

黑三棱的化学成分研究

孔丽娟¹, 梁侨丽^{1*}, 吴启南¹, 蒋继宏²

1. 南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210046

2. 徐州师范大学 江苏省药用植物与生物技术重点实验室, 江苏 徐州 221116

摘要: 目的 研究黑三棱 *Sparganium stoloniferum* 的化学成分。方法 应用色谱技术分离纯化, 通过理化性质和波谱学方法鉴定化合物的结构。结果 从黑三棱 85%乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇棕榈酸酯 (β -sitosterol palmitate, **1**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **2**)、壬二酸 (azelaic acid, **3**)、二十二烷酸 (docosanoic acid, **4**)、6,7,10-三羟基-8-十八烯酸 (6,7,10-trihydroxy-8-octadecenoic acid, **5**)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, **6**)、三棱二苯乙炔 (sanleng diphenylacetylene, **7**)、阿魏酸 (ferulic acid, **8**)、3,5-二羟基-4-甲氧基苯甲酸 (3,5-dihydroxy-4-methoxy-benzoic acid, **9**)、2,7-二羟基咕吨酮 (2,7-dihydroxy xanthone, **10**)、阿魏酸单甘油酯 (glycerol ferulate, **11**)、 β -胡萝卜苷 (daucosterol, **12**)。结论 化合物 **3**、**4** 和 **9**~**11** 为首次从三棱属植物中分离得到。

关键词: 黑三棱; 壬二酸; 2,7-二羟基咕吨酮; 阿魏酸单甘油酯; 3,5-二羟基-4-甲氧基苯甲酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)03-0440-03

Chemical constituents of *Sparganium stoloniferum*

KONG Li-juan¹, LIANG Qiao-li¹, WU Qi-nan¹, JIANG Ji-hong²

1. School of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China

2. Key Laboratory of Biotechnology for Medicinal Plant of Jiangsu Province, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221116, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Sparganium stoloniferum*. **Methods** Column chromatographic techniques were applied to isolate the constituents. The chemical structures of the constituents were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data. **Results** Twelve compounds were isolated and identified as β -sitosterol palmitate (**1**), β -sitosterol (**2**), azelaic acid (**3**), docosanoic acid (**4**), 6,7,10-trihydroxy-8-octadecenoic acid (**5**), *p*-hydroxybenzaldehyde (**6**), sanleng diphenyl-acetylene (**7**), ferulic acid (**8**), 3,5-dihydroxy-4-methoxy-benzoic acid (**9**), 2,7-dihydroxy-xanthone (**10**), glycerol ferulate (**11**), and daucosterol (**12**). **Conclusion** Compounds **3**, **4**, and **9**—**11** are obtained from the plants of *Sparganium* L. for the first time. **Key words:** *Sparganium stoloniferum* Buch.-Ham.; azelaic acid; 2,7-dihydroxyxanthone; glycerol ferulate; 3,5-dihydroxy-4-methoxy-benzoic acid

黑三棱系黑三棱科植物黑三棱 *Sparganium stoloniferum* Buch.-Ham. 的块茎, 其去皮干燥块茎为中药三棱, 是临床常用破血药, 中药三棱性平, 味苦, 入肝、脾经, 具有破血行气、消积止痛之功效^[1], 用于治疗肿瘤、心血管疾病以及子宫肌瘤、子宫内膜异位症等妇科疾病。现代药理研究显示, 三棱及其提取物具有改善血液流变学指标、抑制血小板聚集、抗血栓、抗肿瘤、抗炎等多种药理活性。已报道的三棱化学成分有苯丙素类、黄酮(苷)类、皂

苷类以及有机酸类和挥发油^[2]。为阐明其药效物质基础, 合理开发和利用该植物资源, 本实验对采自浙江的黑三棱化学成分进行系统研究, 从其 85%乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 并根据理化性质和波谱数据进行了结构鉴定, 分别为 β -谷甾醇棕榈酸酯(**1**)、 β -谷甾醇(**2**)、壬二酸(**3**)、二十二烷酸(**4**)、6,7,10-三羟基-8-十八烯酸(**5**)、对羟基苯甲醛(**6**)、三棱二苯乙炔(**7**)、阿魏酸(**8**)、3,5-二羟基-4-甲氧基苯甲酸(**9**)、2,7-二羟基咕吨酮(**10**)、

收稿日期: 2010-06-06

基金项目: 江苏省产学研资助创新项目(BY2009116); 南京中医药大学优秀科技创新团队计划资助项目(013032004003)

作者简介: 孔丽娟(1987—), 女, 南京中医药大学中药学专业在读研究生。

*通讯作者 梁侨丽 E-mail: liangqiaoli2008@163.com

阿魏酸单甘油酯(11)、 β -胡萝卜素(12),其中化合物3、4和9~11为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

X—4型显微熔点测定仪,北京科仪电光仪器厂; Nicolet Impact 100型红外光谱仪; Bruker DRX—300/500型核磁共振仪; 薄层色谱和柱色谱硅胶,青岛海洋化工厂; 制备薄层板,安徽良臣硅源材料有限公司; 其他试剂均为分析纯。

黑三棱药材于2008年11月采自浙江,由南京中医药大学吴启南教授鉴定为黑三棱 *Sparganium stoloniferum* Buch.-Ham. 的块茎。

2 提取与分离

三棱干燥块茎18 kg,粉碎,用85%乙醇160 L回流提取3次,每次2 h,减压回收得浸膏700 g,浸膏温水悬浮,依次用石油醚、醋酸乙酯、水饱和和正丁醇萃取,分别得石油醚萃取物119 g、醋酸乙酯萃取物60 g和正丁醇萃取物160 g。

石油醚萃取物经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,共分得8个组分(Fr. 1~8),在石油醚-醋酸乙酯(100:0.5)洗脱流份中得到化合物1,石油醚-醋酸乙酯(100:3)洗脱流份中得到化合物2。Fr. 1经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,其中石油醚-醋酸乙酯(100:10)流份得到化合物3。Fr. 2经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,其中石油醚-醋酸乙酯(100:1)流份得到化合物4,石油醚-醋酸乙酯(100:30)流份得到化合物5。

醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯和醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱,共分得10个组份(Fr. 1~10),在石油醚-醋酸乙酯(100:9)洗脱流份中得到化合物6,石油醚-醋酸乙酯(100:10)洗脱流份得到化合物7。Fr. 4经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,其中石油醚-醋酸乙酯(100:18)流份得到化合物8。Fr. 5经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,其中石油醚-醋酸乙酯(100:20)得到黄色颗粒状物质,通过制备薄层色谱得到化合物9和10。Fr. 6经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇梯度洗脱,其中二氯甲烷-甲醇(100:2)流份得到化合物11。Fr. 7经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇梯度洗脱,其中二氯甲烷-甲醇(100:4)流份得到化合物12。

3 结构鉴定

化合物1: 白色粉末(石油醚-醋酸乙酯), mp 81~84 °C, 10% H₂SO₄显色呈紫红色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 2 917, 2 850,

1 740, 1 464, 1 379, 1 221, 1 196, 1 178。 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 5.37 (1H, d, J = 5.3 Hz, H-6), 4.61 (1H, m, H-3), 0.68 (3H, s, 棕榈酸的18-CH₃), 1.02 (3H, s, 19-CH₃), 0.79~0.93 (15H, m, 5 $\times$ -CH₃), 1.25 [br s, (CH₂)_n]。其波谱数据与文献报道一致^[3], 鉴定化合物1为 β -谷甾醇棕榈酸酯。

化合物2: 白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 138~139 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 与 β -谷甾醇对照品混合熔点不下降, 共TLC的R_f值相同, 鉴定化合物2为 β -谷甾醇。

化合物3: 白色粉末(石油醚-醋酸乙酯), mp 100~102 °C, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 2 933, 1 697, 1 467, 1 410, 1 308, 1 280, 1 252, 1 195, 929。 ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.93 (2H, s, COOH), 2.18 (4H, br s, H-2, H-8), 1.48 (4H, br s, H-3, H-7), 1.25 (6H, br s, H-4, H-5, H-6)。其波谱数据与文献报道一致^[4], 鉴定化合物3为壬二酸。

化合物4: 无色蜡样固体(石油醚-醋酸乙酯), IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 2 917, 2 848, 2 360, 1 703, 1 463。 ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 7.26 (1H, s, OH), 2.34 (2H, t, J = 7.5 Hz, CH₂), 1.63 (2H, m, CH₂), 1.25~1.30 (36H, m, CH₂ $\times$ 18), 0.88 (3H, t, J = 6.4 Hz, CH₃)。其波谱数据与文献报道一致^[5], 鉴定化合物4为二十二烷酸。

化合物5: 白色粉末(石油醚-醋酸乙酯), mp 119~121 °C。 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 270, 2 921, 2 851, 1 709, 1 464, 1 074, 680。 ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.92 (1H, s, COOH), 5.54 (2H, m, H-8, H-9), 3.89 (1H, br s, H-10), 3.77 (1H, br s, H-7), 3.26 (1H, m, H-6), 2.18 (2H, t, J = 7.3 Hz, H-2), 1.48 (2H, m, H-3), 1.40 (2H, m, H-11), 0.85 (3H, t, J = 6.8 Hz, H-18)。其波谱数据与文献报道一致^[6], 鉴定化合物5为6,7,10-三羟基-8-十八烯酸。

化合物6: 白色固体(石油醚-醋酸乙酯), mp 115~117 °C, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.81 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2, 6), 7.15 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3, 5), 9.86 (1H, s, CHO)。其波谱数据与文献报道一致^[7], 鉴定化合物6为对羟基苯甲醛。

化合物7: 黄色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 146~148 °C。 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 10.24 (1H, s, 6-OH), 7.42 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-6''), 7.33 (1H, t, J = 8.1 Hz, H-4''), 7.2 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-4), 7.02 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-3''), 7.0 (1H, d, J = 9.1 Hz,

5-H), 6.95 (1H, t, $J = 8.8$ Hz, H-5"), 6.76 (1H, s, 2"-OH), 6.05 (1H, s, 3-OH)。 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ : 110.0 (C-1), 106.6 (C-2), 151.0 (C-3), 122.7 (C-4), 118.7 (C-5), 155.1 (C-6), 168.9 (C-7), 53.9 (C-8), 90.3 (C-1'), 96.1 (C-2'), 108.4 (C-1''), 157.7 (C-2''), 115.0 (C-3''), 129.8 (C-4''), 120.5 (C-5''), 130.1 (C-6''), 其波谱数据与文献报道一致^[8], 鉴定化合物 **7** 为三棱二苯乙炔。

化合物 **8**: 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 170~172 °C, 与三氯化铁-铁氰化钾水溶液反应显蓝色。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 436, 2 968, 2 941~2 200 (broad), 1 691, 1 666, 1 600, 1 516, 1 466, 1 379, 1 276, 1 205, 1 035, 946, 852。 ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.53 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.31 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 7.10 (1H, dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.45 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 3.81 (3H, s, -OCH₃)。 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ : 127.8 (C-1), 115.8 (C-2), 150.3 (C-3), 148.9 (C-4), 115.5 (C-5), 124.1 (C-6), 147.0 (C-7), 111.4 (C-8), 以上波谱数据与文献报道一致^[9], 鉴定化合物 **8** 为阿魏酸。

化合物 **9**: 白色结晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 207~208 °C。 ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.2 (2H, s, H-2, 6), 3.8 (3H, s, -OCH₃)。 ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.4 (-COOH), 147.6 (C-3, 5), 140.4 (C-4), 120.6 (C-1), 107.1 (C-2, 6), 56.1 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[10], 鉴定化合物 **9** 为 3,5-二羟基-4-甲氧基苯甲酸。

化合物 **10**: 黄色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp >300 °C。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 434, 2 920, 2 850, 1 600, 1 471, 1 384, 1 141, 790。 ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.31 (2H, dd, $J = 8.9, 2.9$ Hz, H-3, 6), 7.43 (2H, d, $J = 2.9$ Hz, H-1, 8), 7.47 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-4, 5)。 ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.9 (C=O), 154.3 (C-2, 7), 149.2 (C-4a, 10a), 124.7 (C-3, 6), 121.2 (C-8a, 9a), 119.2 (C=4, 5), 108.5 (C=1, 8)。以上波谱数据与文献报道比较^[11-12], 鉴定化合物 **10** 为 2,7-二羟基咕吨酮。

化合物 **11**: 白色固体 (二氯甲烷-甲醇), mp 52~54 °C。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 425, 2 955, 1 698, 1 592,

1 518, 1 405, 1 273, 1 163, 1 035, 1 014, 989, 824。 ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.53 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3'), 7.31 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5'), 7.10 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-9'), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8'), 6.45 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2'), 4.03 (1H, dd, $J = 11.2, 4.2$ Hz, H-1b), 3.89 (1H, m, H-2), 3.81 (3H, s, -OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[13], 鉴定化合物 **11** 为阿魏酸单甘油酯。

化合物 **12**: 白色无定形粉末 (二氯甲烷-甲醇), mp 282~283 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性, 与 β -胡萝卜素对照品混合熔点不下降, 共 TLC 的 R_f 值一致, 鉴定化合物 **12** 为 β -胡萝卜素。

参考文献

- [1] 张卫东, 王永红. 中药三棱水溶性成分的研究 [J]. 中草药, 1996, 27(11): 643-645.
- [2] 董学, 姚庆强. 中药三棱的化学成分及药理研究进展 [J]. 齐鲁药事, 2005, 24(10): 613.
- [3] 卢汝梅, 苏醒, 周媛媛, 等. 紫玉盘化学成分研究 [J]. 中药材, 2009, 32(7): 1056-1059.
- [4] 李宁, 吴永军, 李锐, 等. 过山蕨的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2008, 39(1): 34-36.
- [5] 盛柳青, 颜继忠, 童胜强, 等. 结香茎皮化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(4): 495-496.
- [6] 袁涛, 华会明, 裴月湖. 三棱的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2005, 36(11): 1607-1610.
- [7] 李丽, 孙洁, 孙敬勇, 等. 马尾松花粉化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 530-532.
- [8] 董学, 王国荣, 姚庆强. 三棱的化学成分 [J]. 药学报, 2008, 43(1): 63-66.
- [9] 郑晓珂, 李钦, 冯卫生. 冬凌草水溶性化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(4): 300-301.
- [10] 黄相中, 谭理想, 古昆, 等. 云南产元宝枫叶的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(15): 1544-1546.
- [11] Tosa H, Iinuma M, Murakami K I, et al. Three xanthones from *Poeciloneuron pauciflorum* and *Mammea acuminata* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 133-136.
- [12] Li W K, Chan C L, Leung H W, et al. Xanthones from *Polygala caudata* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(7): 953-958.
- [13] Tsuchiyama M, Sakamoto T, Fujita T, et al. Esterification of ferulic acid with polyols using a ferulic acid esterase from *Aspergillus niger* [J]. *Biochim Biophys Acta*, 2006, 1760(7): 1071-1079.