

杠板归的化学成分研究()

赵超^{1,2}, 陈华国^{1,2}, 龚小见^{1,2}, 曹桂红^{1,2}, 周禅媛¹, 周欣^{1,2*}

(1. 贵州师范大学天然药物质量控制研究中心, 贵州 贵阳 550001; 2. 贵州师范大学 贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵州 贵阳 550001)

摘要:目的 研究杠板归的化学成分。方法 采用多种色谱手段进行分离纯化, 应用多种波谱技术, 结合文献对照, 对分得的化合物进行结构鉴定。结果 从杠板归中分离并鉴定了10个化合物, 分别为槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸-6''-正丁酯(1)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸-6''-甲酯(2)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷(3)、异鼠李素(4)、槲皮素(5)、山柰酚(6)、芦丁(7)、5-羟甲基糠醛(8)、七叶内酯(9)、3,3'-二甲氧基-鞣花酸(10)。结论 化合物4、8、9为首次从该植物中分离得到。

关键词:杠板归; 蓼属; 黄酮**中图分类号:** R284.1**文献标识码:** A**文章编号:** 0253-2670(2010)03-0365-03

杠板归 *Polygonum perfoliatum* L. 又名蛇倒退、刺犁头、刺蓼、贯叶蓼、倒金钩、河白草、龙先草, 是蓼科蓼属植物, 系多年生蔓性草本, 生于沟边、路旁、山谷湿地, 全国各地均有分布, 资源相当丰富。杠板归具有清热解毒、利湿消肿、散瘀止血之功效, 用于感冒发热、泻痢、水肿、淋浊、带下、吐血、便血、疮痈肿痛、蛇虫咬伤等症^[1]; 该植物的化学成分有一定的研究报道^[2-8], 主要是黄酮、苦木素、蒽醌和苯丙素糖酯类等化学成分, 本实验着重对黔产杠板归的正丁醇萃取部分进行化学成分研究, 为杠板归药材的深度开发和质量控制打下化学物质基础。从杠板归药材正丁醇萃取物中分离纯化并鉴定了10个单体化合物, 其中7个黄酮类化合物, 分别为槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸-6''-正丁酯(1)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸-6''-甲酯(2)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷(3)、异鼠李素(isorhamnetin, 4)、槲皮素(5)、山柰酚(kaempferol, 6)、芦丁(rutin, 7)、5-羟甲基糠醛(5-hydroxy-methyl furaldehyde, 8)、七叶内酯(esculetin, 9)、3,3'-二甲氧基-鞣花酸(3,3'-dimethylellagic acid, 10)。

1 仪器与材料

JOEL—ECX500(日本电子株式会社)和INOVO 400(美国瓦里安公司)核磁共振波谱仪, 以TMS为内标; GC-MS QP2010质谱仪(日本岛津公

司); Waters 2545 制备高效液相色谱仪(美国Waters公司); HP 1100 MSD(美国HP公司); Sephadex LH-20(瑞典Amersham公司); MCI CHP-20(日本三菱公司); 反相分离材料RP-18(德国Merck公司); 薄层色谱硅胶、柱色谱硅胶(200~300目)均为青岛海洋化工集团公司生产。药材2006年9月采于贵阳市药用植物园内, 经贵州师范大学陈华国讲师鉴定为蓼科蓼属植物杠板归 *Polygonum perfoliatum* L., 标本保存在贵州师范大学天然药物质量控制研究中心标本实验室。

2 提取与分离

杠板归干燥全株12 kg, 粉碎, 75%乙醇回流提取2次, 合并提取液, 减压回收乙醇至基本无醇味后, 加入适量水分配后, 分别用醋酸乙酯、正丁醇萃取。正丁醇部分约230 g, 硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 得到5个组分, 每个组分经硅胶、葡聚糖凝胶Sephadex LH-20、反相分离材料RP-18等反复柱色谱分离, 并应用制备高效液相色谱仪进行纯化, 分离得到化合物1(2.1 g)、2(1.9 g)、3(70 mg)、4(12 mg)、5(658 mg)、6(15 mg)、7(18 mg)、8(105 mg)、9(22 mg)、10(9 mg)。

3 结构鉴定

化合物1: 黄色粉末(氯仿和甲醇), 分子式为C₂₅H₂₆O₁₃, 样品溶液点在薄层硅胶板上喷三氯化铝后在紫外灯下呈黄色荧光。ESI-MS m/z : 1 091.2 [2M + Na]⁺, 557.2 [M + Na]⁺, 1 067.3 [2M - H]⁻, 533.2 [M - H]⁻。¹H-NMR(500 MHz, DM-

收稿日期: 2009-06-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30760293); 贵州省中药现代化科技产业研究开发专项项目(黔科合中药专字[2007]5023号)

*通讯作者 周欣 Tel: (0851) 6690018 E-mail: alice9800@sina.com

SO₃-d₆) δ: 12.52 (1H, s, 5-OH), 7.53 (1H, dd, $J = 8.6, 2.3$ Hz, H-6), 7.47 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2), 6.79 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 6.36 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 6.16 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 5.43 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 3.93 (2H, t, $J = 6.3$ Hz, H-4''), 1.37 (2H, m, H-3''), 1.11 (2H, m, H-2''), 0.70 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ: 177.6 (C-4), 168.8 (C-6'), 164.8 (C-7), 161.7 (C-5), 156.9 (C-9), 156.3 (C-2), 149.1 (C-4), 145.4 (C-3), 133.5 (C-3), 122.2 (C-6), 121.3 (C-1), 116.5 (C-5), 115.6 (C-2), 104.4 (C-10), 101.7 (C-1'), 99.2 (C-6), 93.6 (C-8), 76.3 (C-5'), 76.1 (C-4'), 74.3 (C-3'), 71.7 (C-2'), 64.2 (C-4''), 30.4 (C-3''), 18.8 (C-2''), 13.9 (C-1''). 以上数据与文献[3]对照, 确定为槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸-6''正丁酯。

化合物2: 黄色粉末(氯仿和甲醇), 分子式为C₂₂H₂₀O₁₃, 样品溶液点在薄层硅胶板上喷三氯化铝后在紫外灯下呈黄色荧光。ESI-MS m/z : 1007.1 [2M + Na]⁺, 515.0 [M + Na]⁺, 983.1 [2M - H]⁻, 491.0 [M - H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 12.54 (1H, s, 5-OH), 10.95 (1H, s, 7-OH), 9.83 (1H, s, 3-OH), 9.29 (1H, s, 4'-OH), 7.57 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6), 7.50 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.40 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6), 5.46 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.54 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ: 177.2 (C-4), 169.1 (C-6'), 164.3 (C-7), 161.2 (C-5), 156.5 (C-9), 156.3 (C-2), 148.7 (C-4), 145.0 (C-3), 133.1 (C-3), 121.7 (C-6), 120.9 (C-1), 116.1 (C-5), 115.2 (C-2), 103.9 (C-10), 101.3 (C-1'), 98.8 (C-6), 93.6 (C-8), 75.7 (C-5'), 75.6 (C-4'), 73.8 (C-3'), 71.4 (C-2'), 51.3 (C-OCH₃)。以上数据与文献[3]对照, 确定为槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸-6''甲酯。

化合物3: 黄色粉末(氯仿和甲醇), 分子式为C₂₁H₂₀O₁₂, 样品溶液点在薄层硅胶板上喷三氯化铝后在紫外灯下呈黄色荧光。ESI-MS m/z : 951.2 [2M + Na]⁺, 487.0 [M + Na]⁺, 927.0 [2M - H]⁻, 463.0 [M - H]⁻。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.69 (1H, s, H-2), 7.55 (1H, dd, $J = 8.6, 2.3$ Hz, H-6), 6.84 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 6.35 (1H, s, H-8), 6.16 (1H, s, H-6), 5.22 (1H, d, $J = 8.0$ Hz,

H-1'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 179.4 (C-4), 166.0 (C-7), 163.0 (C-5), 159.0 (C-9), 158.4 (C-2), 149.8 (C-4), 145.8 (C-3), 135.6 (C-3), 123.2 (C-6), 123.0 (C-1), 117.6 (C-5), 116.0 (C-2), 105.6 (C-10), 104.3 (C-1'), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 78.3 (C-3'), 78.0 (C-4'), 75.7 (C-5'), 71.2 (C-4'), 62.5 (C-6')。以上¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献[9]基本一致, 确定该化合物为槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物4: 淡黄色粉末(甲醇), 分子式为C₁₆H₁₂O₇, 样品溶液点在薄层硅胶板上喷三氯化铝后在紫外灯下呈黄色荧光。¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ: 12.47 (1H, s, 5-OH), 7.75 (1H, s, H-2), 7.69 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.94 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.48 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.84 (3H, s, OCH₃)。与文献[10]对照一致, 并与异鼠李素对照品在HPLC相同条件下检验, 保留时间一致, 鉴定为异鼠李素。

化合物5: 黄色粉末(氯仿和甲醇), 分子式为C₁₅H₁₀O₇, 样品溶液点在薄层硅胶板上喷三氯化铝后在紫外灯下呈黄色荧光。ESI-MS (70 eV) m/z : 302 [M]⁺ (100), 301, 273, 153, 137。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 12.45 (1H, s, 5-OH), 7.64 (1H, s, H-2), 7.50 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.45 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6); 以上波谱数据与文献[11]基本一致, 故化合物5鉴定为槲皮素。

化合物6: 黄色粉末(氯仿和甲醇), 分子式为C₁₅H₁₀O₆, 样品溶液点在薄层硅胶板上喷三氯化铝后在紫外灯下呈黄色荧光。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 12.49 (1H, s, 5-OH), 8.02 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5', 3'), 6.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。结合文献[12], 并与山柰酚对照品在HPLC相同条件下检验, 保留时间一致, 故鉴定化合物6为山柰酚。

化合物7: 黄色粉末(氯仿和甲醇), 分子式为C₂₇H₃₀O₁₆, 样品溶液点在薄层硅胶板上喷三氯化铝后在紫外灯下呈黄色荧光。ESI-MS m/z : 633.2 [M + Na]⁺, 609.3 [M - H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 12.57 (1H, s, 5-OH), 7.55 (1H, s, H-2), 7.53 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 6.84 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz,

H-8) ,6.20(1H,d, $J=2.0$ Hz,H-6) ,5.34(1H,d, $J=6.0$ Hz,Glc H-1) ,5.01(1H,d, $J=5.6$ Hz,Rha H-1)。对照文献[11],数据基本一致,故鉴定化合物7为芦丁。

化合物8:黄色粉末(氯仿和甲醇),分子式为 $C_6H_6O_3$ 。EI-MS(70 eV) m/z :126,109,97,81,69,53,41。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :9.53(1H,s,2-CHO) ,7.24(1H,d, $J=3.6$ Hz,H-3) ,6.52(1H,d, $J=3.6$ Hz,H-4) ,4.69(2H,s,5- CH_2OH) ; ^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :177.8(2-CHO) ,161.1(C-5) ,152.0(C-2) ,123.6(C-3) ,109.9(C-4) ,57.1(5- CH_2OH)。以上波谱数据与文献[13]对照基本一致,故化合物8鉴定为5-羟甲基糠醛。

化合物9:黄色粉末(氯仿和甲醇),分子式为 $C_9H_6O_4$ 。EI-MS(70 eV) m/z :178 [M^+] ,150,121,94,51。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :10.22(1H,br.s,7-OH) ,9.40(1H,br.s,6-OH) ,7.84(1H,d, $J=9.2$ Hz,H-4) ,6.96(1H,s,H-5) ,6.72(1H,s,H-8) ,6.15(1H,d, $J=9.2$ Hz,H-3) ; ^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :160.9(C-2) ,150.4(C-7) ,148.5(C-9) ,144.5(C-4) ,142.9(C-6) ,112.3(C-5) ,111.5(C-3) ,110.8(C-10) ,102.7(C-8)。与文献[14]对照,数据基本一致,确定为七叶内酯。

化合物10:淡黄色针体(氯仿和甲醇),分子式为 $C_{16}H_{10}O_8$ 。 1H -NMR(500 MHz, $DMSO-d_6$) δ :7.46(2H,s,H-5,5') ,4.00(6H,s,2 $\times OCH_3$,3,3' OCH_3) ; ^{13}C -NMR(125 MHz, $DMSO-d_6$) δ :159.0

(C-7,7') ,152.8(C-4,4') ,141.7(C-2,2') ,140.7(C-3,3') ,112.6(C-6,6') ,112.2(C-1,1') ,112.0(C-5,5') ,61.5(3,3' OCH_3)。以上数据与文献[15]对照基本一致,确定该化合物为3,3'-二甲氧基-鞣花酸。

参考文献:

- [1] 《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999.
- [2] 王定勇,卢江红. 扛板归根化学成分研究[J]. 亚热带植物学报,2004,33(2):10-12.
- [3] 张荣林,孙晓翠,李文欣,等. 扛板归化学成分分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报,2008,25(2):105-107.
- [4] Sun X Z, Sneden A T. Neoflavonoids from *Polygonum perfoliatum* [J]. *Planta Med*, 1999, 65: 671-673.
- [5] Sun X Z, Zimmermann M L, Campagne J M, et al. New sucrose phenylpropanoid esters from *Polygonum perfoliatum* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63: 1094-1097.
- [6] Shen T, Jia Z J, Zheng S Z. Studies on chemical constituents of *Polygonum perfoliatum* L. [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(2): 128-133.
- [7] Liu J M, Wang D Y, Zheng S Z. A new limonoid of *Polygonum perfoliatum* L. [J]. *Indian J Heterocyclic Chem*, 1999, 9(1): 69-70.
- [8] Zhu G H, Wang D Y, Meng J C. New compounds from *Polygonum perfoliatum* L. [J]. *Indian J Heterocyclic Chem*, 2000, 10(1): 41-44.
- [9] 张维库,张晓琦,叶文才. 对叶大戟地上部分的化学成分[J]. 中国药科大学学报,2007,38(4):315-319.
- [10] 古海锋,陈若芸,孙玉华,等. 香青兰化学成分的研究[J]. 中国中药杂志,2004,29(3):232-234.
- [11] 柳建军,刘锡葵. 黄连木食用部位化学成分研究[J]. 中草药,2009,40(2):186-189.
- [12] 刘有强,孔令义. 闹羊花中黄酮类成分研究[J]. 中草药,2009,40(2):199-201.
- [13] 秦文杰,王钢力,林瑞超. 短柱肖菝葜化学成分的研究[J]. 中药材,2007,30(8):959-961.
- [14] 张文霞,包文芳. 文冠木化学成分的研究[J]. 药学学报,2000,35(2):124-127.
- [15] 李 帅,陈若芸,于德泉,等. 三春水柏枝化学成分的研究() [J]. 中草药,2008,39(10):1459-1461.

双籽藤黄化学成分的研究

纳 智*,许又凯

(中国科学院西双版纳热带植物园,云南 勐腊 666303)

摘要:目的 研究双籽藤黄 *Garcinia tetralata* 枝叶的化学成分。方法 利用正相硅胶、反相 RP-18 柱色谱及葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 等手段进行分离纯化,根据波谱数据鉴定化合物的结构。结果 分离鉴定了 10 个化合物,分别为 1,5-dihydroxy-3-methoxy-6',6'-dimethyl-2 H-pyrano(2',3'-6,7)-4-(3-methylbut-2-enyl) xanthone(1)、dulxanthone A(2)、1,3,5-trihydroxy-6',6'-dimethyl-2 H-pyrano(2',3'-6,7)-xanthone(3)、1,5,6-trihydroxy-3-methoxy-4-(3-hydroxyl-3-methylbutyl)-xanthone(4)、1,7-dihydroxyxanthone(5)、xanthone V₁(6)、oblongifolin C(7)、槲皮素(8)、 β -谷甾醇(9)和胡萝卜苷(10)。结论 化合物 1~8 均为首次从该种植物中分离得到。

关键词:双籽藤黄;藤黄属;蒽醌

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2010)03-0367-04

收稿日期:2009-07-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20702061)

*通讯作者 纳 智 Tel:(0691)8715910 Fax:(0691)8715070 E-mail:nazhi@xtbg.org.cn