医大学秦路平教授鉴定为苦荞麦 *Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn. 的干燥根。

2 提取与分离

将粉碎的苦荞麦干燥根4 kg,用80%乙醇回流提取3次,每次8 h,减压回收乙醇得浸膏140 g,浸膏用蒸馏水分散后依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取,分别浓缩后得4个组分。其中二氯甲烷萃取部位浸膏8 g,采用硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯(30:1→1:1)系统梯度洗脱得各流分。选择不同的溶剂系统,运用反复硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯)、制备性薄层色谱(石油醚-二氯甲烷1:2)、Sephadex LH-20(甲醇、甲醇-水8:2)、溶剂法重结晶(甲醇)等多种分离纯化方法,从其二氯甲烷部位分离得到化合物**1**(10.3 mg)、**2**(10.3 mg)、**3**(3.4 mg)、**4**(10.0 mg)、**5**(9.6 mg)、**6**(13.2 mg)、**7**(5.6 mg)、**8**(12.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:黄色油状物, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 384, 2 924, 1 671, 1 582, 1 522, 1 192; EI-MS m/z : 126 $[\text{M}]^+$, 109 (9.7), 97 (100), 81 (5.5), 69 (34.7), 53 (20.8), 41 (90.3), 38 (52.7)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.57 (1H, s, H-1), 7.23 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-4), 6.53 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-3), 4.72 (2H, s, H-6), 3.27 (1H, brs, -OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 57.2 (C-6), 109.3 (C-4), 122.2 (C-3), 152.0 (C-5), 160.5 (C-2), 177.1 (C-1)。以上数据与文献报道一致^[8],故鉴定化合物**1**为5-羟甲基-2-呋喃甲醛。

化合物**2**:无色粉末, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.70 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 6.35

(1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 7.26 (1H, dd, $J = 1.2, 7.5$ Hz, H-8), 7.48 (1H, dd, $J = 1.5, 7.5$ Hz, H-5), 7.33 (1H, ddd, $J = 1.2, 6.6, 8.1$ Hz, H-6), 7.53 (1H, ddd, $J = 1.5, 7.2, 8.4$ Hz, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.9 (C-2), 116.9 (C-3), 143.6 (C-4), 128.1 (C-5), 124.6 (C-6), 132.0 (C-7), 117.1 (C-8), 154.3 (C-9), 119.1 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[9],故鉴定化合物**2**为香豆素。

化合物**3**:白色针晶(甲醇), $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$; mp 205~207 $^{\circ}\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$) δ : 7.72 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 6.37 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 6.52 (1H, dd, $J = 2.3, 8.7$ Hz, H-6), 7.32 (2H, dd, $J = 1.8, 6.8$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, dd, $J = 2.0, 6.6$ Hz, H-3', 5'), 3.22 (1H, t, $J = 3.8, 13.1$ Hz, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 193.5 (C-4), 166.9 (C-7), 165.3 (C-9), 156.8 (C-4'), 131.3 (C-1'), 129.8 (C-5), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 114.9 (C-10), 111.7 (C-6), 103.8 (C-8), 81.0 (C-2), 44.9 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[10],故鉴定化合物**3**为(-)-甘草素。

化合物**4**:无色脂肪粒, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$, GC-MS: 390 (1, $[\text{M}]^+$), 279 (14), 168 (5), 167 (39), 150 (15), 149 (100), 132 (3), 113 (13), 112 (7), 104 (5), 83 (5), 84 (6), 71 (26), 57 (37)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.71 (2H, dd, $J = 3.3, 8.9$ Hz, H-3'', 6''), 7.53 (2H, m, H-4'', 5''), 4.20 (d, $J = 5.7$ Hz, $2\times\text{-OCH}_2$), 1.67 (m, H-2, 2'), 1.27 (m, $8\times\text{-CH}_2$), 0.79 (t, $J = 5.0$ Hz, 6, 6'- CH_3), 0.84 (t, $J = 5.0$ Hz, 8, 8'- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.3 (C=O), 132.2 (C-1'', 2''), 130.5 (C-3'', 6''), 128.5 (C-4'', 5''), 67.7 ($2\times\text{-OCH}_2$), 38.5 (C-2, 2'), 30.1 (C-3, 3'), 28.6 (C-4, 4'), 23.5 (C-7, 7'), 22.7 (C-5, 5'), 13.8 (C-8, 8'), 10.4 (C-6, 6')。以上数据与文献报道一致^[11],故鉴定化合物**4**为酞酸双(2-乙基己基)酯。

化合物**5**:淡黄色粉末, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.79 (1H, s, -CHO), 7.76 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.94 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 191.6 (-CHO), 164.1 (C-4), 132.8 (C-1), 129.0 (C-2, 6), 116, 5 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[12],故鉴定化合物**5**为对羟基苯甲醛。

化合物**6**:淡黄色粉末, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$, EI-MS m/z : 152 $[\text{M}]^+$ (100), 137 (23), 123 (34), 109 (42), 81 (51); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.79 (1H, s, -CHO),

7.39 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 7.01 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.40 (1H, dd, $J = 8.3, 1.6$ Hz, H-6), 3.92 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 29.9 (C-1), 108.9 (C-2), 147.2 (C-3), 151.7 (C-4), 114.4 (C-5), 127.4 (C-6), 190.3 (-CHO)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为香草醛。

化合物 **7**: 白色结晶固体, C₂₉H₄₆O₂, EI-MS m/z : [M]⁺ 426 (3), 383 (4), 365 (4), 313 (9), 285 (13), 269 (8), 245 (4), 277 (4); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.79 (3H, m, 18-CH₃), 0.84 (3H, m, 26-CH₃), 0.84 (3H, m, 29-CH₃), 0.88 (3H, m, 27-CH₃), 1.06 (3H, m, 21-CH₃), 1.21 (1H, m, H-28a), 1.46 (1H, m, H-28b), 1.56 (1H, m, H-25), 2.08 (1H, m, H-20), 5.06 (1H, dd, $J = 8.41, 15.15$ Hz, H-23), 5.18 (1H, dd, $J = 8.40, 15.12$ Hz, H-22); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 12.9 (C-18), 12.8 (C-29), 19.7 (C-26), 21.8 (C-21), 21.9 (C-27), 26.1 (C-28), 32.6 (C-25), 41.2 (C-20), 51.9 (C-24), 130.1 (C-23), 138.8 (C-22)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为 6-羟基豆甾-4, 22-二烯-3-酮。

化合物 **8**: 黄色针晶(醋酸乙酯), C₈H₈O₄。EI-MS m/z : 168 [M]⁺ (26), 153 (3), 138 (9), 97 (10), 80 (15), 69 (100); ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.95 (2H, s, H-3, 6), 3.73 (6H, s, 2×-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 187.1 (2×C=O), 157.3 (C-2, 5), 107.1 (C-3, 6), 56.5 (2×-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为 2, 5-二甲氧基苯醌。

参考文献

- [1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 25 卷). [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] 郭增军. 陕西七药 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2003.
- [3] 郭增军, 卜筱茜, 王军宪, 等. 陕西 “七药” 植物资源及研究概要 [J]. 中国民族民间医药杂志, 2006, 6(2): 79-81.
- [4] 毕研平, 苏艳芳, 柴欣, 等. 荞麦属植物化学成分及生物活性研究进展 [J]. 西北药学杂志, 2008, 23(2): 116-118.
- [5] 胡一冰, 杨敬东, 邹亮, 等. 苦荞麦药理研究及临床应用概况 [J]. 成都大学学报: 自然科学版, 2006, 25(4): 272-276.
- [6] 林兵, 胡长玲, 黄芳, 等. 苦荞麦的化学成分和药理活性研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2011, 26(1): 29-32.
- [7] 闫裴艳, 崔晓东, 李玉英, 等. 苦荞麦黄酮对人食道癌细胞 EC9706 增殖的影响 [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1142-1145.
- [8] Miyazawa M, Anzai J, Fujioka J, *et al.* Insecticidal compounds against *Drosophila melanogaster* from *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc [J]. *Nat Prod Res*, 2003, 17(5): 337-339.
- [9] Sabudak T, Isik E, Oksuz S. Lipid constituents of *Trifolium resupinatum* var. *microcephalum* [J]. *Nat Prod Res*, 2007, 21(9): 828-833.
- [10] Youssef D T A, Ramadan M A, Khalifa A A, *et al.* Acetophenones, a chalcone, a chromone and flavonoids from *Pancreaticum maritimum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(8): 2579-2583.
- [11] Katadea S R, Pawarb P V, Tungikar V B, *et al.* Larvicidal activity of bis (2-ethylhexyl) benzene-1, 2-dicarboxylate from *Sterculia guttata* seeds against two mosquito species [J]. *Chem Biodiv*, 2006, 3: 49-53.
- [12] Hu L, Ding Z H, Liu J K. The chemical constituents of basidiomycetes *Boletopsis grisea* [J]. *Acta Bot Yunnan*, 2002, 24: 667-670.
- [13] Cheng Y X, Zhou J, Ding Z T. Phenolic constituents from *Manglietia crassipes* [J]. *Acta Bot Yunnan*, 2000, 22(3): 365-367.
- [14] Patricia G, Muriel S, Heinz R, *et al.* Ketosteroids and hydroxylketosteroids, minor metabolites of sugarcane wax [J]. *Steroids*, 2006, 71: 647-652.
- [15] Patra A, Mitra A K. Constituents of *Acorus calamus* Linn [J]. *Indian J Chem Sect B Org Chem Med Chem*, 1979, 17B(4): 412-414.