

· 化学成分 ·

竹根化学成分的研究(Ⅱ)

张锐¹, 徐彭¹, 吴燕红^{1,2}

(1. 江西中医学院, 江西 南昌 330004; 2. 江西省食品药品检验所, 江西 南昌 330029)

摘要:目的 研究竹根的化学成分。方法 采用色谱方法分离化学成分, 根据波谱数据及理化常数分析进行结构鉴定。结果 分离鉴定了9个化合物, 分别为3-(*p*-羟基苯)-(2,3)环氧-1-丙酸(I)、2,3-二羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮(II)、(+)-鹅掌楸树脂醇B(III)、原儿茶醛(IV)、原儿茶酸(V)、荭草苷(VI)、牡荆苷(VII)、异荭草苷(VIII)、异牡荆苷(IX)。结论 化合物I为新化合物, 命名为环氧香豆酸(epoxy coumaric acid)。

关键词:竹根; 环氧香豆酸; 3-(*p*-羟基苯)-(2,3)环氧-1-丙酸

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)12-1856-03

Studies on chemical constituents of bamboo root (Ⅱ)

ZHANG Rui¹, XU Peng¹, WU Yan-hong^{1,2}

(1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 2. Jiangxi Provincial Institute for Drug and Food Control, Nanchang 330029, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of bamboo root. **Methods** The chemical constituents were isolated by chromatographic methods and their structures were elucidated by analysis of spectral data and physicochemical properties. **Results** Nine compounds were isolated and identified as 3-(*p*-hydroxyphenyl)-(2,3) oxirane-1-propionic acid (I), 2,3-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanone (II), (+)-lirioresinol B (III), protocatechuic aldehyde (IV), protocatechuic acid (V), orientin (VI), vitexin (VII), homoorientin (VIII), and isovitexin (IX). **Conclusion** Compound I is a new compound named epoxy coumaric acid.

Key words: bamboo root; epoxy coumaric acid; 3-(*p*-hydroxyphenyl)-(2,3) oxirane-1-propionic acid

青皮竹竹根为禾本科竹亚科籼竹属植物青皮竹 *Bambusa textilis* McClure 的干燥根。本研究前期的药理实验表明, 青皮竹的竹根具有显著的抗过敏作用。前期研究报道了其抗过敏有效部位中分离鉴定了6个化合物^[1], 为了进一步寻找其物质基础, 本研究应用各种现代色谱方法对竹根进行了系统化学成分研究, 分离和鉴定了另外9个化合物, 经理化常数测定和谱学分析, 并与有关文献资料对照, 分别鉴定为3-(*p*-羟基苯)-(2,3)环氧-1-丙酸(I)、2,3-二羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮(II)、(+)-鹅掌楸树脂醇B[(+)-lirioresinol B, III]、原儿茶醛(IV)、原儿茶酸(V)、荭草苷(VI)、牡荆苷(VII)、异荭草苷(VIII)、异牡荆苷(IX)。以上9个化合物均为首次从该植物中分离得到, 化合物II、III为首次在

该科植物中分离得到, 化合物I为新化合物, 命名为环氧香豆酸(epoxy coumaric acid)。

1 仪器、材料和试剂

青皮竹竹根采自江西中医学院湾里校区周围, 经江西中医学院中药鉴定教研室褚小兰教授鉴定为禾本科籼竹属植物青皮竹 *B. textilis* McClure 的干燥根; XT4-100x 显微熔点测定仪; Prestige 21 红外光谱仪; Mercury-400 型核磁共振仪; Agilent 6410 QQQ 质谱仪; GCT Premier 高分辨飞行时间气质联用仪。薄层色谱硅胶与柱色谱硅胶均为青岛海洋化工有限公司生产; 试剂规格均为分析纯。

2 提取与分离

取干燥竹根 65 kg, 分别加 10 倍量的水提取 3 次, 每次 2 h, 浓缩, 浸膏加适量水分散, 依次用三

收稿日期: 2009-05-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30660220)

作者简介: 张锐(1976-), 男, 江西进贤人, 副研究员, 硕士, 研究方向为中药化学成分及质量评价。

Tel: (0791)7118657 13870071355 Fax: (0791)7118658 E-mail: work037@sohu.com

氯甲烷、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取,得各部分浸膏。三氯甲烷部分浸膏(54 g)通过反复硅胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇、石油醚-丙酮不同比例梯度洗脱,得到化合物 I、II。醋酸乙酯部分(108 g)通过反复硅胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇、石油醚-丙酮不同比例梯度洗脱,得到化合物 III~V。正丁醇部分(528 g)通过反复硅胶、聚酰胺柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇不同比例梯度洗脱,得到化合物 VI~IX。

3 结构鉴定

化合物 I:无色针晶(CH₃COCH₃), mp 212~214 °C, TLC 三氯化铁显蓝色,溴酚蓝反应显黄色,提示有酚羟基取代且为有机酸。ESI-MS *m/z*: 179.2[M - H⁻]⁺。¹H-NMR(CD₃COCD₃) δ: 7.19(2H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.84(2H, d, *J* = 8.4 Hz), 4.28(1H, dd, *J* = 7.4, 2.8 Hz), 3.81(1H, dd, *J* = 7.4, 2.8 Hz); ¹³C-NMR(CD₃COCD₃) δ: 175.4, 157.8, 131.7, 116.3, 49.8, 42.5。分析以上数据并与文献中 3-phenyl-oxirane-2-carboxylic acid 数据^[2]比较,差异表现在¹H-NMR谱的 δ 6.5~7.5 处峰的分裂不同,而与本研究前期分离得到的反式对羟基肉桂酸的数据比较,¹H-NMR谱 δ 6.88 和 6.31 处的峰消失,而在 δ 4.28 和 3.81 处出现新峰。分析以上数据,提示该化合物为苯环对位取代且含有环氧乙烷基,最后鉴定化合物 I 为 3-(*p*-羟基苯)-(2,3)环氧-1-丙酸。在 SciFinder 数据库检索,未见记载,确定该化合物为一新化合物,命名为环氧香豆酸(epoxy coumaric acid),结构见图 1。

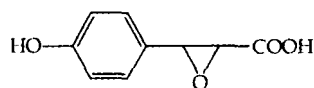


图 1 化合物 I 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of compound I

化合物 II:白色针晶(CH₃COCH₃), mp 303~304 °C。在 TLC 色谱板上展开,喷雾三氯化铁试剂显蓝色,提示可能为含有酚羟基的化合物。EI-TOF-MS *m/z*: 242.0802 [M⁺]⁺。¹H-NMR(CD₃COCD₃) δ: 7.34(2H, s), 5.11(1H, dd, *J* = 4.0, 2.4 Hz), 3.90(6H, m), 3.87(1H, dd, *J* = 8.0, 4.0 Hz), 3.73(1H, dd, *J* = 8.0, 4.0 Hz); ¹³C-NMR(CD₃COCD₃) δ: 149.4, 143.4, 127.1, 108.1, 75.9, 66.5, 57.2。分析以上数据并与文献中 2,3-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanone 数据^[3]对照,基本一致,故鉴定化合物 II 为

2,3-二羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮。

化合物 III:白色针晶(CH₃COCH₃), mp 173~174 °C。TLC 色谱板上展开,喷雾三氯化铁试剂显蓝色,提示可能为含有酚羟基的化合物。EI-TOF-MS *m/z*: 418.1561 [M⁺]⁺。¹H-NMR(CD₃COCD₃) δ: 6.66(4H, s), 4.70(2H, d, *J* = 3.8 Hz), 4.25(2H, dd, *J* = 8.0, 7.5 Hz), 3.86(2H, dd, *J* = 6.0, 2.8 Hz), 3.83(12H, s), 3.13(2H, d, *J* = 1.6 Hz); ¹³C-NMR(CD₃COCD₃) δ: 149.5, 136.6, 133.5, 104.9, 87.7, 73.0, 57.1, 55.8。分析以上数据并结合文献,与文献中 (+)-lirioresinol B 数据^[4]对照,基本一致,故鉴定化合物 III 为 (+) 鹅掌楸树脂醇 B。

化合物 IV:白色片状结晶(CH₃COCH₃), mp 153~155 °C。经 TLC 分析,与原儿茶醛对照品的薄层 R_f 值一致。红外光谱图与原儿茶醛对照品图谱一致,鉴定该化合物为原儿茶醛^[5]。

化合物 V:白色针晶(CH₃COCH₃), mp 204~206 °C。经 TLC 分析,与原儿茶酸对照品的薄层 R_f 值一致。红外光谱图与原儿茶酸对照品图谱一致,鉴定该化合物为原儿茶酸^[5]。

化合物 VI:黄色无定形粉末(CH₃OH-H₂O), mp 265~267 °C。TLC 色谱板上展开,喷雾三氯化铁试剂显蓝色、喷雾三氯化铝试剂显黄色,推测有酚羟基取代且为黄酮类化合物。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献中荭草苷数据^[6]对照,基本一致,故鉴定化合物 VI 为荭草苷。

化合物 VII:黄色结晶(CH₃OH-H₂O), mp 269~270 °C。TLC 色谱板上展开,喷雾三氯化铁试剂显蓝色、喷雾三氯化铝试剂显黄色,推测有酚羟基取代且为黄酮类化合物。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献^[6]中牡荆苷数据对照,基本一致,故鉴定化合物 VII 为牡荆苷。

化合物 VIII:黄色无定形粉末(CH₃OH-H₂O), mp 237~239 °C。TLC 色谱板上展开,喷雾三氯化铁试剂显蓝色、喷雾三氯化铝试剂显黄色,推测有酚羟基取代且为黄酮类化合物。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献中异荭草苷数据^[7]对照,基本一致,故鉴定化合物 VIII 为异荭草苷。

化合物 IX:黄色结晶(CH₃OH-H₂O), mp 223~224 °C。TLC 色谱板上展开,喷雾三氯化铁试剂显蓝色、喷雾三氯化铝试剂显黄色,推测有酚羟基取代且为黄酮类化合物。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献中异牡荆苷数据^[8]对照,基本一致,故鉴定化合物 IX 为异牡荆苷。

参考文献:

- [1] 吴燕红, 张锐, 王少军, 等. 竹根化学成分的研究(I) [J]. 时珍国医国药, 2008, 20(10): 2403-2404.
- [2] Panunzio M, Bongini A, Monari M, et al. Convergent synthesis of cis- α , β -epoxy-carboxylic acids from 1-halo-2-trimethylsilyloxy-3-aza-4-phenyl-1, 3-butadiene [J]. *Tetrahedron*, 2004, 60: 8347-8356.
- [3] Lee T H, Kuo Y C, Wang G J, et al. Five new phenolics from the roots of *Ficus beecheyana* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(10): 1497-1500.
- [4] 朱华旭, 唐于平, 潘林梅, 等. 夜香牛全草的生物活性成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(16): 1986-1988.
- [5] 张锐, 曾宪仪, 张正行. 杏香兔耳风的化学成分研究(II) [J]. 中草药, 2006, 37(3): 347-348.
- [6] 黄文哲, 王磊, 段金殿. 短瓣金莲花化学成分的研究 [J]. 中草药, 2000, 31(10): 731-732.
- [7] 陈封政, 向清祥, 李书华. 孑遗植物桫欏叶化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2008, 28(12): 2543-2546.
- [8] 雷宁, 杜树山, 李林, 等. 藏药甘肃蚤缀的化学成分研究 I [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(10): 918-920.

猪毛菜中一新黄酮苷

相宇^{1,2}, 姚源璋¹, 周秋香², 李萍², 李友宾^{1*}

(1. 江苏省中医药研究院 中药化学研究室, 江苏 南京 210028; 2. 中国药科大学, 江苏 南京 210009)

摘要:目的 研究猪毛菜全草的化学成分。方法 采用多种色谱方法分离纯化, 依据理化性质、波谱数据分析进行结构鉴定。结果 从猪毛菜中分离得到小麦黄素-7-O- β -D-芹菜糖(1 \rightarrow 2)- β -D-葡萄糖苷(I)、天师酸(II)、正三十一烷醇(III)。结论 化合物I为新化合物, 命名为猪毛菜苷(collinoside), 化合物II为首次从猪毛菜中分得。

关键词:猪毛菜; 小麦黄素-7-O- β -D-芹菜糖(1 \rightarrow 2)- β -D-葡萄糖苷(猪毛菜苷); 天师酸

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)12-1858-03

A new flavone glycoside from *Salsola collina*XIANG Yu^{1,2}, YAO Yuan-zhang¹, ZHOU Qiu-xiang², LI Ping², LI You-bin¹

(1. Department of Phytochemistry, Jiangsu Provincial Institute of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028, China;

2. China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Objective To study the constituents of *Salsola collina*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by various chromatographic methods and their structures were elucidated by analyses of spectral data and physicochemical properties. **Results** Three compounds were isolated and identified as tricin-7-O- β -D-apiosyl (1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside (I), tianshic acid (II), and *n*-hentriacontanol (III). **Conclusion** Compound I is a new compound named collinoside, compound II is isolated from *S. collina* for the first time.

Key words: *Salsola collina* Pall.; tricin-7-O- β -D-apiosyl (1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside (collinoside); tianshic acid

猪毛菜为藜科猪毛菜属植物猪毛菜 *Salsola collina* Pall. 的全草, 为一种民间药用植物, 《中华本草》中记载: 其味淡, 性凉, 具有平肝潜阳、润肠通便之功效, 主治高血压、头痛、眩晕、失眠、肠燥便秘等病症。猪毛菜中含有生物碱、黄酮、有机酸、甾醇等多种成分^[1,2]。在对其化学成分的进一步研究中, 本实验分离得到1个黄酮苷、1个脂肪酸、1个脂

肪醇。分别鉴定为小麦黄素-7-O- β -D-芹菜糖(1 \rightarrow 2)- β -D-葡萄糖苷(I)、天师酸(II)、正三十一烷醇(III), 化合物I为新化合物, 命名为猪毛菜苷(collinoside)。

1 仪器和材料

XT4型显微熔点仪, FTIR8900型红外光谱仪(KBr压片); Bruker ACF 500型核磁共振仪; Mi-