

节节草化学成分的研究

于红威^{1,2}, 严铭铭^{2*}, 杨智^{3*}, 付影超², 于雷^{1,2}, 展月², 万志强²

1. 吉林农业大学, 吉林 长春 130118

2. 长春中医药大学, 吉林 长春 130117

3. 中国生物技术发展中心, 北京 100036

摘要:目的 对木贼属植物节节草 *Equisetum ramosissimum* 的化学成分进行系统研究。方法 利用硅胶柱及其他多种色谱手段对节节草的化学成分进行分离; 用 UV、IR、MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 等技术及与对照品对照进行鉴定。结果 从节节草石油醚、三氯甲烷、醋酸乙酯、乙醇萃取部位得到 13 个化合物, 分别鉴定为 3,4-二羟基肉桂酸(1)、芹菜素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(2)、α-香树脂醇(3)、β-谷甾醇(4)、β-胡萝卜苷(5)、无羁萜-3β-醇(6)、3,4',5,7-四羟基黄酮(7)、芹菜素(8)、3,5,7,3',4'-五羟基黄酮(9)、木犀草素(10)、3-甲氧基-4-羟基肉桂酸(11)、槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖苷(12)、槲皮素-3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷(13)。结论 化合物 1、2、6、7、9、11~13 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 节节草; 木贼属; 3,4-二羟基肉桂酸; 无羁萜-3β-醇; 3,5,7,3',4'-五羟基黄酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)03-0450-04

Chemical constituents of *Equisetum ramosissimum*

YU Hong-wei^{1,2}, YAN Ming-ming², YANG Zhi³, FU Ying-chao², YU Lei^{1,2}, ZHAN Yue², WAN Zhi-qiang²

1. Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China

2. Changchun University of Traditional Chinese Medicine, Changchun 130117, China

3. Biological Technology Development Center of China, Beijing 100036, China

Key words: *Equisetum ramosissimum* Desf.; *Equisetum* L.; 3,4-dihydroxy cinnamic acid; friedelin-3β-ol; 3,5,7,3',4'-pentahydroxyflavone

节节草 *Equisetum ramosissimum* Desf. 为木贼科木贼属植物, 全草入药。分布于东北、云南、贵州、陕西、甘肃等地, 也分布于世界热带、亚热带地区。近年来, 药理实验研究表明本科植物具有抗心肌缺血、降血压、调血脂、降血糖作用, 是开发利用前景十分广阔的中药。国内外学者对木贼科多种植物的化学成分和药理活性进行了研究^[1]。化学方面研究较多的有问荆、木贼、犬问荆和墨西哥植物 *E. myriochaetum* Schldl. et Cham. 等。但对节节草的研究较少, 为探索该植物的有效成分, 揭示其生理活性物质, 为该植物的深层开发提供基础, 笔者对节节草进行了化学成分研究, 从中得到 13 个化合物, 分别鉴定为 3,4-二羟基肉桂酸(1)、芹菜素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(2)、α-香树脂醇(3)、β-

谷甾醇(4)、β-胡萝卜苷(5)、无羁萜-3β-醇(6)、3,4',5,7-四羟基黄酮(7)、芹菜素(8)、3,5,7,3',4'-五羟基黄酮(9)、木犀草素(10)、3-甲氧基-4-羟基肉桂酸(11)、槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖苷(12)、槲皮素-3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷(13), 其中化合物 1、2、6、7、9、11~13 为首次从该植物中分得。

1 仪器和材料

X—4/X—5 显微熔点测定仪; Nicolet Impact 410 型红外光谱仪; 德国 Bruker 公司 AU 600-NMR; 美国 Thermo-Finnigan 公司 Trace GC—DSQ 型气相-质谱联用仪; Agilent1100 型高效液相色谱仪; 柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶 G 均为青岛海洋化工厂生产, Sephadex LH-20 凝胶柱色谱为瑞典 GE Healthcar 生产, 所用溶剂均为分析纯或化学纯。节节草药材采

收稿日期: 2010-08-11

基金项目: 国家“十一五”科技支撑项目(2007BAI38B05)

作者简介: 于红威(1985—), 女, 在读硕士研究生, 主要研究方向为中药有效成分的提取与分离。Tel: 13610741126 E-mail: yuhongwei136@163.com

*通讯作者 严铭铭 Tel: 13578990277 E-mail: yanmm595@yahoo.com.cn

杨智 Tel: (010)88225190 E-mail: yangz@cncbd.org.cn

于吉林省长白山自然保护区,经长春中医药大学姜大成教授鉴定为木贼科植物节节草 *Equisetum ramosissimum* Desf. 干燥地上部分。

2 提取和分离

取节节草干燥全草 25 kg,加 10 倍量 95%乙醇回流提取 3 次,每次 1 h,滤过,减压回收至无醇味,干燥备用。取上述干品 1.373 kg,加乙醇溶解,依次用石油醚、三氯甲烷、醋酸乙酯、乙醇萃取,分别回收各部分萃取液,得石油醚浸膏 273 g、三氯甲烷浸膏 150 g、醋酸乙酯浸膏 85.3 g、乙醇浸膏 356.8 g。乙醇浸膏分别经过 HPD100 大孔树脂柱、ODS C₁₈ 柱分离纯化,得到化合物 1 和 2。石油醚浸膏分别经过硅胶柱、Sephadex LH-20 凝胶柱分离纯化,得到化合物 3~6。三氯甲烷浸膏分别经 Sephadex LH-20 柱色谱、半制备型高效液相色谱和 ODS 色谱柱分离纯化,得到化合物 7~10。醋酸乙酯浸膏经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱和 ODS 色谱柱分离纯化得到化合物 11~13。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色粉末状结晶 (MeOH), mp 194~196 °C。三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性,溴甲酚绿反应呈阳性。¹H-NMR 谱: δ 7.62 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-3), 6.31 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-2), 7.12 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-5), 7.02 (1H, dd, J = 2.4, 8.4 Hz, H-9), 6.87 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-8)。¹³C-NMR 谱数据见表 1。在 ¹³C-NMR 谱中, δ 171.30 是羰基碳信号。以上数据与文献对照基本一致^[2],故鉴定化合物 1 为 3,4-二羟基肉桂酸。

化合物 2: 淡黄色粉末 (MeOH), mp 211~214 °C,三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, HCl-Mg 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 酸水解检出葡萄糖。¹H-NMR 谱: δ 6.87 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 7.78 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.53 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-6), 6.76 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-8), 将该化合物与化合物 8 的碳谱数据比较,发现 7 位碳信号向高场移动,而 6 位和 8 位向低场移动,其他位置的化学位移则没有变化,可推断葡萄糖连接在芹菜素的 7 位。¹³C-NMR 谱数据见表 1。与文献报道的芹菜素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷数据一致^[3],故鉴定化合物 2 为芹菜素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 3: 白色针晶 (CHCl₃), mp 175~177 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。与 α -香树脂醇对

照品共薄层,经多种溶剂系统展开,二者 R_f 值相同。因此,鉴定化合物 3 为 α -香树脂醇。

化合物 4: 白色针晶 (CHCl₃), mp 135~138 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 426, 2 960, 2 936, 2 851, 1 464, 1 381, 1 062, 1 022。与 β -谷甾醇对照品共薄层,经多种溶剂系统展开, R_f 值一致,混合熔点不下降,确定化合物 4 为 β -谷甾醇^[4]。

化合物 5: 白色颗粒状结晶 (MeOH), mp 301~303 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性,经酸水解检出葡萄糖。TLC 与胡萝卜苷对照品 R_f 值一致,混合熔点不下降,故确定化合物 5 为 β -胡萝卜苷。

化合物 6: 无色片状晶体 (CHCl₃), mp 270~272 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。在 ¹H-NMR 谱中, δ 3.70 为连氧碳质子信号,提示 3-OH 处于直立键。在 ¹³C-NMR 中,给出 30 个碳信号。与文献报道的表木栓醇数据一致^[5],故鉴定化合物 6 为无羁萜-3 β -醇。¹³C-NMR 谱数据见表 1。

化合物 7: 黄色粉末状结晶 (MeOH), mp 274~276 °C。HCl-Mg 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。与其对照品共薄层,经多种溶剂系统展开, R_f 值相同,故鉴定化合物 7 为 3,4',5,7-四羟基黄酮^[6]。

化合物 8: 淡黄色粉末 (丙酮), mp 338~341 °C, HCl-Mg 反应呈阳性。¹H-NMR 谱: δ 7.84 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.62 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-8), 6.02 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-6), 6.30 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-3)。¹³C-NMR 谱数据见表 1。与文献报道的芹菜素数据一致^[7],故鉴定化合物 8 为芹菜素。

化合物 9: 淡黄色粉末 (MeOH), mp 308~311 °C。HCl-Mg 反应呈阳性。在 ¹H-NMR 谱中, δ 7.82 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.72 (1H, dd, J = 2.4, 8.4 Hz, H-5'), 6.97 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 6.47 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 6.26 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8)。在 ¹³C-NMR 谱中,共有 15 个碳信号峰,显示为典型的黄酮类化合物, δ 177.63 为 4 位羰基碳信号。与文献报道的槲皮素数据一致^[8]。¹³C-NMR 谱数据见表 1。

化合物 10: 淡黄色粉末 (MeOH), mp 327~330 °C, HCl-Mg 反应呈阳性。¹H-NMR 谱: δ 6.19 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-8), 6.66 (1H,

表 1 化合物 1、2、6、8~10、13 的 ^{13}C -NMR 数据
Table 1 ^{13}C -NMR data of compounds 1, 2, 6, 8—10, and 13

碳位	1	2	6	8	9	10	13
1	171.31		15.76				
2	115.86	166.22	35.32	161.84	148.33	163.85	156.43
3	147.32	104.31	72.59	102.20	137.53	102.76	134.21
4	128.13	184.21	49.19	180.93	177.60	181.60	177.69
5	115.40	158.04	37.28	159.56	158.51	157.27	157.28
6	147.10	101.48	41.68	99.95	99.52	98.82	98.58
7	149.75	164.53	17.81	162.99	165.85	164.28	164.16
8	116.82	96.62	53.21	94.48	94.74	93.86	93.48
9	123.13	162.67	37.83	157.65	162.81	161.41	161.31
10		105.88	61.45	103.60	104.83	103.57	104.11
11 (1')		123.89	35.67	120.72	124.46	118.87	121.07
12 (2')		129.09	30.48	128.10	116.32	113.39	115.59
13 (3')		117.33	38.39	116.15	146.50	145.74	145.21
14 (4')		162.79	39.47	161.37	149.08	149.73	148.43
15 (5')		117.36	32.37	116.10	116.52	116.04	115.37
16 (6')		129.21	36.09	128.10	121.97	121.42	120.72
17 (1'')		101.48	30.22				101.81
18 (2'')		74.65	42.73				70.04
19 (3'')		77.10	35.29				71.18
20 (4'')		71.83	28.30				70.28
21 (5'')		78.64	32.97				70.47
22 (6'')		62.60	39.37				17.25
23			11.72				
24			16.59				
25			18.93				
26			18.48				
27			20.89				
28			31.92				
29			32.11				
30			35.23				

$J = 2.5$ Hz, H-6), 6.89 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 7.40 (2H, dd, $J = 2.2, 8.0$ Hz, H-2', H-6'), 12.96 (1H, s, 5-OH)。 ^{13}C -NMR 谱数据见表 1。与文献报道的木犀草素数据一致^[9], 故鉴定化合物 **10** 为木犀草素。

化合物 **11**: 微黄色针晶 (MeOH), mp 170~174 °C。三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 溴甲酚绿反应呈阳性。与阿魏酸对照品进行薄层色谱检识, 分别以多种展开剂系统展开, 并进行相应的显色反应或直接在紫外灯下进行检视, 与对照品 Rf 值相同。以高效液相色谱法进行比较, 色谱条件为: 以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂, 以乙腈-0.1%磷酸溶液 (13:87) 为流动相, 检测波长为 316 nm^[10]。经比较, 对照品的保留时间相差 0.3 s, 保留时间的误差在允许的范围内。通过以上鉴别, 确定化合物 **11**

为 3-甲氧基-4-羟基肉桂酸。

化合物 **12**: 黄色粉末 (MeOH), mp 181~183 °C, ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.649 (1H, s, OH-5), 10.798 (1H, s, OH-7), 9.41 (1H, s, OH-3'), 9.702 (1H, s, OH-4'), 7.311 (1H, d, H-2'), 6.864 (1H, d, H-5'), 7.32 (1H, dd, H-6'), 5.251 (1H, br s, H-1''), 6.199 (1H, d, H-6), 6.403 (1H, d, H-8)。结合 ^{13}C -NMR 数据与文献对照^[11], 确定化合物 **12** 为槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **13**: 黄色粉末 (MeOH), mp 179~182 °C。三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, HCl-Mg 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 酸水解检出 L-鼠李糖。在 ^1H -NMR 谱中, δ 7.29 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 6.79 (1H, dd, $J = 2.4, 8.4$ Hz, H-5'), 7.31 (1H, d, $J =$

8.4 Hz, H-6'), 6.19 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6)和 6.42 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8); δ 5.28 为鼠李糖端基质子信号。 ^{13}C -NMR 谱给出黄酮苷元的 15 个碳信号和一个六碳糖的碳信号,证实该化合物为一个槲皮素的六碳糖苷。数据与文献报道的槲皮素-3- O - α -L-吡喃鼠李糖苷数据一致^[12],故确定化合物 **13** 为槲皮素-3- O - α -L-吡喃鼠李糖苷。 ^{13}C -NMR 谱数据见表 1。

参考文献

- [1] 李德坤,李静,李平亚,等.木贼科植物研究概况 II. 药理活性 [J]. 中草药,2000,31(8): 附 7-附 9.
- [2] Yue J M, Lin Z W, Sun H D. A new caffeoyl conjugate from *Erigeron Breviscapus* [J]. *Chin Chem Lett*, 1997, 8(3): 225-228.
- [3] 郑健,高慧媛,陈广通,等.留兰香的活性成分 (I) [J]. 沈阳药科大学报,2006,23(3): 146-148.
- [4] 赵海誉,范妙璇,石晋丽,等.北葶苈子化学成分研究 [J]. 中草药,2010,41(1): 14-18.
- [5] 鞠建华,周亮,林耕,等.枇杷叶中三萜酸类成分及其抗炎、镇咳活性研究 [J]. 中国药学杂志,2003,38(10): 752-757.
- [6] 于德泉,杨俊山.分析化学手册 [M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社,1999.
- [7] 邹忠杰,杨峻山,鞠建华.泥胡菜化学成分的研究 [J]. 中草药,2006,37(9): 1303-1304.
- [8] 金哲雄,曲中原.山茶叶化学成分研究 (I) [J]. 中草药,2010,41(7): 1068-1072.
- [9] 王学贵,沈丽淘,曾芸芸,等.珍珠莲中的黄酮类成分研究 [J]. 中草药,2010,41(4): 526-529.
- [10] 赵东平,杨文钰,陈兴福.阿魏酸的研究进展 [J]. 时珍国医国药,2008,19(8): 1839-1841.
- [11] 周娟,胡英杰,肖敏勋.贯叶金丝桃的黄酮类成分研究 [J]. 广州中医药大学学报,2006,23(5): 416-418.
- [12] Cross G A, Meie B, Sticher O. Complex flavonol glycosides from the leaves of *Ginkgo biloba* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 21(4): 1391-1394.

《药物评价研究》征稿与征订启事

《药物评价研究》(原《中文科技资料目录·中草药》)杂志是由中国药学会和天津药物研究院共同主办的国家级药学科技学术性期刊,双月刊,国内外公开发刊。桑国卫院士为名誉主编,刘昌孝院士任编委会主任委员,汤立达研究员为主编。

办刊宗旨:报道药物评价工作实践,推动药物评价方法研究,开展药物评价标准或技术探讨,促进药物评价与研究水平的提高,为广大药物研究人员提供交流平台。

内容与栏目:针对药物及其制剂的评价规范以及药学评价、安全性评价、药效学评价、药物代谢动力学评价、临床评价、上市药物评价等评价研究的内容,设置论坛、综述、方法学研究、试验研究(论著)、审评规范、国外信息、专题 7 个栏目。

读者对象:药品管理、新药研发、药物临床应用、药学教育等相关的高等院校、科研院所、CRO 组织、生产企业、药品管理与审评机构的研究人员、管理人员、临床医生和研究生等。

本刊的创办填补了药物评价领域期刊的空白,将为我国广大药物研究人员提供一个交流的平台,通过交流药物评价工作的实践经验,发展和完善评价的方法学,探讨评价相关的国际标准或指南,提高我国的总体评价研究水平。

欢迎广大作者积极投稿,广大读者踊跃订阅!本刊自办发行,订阅请直接与编辑部联系!本刊热忱与中外制药企业合作,宣传推广、刊登广告(包括处方药品广告)。

本刊已正式开通网上在线投稿、审稿、查询系统,欢迎广大读者、作者、编委使用!

《药物评价研究》编辑部

地址:天津市南开区鞍山西道 308 号(300193) 网址:www.中草药杂志社.中国

电话/传真:022-23006822

www.tiprpress.com

E-mail: der@tiprpress.com

开户银行:兴业银行天津南开支行

帐号:441140100100081504

户名:天津中草药杂志社