

## 傣药竹叶兰的化学成分研究

刘美凤<sup>1</sup>, 丁 怡<sup>2</sup>, 杜力军<sup>2</sup>

(1. 广州奇星药业有限公司, 广东 广州 510310; 2. 清华大学 生物科学与技术系, 北京 100084)

竹叶兰 *Arundina graminifolia* (D. Don) Hochr. 为兰科竹叶兰属植物, 别名长杆兰, 草姜, 山萼茅, 竹兰, 禾叶竹叶兰, 文哈海(傣名), 广泛分布于热带和亚热带地区, 植物资源丰富, 为西双版纳地区傣族人民常用的植物药。其药用部位为根茎和茎叶, 用于治疗黄疸, 热淋, 脚气水肿, 疝气腹痛, 风湿痹痛, 胃痛, 尿路感染, 毒蛇咬伤, 疮痍肿毒, 跌打损伤等<sup>[1]</sup>。初步的活性筛选结果显示, 竹叶兰乙醇提取物具有较好抑制肿瘤(Bel-7402 和 BGC-823)的活性, 为了阐明竹叶兰确切的活性成分, 笔者首次对云南产竹叶兰的干燥根茎进行了系统的化学成分研究, 从其乙醇提取物中的醋酸乙酯部位分离得到 2 个新化合物 arundinan[2-(对-羟基苄基)-3-羟基-5-甲氧基联苄]<sup>[2]</sup>和 arundinaol[1-(对-羟基苄基)-7-羟基-2,4-二甲氧基-9,10-二氢菲]<sup>[3]</sup>, 以及一系列非类母核结构的化合物<sup>[4]</sup>。

继续对竹叶兰进行化学成分研究的过程中, 从其乙醇提取物中的醋酸乙酯和正丁醇部位分离得到 9 个化合物, 分别为 1,2-邻苯二甲酸二(2-甲基庚酯)[1,2-benzendicarboxylic acid bis(2-methylheptyl ester) I]、反式阿魏酸二十三烷酯[(2E), 2-propenoic acid, 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-tricosyl ester II]、反式阿魏酸二十六烷酯[(2E), 2-propenoic acid, 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-hexacosyl ester III]、反式阿魏酸[(2E), 2-propenoic acid, 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) IV]、十六烷酸(hexadecanoyl acid V)、 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol VI)、豆甾醇(stigmasterol VII)、葡萄糖(glucose VIII)、蔗糖(sucrose IX), 这 9 个化合物均为首次从竹叶兰植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

熔点用 X-4 数字显示显微熔点测定仪测定; PERKIN-ELMER GX-FTIR 型红外光谱仪, KBr 压片; 核磁共振谱用 Bruker AM 500 型核磁共振仪测定, TMS 为内标物; 质谱 EI-MS 用 AEI MS-50

SD90 型质谱仪测定; 色谱用硅胶 H(100~200 目, 200~300 目)均为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品进口分装, 购自金欧亚科技发展有限公司; Silica gel 60 F<sub>254</sub> 高效薄层板和反相高效薄层板为德国 Merck 公司产品。本实验样品为 2002 年 4 月采自云南省西双版纳地区, 经中国科学院昆明植物研究所杨崇仁教授鉴定为 *A. graminifolia*, 留样于清华大学生命科学与技术系药物药理研究室(编号: 02041)。

### 2 提取与分离

竹叶兰干燥根茎(4 kg)粉碎, 95%乙醇回流提取 3 次, 提取液合并, 减压浓缩, 与硅胶(100~200 目)拌样后, 置索氏提取器中, 依次用石油醚、醋酸乙酯、丙酮、甲醇回流提取。醋酸乙酯提取物经硅胶(200~300 目)柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(100:1~1:100)梯度洗脱, 各流份反复用硅胶和 Sephadex LH-20 纯化, 得到化合物 I(400 mg)、II(30 mg)、III(10 mg)、IV(50 mg)、V(50 mg)、VI(20 mg)和 VII(10 mg); 丙酮提取物经硅胶(200~300 目)柱色谱, 氯仿-甲醇(100:0~0:100)梯度洗脱, 得到无色晶体 VIII(200 mg)和 IX(120 mg)。

### 3 鉴定

化合物 I: 黄色油状物, 易溶于丙酮。EI-MS  $m/z$ : 390 [M]<sup>+</sup>, 350 [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>22</sub>CH=CH]<sup>+</sup>, 166 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 140 [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH]<sup>+</sup>, 125, 111, 97, 83, 69, 57, 43。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 7.68(2H, dd,  $J=9.0, 2.0$  Hz, H-3, 6), 7.50(2H, dd,  $J=9.0, 2.0$  Hz, H-4, 5), 4.19(4H, m, -O-CH<sub>2</sub>-, H-1'), 1.66(2H, m, -C\*H(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, H-2'), 1.30(18H, m,  $J=6.5$  Hz, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, H-3', 4'), 0.88(12H, q,  $J=7.0$  Hz, -CH<sub>3</sub>-, H-7', 8')。 <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 167.0 [- (COO)<sub>2</sub>-, C-1, 8], 132.4(C-2, 7), 130.8(C-4, 5), 128.7(C-3, 6), 68.0(-O-CH<sub>2</sub>-, C-1'), 38.6[-C\*H(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, C-2'], 30.3(-CH<sub>2</sub>-, C-3'), 28.8(-CH<sub>2</sub>-, C-4'), 23.7~22.9(-CH<sub>2</sub>-, C-5', 6'), 14.0(-CH<sub>2</sub>-, C-

收稿日期: 2006-09-14

作者简介: 刘美凤(1975-), 女, 黑龙江省木兰人, 现广州医药集团博士后, 从事名优中成药的二次开发, 研究方向为中药化学、天然药物化学和新药的研究开发。 Tel: (020)84208104 E-mail: liumif75@yahoo.com.cn

7'), 10.9(-CH<sub>2</sub>, C-8'). HMBC(CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.19(H-1')/167.0(C-1), 38.6(C-2'), 30.3(C-3'), 10.9(C-8'). 该化合物的NMR数据与文献报道<sup>[5]</sup>的1,2-邻苯二甲酸二(2-甲基庚酯)基本一致,故鉴定化合物I为1,2-邻苯二甲酸二(2-甲基庚酯)。

化合物II:白色粉末,易溶于氯仿,mp 56~58℃。EI-MS(Pos.) *m/z*: 516[M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.60(1H, d, *J*=16.0 Hz, H-7), 7.09(1H, dd, *J*=8.0, 2.0 Hz, H-6), 7.40(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2), 6.90(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5), 6.30(1H, d, *J*=16.0 Hz, H-8), 4.16(2H, t, *J*=7.0 Hz, H-1'), 3.93(3H, s, OCH<sub>3</sub>), 1.68(2H, m, H-2'), 1.21~1.43(多个H, m), 0.82(3H, t, *J*=7.0 Hz, CH<sub>3</sub>)。该化合物理化常数和NMR数据与文献报道<sup>[6]</sup>的反式-2-丙烯酸, 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-二十三烷酯(反式阿魏酸二十三烷酯)基本一致,结合EI-MS数据,鉴定化合物II为反式阿魏酸二十三烷酯。

化合物III:白色粉末,易溶于氯仿。EI-MS(Pos.) *m/z*: 558[M]<sup>+</sup>。其NMR数据与文献报道<sup>[6]</sup>的反式-2-丙烯酸, 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-二十六烷酯(反式阿魏酸二十六烷酯)基本一致,结合EI-MS数据,鉴定化合物III为反式阿魏酸二十六烷酯。

化合物IV:白色粉末,易溶于氯仿、丙酮,mp 170~172℃。EI-MS *m/z*: 194[M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ: 7.60(1H, d, *J*=16.0 Hz, H-7), 7.36(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2), 7.10(1H, dd, *J*=8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.88(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5), 6.35(1H, d, *J*=16.0 Hz, H-8), 3.91(3H, s, OCH<sub>3</sub>)。该化合物理化常数和NMR数据与文献报道<sup>[7]</sup>的反式阿魏酸基本一致,故鉴定化合物IV为反式阿魏酸。

化合物V:白色粉末,mp 61~62℃。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 10.41(COOH), 2.28(2H, t, *J*=7.5 Hz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>\*-COOH), 1.60(2H, m, -(CH<sub>2</sub>\*CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-), 1.20~1.41(多个H, m, H×12), 0.86(3H, t, *J*=7.0 Hz, CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR(CD-

Cl<sub>3</sub>) δ: 174.2(COOH), 33.8~23.0[(CH<sub>2</sub>)×14], 14.0(CH<sub>3</sub>)。鉴定化合物V为十六烷酸。

化合物VI:白色固体,易溶于氯仿,mp 137~139℃。薄层色谱Rf值及显色与β-谷甾醇均相同,与β-谷甾醇对照品混合熔点不下降,<sup>1</sup>H-NMR数据与β-谷甾醇标准图谱一致,所以鉴定化合物VI为β-谷甾醇。

化合物VII:白色结晶,易溶于氯仿,mp 171~172℃。薄层色谱Rf值及显色与豆甾醇一致,与豆甾醇对照品混合熔点不下降,所以鉴定化合物VII为豆甾醇。

化合物VIII:无色长方状结晶,mp 184~186℃。红外光谱、薄层色谱Rf值和mp与葡萄糖标准品一致,故鉴定化合物VIII为葡萄糖。

化合物IX:白色结晶,mp 173~175℃。PC与TLC检识与蔗糖对照品一致。薄层色谱与质谱数据证实化合物IX为蔗糖。

致谢:核磁共振谱由北京微量化学研究所代测,质谱由中国科学院化学所代测。

#### References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1986.
- [2] Liu M F, Han Y, Xing D M, et al. One new stilbenoid from *Arundina graminifolia* [J]. *Asian J Nat Prod Res*, 2004, 6(3): 229-232.
- [3] Liu M F, Han Y, Xing D M, et al. One new benzyldihydrophenanthrene from *Arundina graminifolia* [J]. *Asian J Nat Prod Res*, 2005, 7(5): 767-770.
- [4] Liu M F, Han Y, Zhang D M. Phenanthrene constituents from the tuber of *Arundina graminifolia* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(5): 353-356.
- [5] Ahemet C, Ahemet M, Yildirim A, et al. Isolation and characterization of antioxidant phenolic compounds from the aerial parts of *Hypericum hyssopifolium* L. by activity-guided fractionation [J]. *J Ethnopharmacol*, 2003, 87: 73-83.
- [6] Liu M F, Han Y, Ding Y, et al. Constituents from the tuber of *Arundina graminifolia* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2004, 29(2): 147-149.
- [7] Sun W J, Xie S C. *Determination Analysis of Natural Medicinal Component* (天然药物成分定量分析) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2002.

### 《中草药》杂志被评为“第五届中国百种杰出学术期刊”

2006年10月27日中国科学技术信息研究所公布了“第五届中国百种杰出学术期刊”名单,《中草药》杂志获此殊荣——“第五届中国百种杰出学术期刊”。这个名单是按照期刊评价指标体系对重要指标(影响因素、总被引频次、他引总引比、基金论文比和即年指标)进行打分的结果,并在近几年来召开了20余场专家研讨会,对评价指标不断进行推敲和改进而评出的。

摘自中国科学技术信息研究所《2005年度中国科技论文统计与分析年度报告》