

毛鸡屎藤全草的化学成分研究

李 洋^{1,2}, 郑承剑², 秦路平^{2*}

1. 福建中医药大学药学院, 福建 福州 350108

2. 第二军医大学药学院 生药教研室, 上海 200433

摘要: 目的 研究毛鸡屎藤 *Paederia scandens* var. *tomentosa* 全草的化学成分。方法 采用各种色谱技术进行分离纯化, 通过理化常数测定和波谱技术分析进行结构鉴定。结果 从毛鸡屎藤全草中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 2, 3-二羟基-1-甲氧基蒽醌 (1)、1, 4-二甲氧基-2-羟基蒽醌 (2)、1, 3, 4-三甲氧基-2-羟基蒽醌 (3)、邻苯二甲酸二异丁酯 (4)、反式阿魏酸 (5)、邻甲基苯乙醚 (6)、水杨酸 (7)、 β -谷甾醇 (8)、熊果酸 (9)、齐墩果酸 (10)。结论 所有化合物均为首次从毛鸡屎藤植物中分离得到。其中化合物 1~7 为首次从鸡屎藤属中分离得到。

关键词: 鸡屎藤属; 毛鸡屎藤; 2, 3-二羟基-1-甲氧基蒽醌; 1, 4-二甲氧基-2-羟基蒽醌; 邻甲基苯乙醚

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)04-0658-03

Chemical constituents from whole herb of *Paederia scandens* var. *tomentosa*

LI Yang^{1,2}, ZHENG Cheng-jian², QIN Lu-ping²

1. School of Pharmacy, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350108, China

2. Department of Pharmacognosy, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the whole herb of *Paederia scandens* var. *tomentosa*. **Methods** The compounds were isolated and purified by various chromatographic techniques, their structures were elucidated by the physicochemical constant and spectroscopic methods. **Results** Ten compounds were isolated and identified as 2, 3-dihydroxy-1-methoxyl-anthraquinone (1), 1, 4-dimethoxyl-2-hydroxyanthraquinone (2), 1, 3, 4-trimethoxyl-2-hydroxyanthraquinone (3), diisobutyl phthalate (4), *trans*-ferulic acid (5), *O*-methylphenetole (6), salicylic acid (7), β -sitosterol (8), ursolic acid (9), and oleanolic acid (10). **Conclusion** All the compounds are isolated from this plant for the first time and compounds 1—7 from the plants of *Paederia* Mill. for the first time.

Key words: *Paederia* Mill.; *Paederia scandens* (Lour.) Merr. var. *tomentosa* (Bl.) Hand.-Mazz.; 2, 3-dihydroxy-1-methoxyl-anthraquinone; 1, 4-dimethoxyl-2-hydroxyanthraquinone; *O*-methylphenetole

毛鸡屎藤 *Paederia scandens* (Lour.) Merr. var. *tomentosa* (Bl.) Hand.-Mazz. 系茜草科 (Rubiaceae) 鸡屎藤属 *Paederia* Mill. 植物, 分布于我国长江流域及其以南各省、区; 日本、印度、马来西亚也有分布^[1]。毛鸡屎藤性平、味甘, 有祛风除湿、清热解毒、理气化积、活血消肿之功效^[2]。目前对其同属植物鸡屎藤研究较多, 其化学成分主要为环烯醚萜类、黄酮类、挥发油类, 具有镇痛、抗炎、降低尿酸水平以及抗肿瘤等多种药理作用^[3]。毛鸡屎藤作为植物鸡屎藤的变种, 其化学成分及药理活性却研究甚少。为了阐明毛鸡屎藤的药效物质基础, 本

实验对毛鸡屎藤全草进行了化学成分研究, 从醋酸乙酯萃取部位分离得到了 10 个化合物, 结构鉴定分别为 2, 3-二羟基-1-甲氧基蒽醌 (2, 3-dihydroxy-1-methoxylanthraquinone, 1)、1, 4-二甲氧基-2-羟基蒽醌 (1, 4-dimethoxyl-2-hydroxyanthraquinone, 2)、1, 3, 4-三甲氧基-2-羟基蒽醌 (1, 3, 4-trimethoxyl-2-hydroxyanthraquinone, 3)、邻苯二甲酸二异丁酯 (diisobutyl phthalate, 4)、反式阿魏酸 (*trans*-ferulic acid, 5)、邻甲基苯乙醚 (*O*-methylphenetole, 6)、水杨酸 (salicylic acid, 7)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 8)、熊果酸 (ursolic acid, 9)、齐墩果酸 (oleanolic

收稿日期: 2011-08-22

作者简介: 李 洋 (1987—), 女, 硕士研究生, 主要从事生药活性物质基础及其品质评价研究。

*通讯作者 秦路平, 教授, 博士生导师, 研究方向为生药活性物质基础及其品质评价, 药用植物内生真菌及其代谢调控。

Tel/Fax: (021)81871300 E-mail: qinsmmu@126.com

acid, 10)。所有化合物均为首次从毛鸡屎藤植物中分离得到。其中化合物 1~7 为首次从鸡屎藤属中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker DRX-400 Spectrometer (Viarian, 美国); X₄ 显微熔点测定仪测定 (上海精松仪电产品有限公司); 柱色谱用硅胶 (100~200、200~300 目, 青岛海洋化工有限公司); 薄层色谱、制备薄层色谱用硅胶 (10~40 μm , 烟台江友硅胶开发有限公司); 常规试剂均为分析纯 (国药集团化学试剂有限公司); ZF-1 型三用紫外分析仪 (海门市其林贝尔仪器制造有限公司); 氘代试剂 (北京腾达远科技有限公司)。

药材采自浙江建德, 经第二军医大学药学院秦路平教授鉴定为毛鸡屎藤 *Paederia scandens* (Lour.) Merr. var. *tomentosa* (Bl.) Hand.-Mazz. 的干燥全草。

2 提取与分离

毛鸡屎藤干燥全草 20 kg, 粉碎, 用 80%乙醇回流提取 3 次, 减压回收乙醇, 得浸膏 1.4 kg, 浸膏用蒸馏水分散, 依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取, 分别浓缩后, 得 4 个组分。其中醋酸乙酯萃取部位浸膏 50 g, 采用硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 再经反复正、反相硅胶及 Sephadex LH-20 柱色谱分离得到化合物 1 (4.5 mg)、2 (4.0 mg)、3 (12.7 mg)、4 (12.0 mg)、5 (28.8 mg)、6 (5.0 mg)、7 (10.0 mg)、8 (20.0 mg)、9 (5.0 mg)、10 (6.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色无定形粉末, C₁₅H₁₀O₅, ESI-MS m/z : 271 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.24 (2H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz, H-5, 8), 7.90 (2H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz, H-6, 7), 7.26 (1H, s, H-4), 3.85 (3H, s, 1-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 186.7 (C-9), 181.4 (C-10), 157.5 (C-1), 157.0 (C-3), 139.6 (C-2), 134.5 (C-8a, 10a), 133.0 (C-6, 7), 129.0 (C-5, 8), 126.8 (C-9a, 4a), 109.0 (C-4), 60.1 (1-OCH₃)。经与文献报道对照^[4], 鉴定化合物 1 为 2, 3-二羟基-1-甲氧基蒽醌。

化合物 2: 黄色无定形粉末, C₁₆H₁₂O₅, ESI-MS m/z : 285 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.10 (2H, dd, J = 12.0, 5.2 Hz, H-5, 8), 7.84 (2H, dd, J = 12.0, 5.2 Hz, H-6, 7), 7.53 (1H, s, H-3), 3.87 (3H, s, 4-OCH₃), 3.84 (3H, s, 1-OCH₃); ¹³C-NMR

(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 182.0 (C-9), 180.1 (C-10), 156.2 (C-4), 155.0 (C-1), 146.9 (C-2), 134.6 (C-8a, 10a), 134.4 (C-6, 7), 130.4 (C-5), 130.1 (C-8), 126.5 (C-9a), 126.1 (C-4a), 110.9 (C-3), 61.2 (1-OCH₃), 60.6 (4-OCH₃)。经与文献报道对照^[4], 鉴定化合物 2 为 1, 4-二甲氧基-2-羟基蒽醌。

化合物 3: 黄色无定形粉末, C₁₇H₁₄O₆, ESI-MS m/z : 315 [M+H]⁺。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 400, 1 668, 1 590。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.25 (2H, t, J = 9.0, 2.4 Hz, H-5, 8), 7.79 (2H, t, J = 9.0, 2.8 Hz, H-6, 7), 4.17 (3H, s, 4-OCH₃), 4.10 (3H, s, 1-OCH₃), 4.06 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.7 (C-9, 10), 151.0 (C-4), 148.3 (C-1), 145.8 (C-2), 144.6 (C-3), 133.5 (C-8a, 10a), 132.8 (C-6, 7), 126.5 (C-5, 8), 120.0 (C-9a, 4a), 61.6 (4-OCH₃), 61.3 (1-OCH₃), 61.0 (3-OCH₃)。经与文献报道对照^[5], 鉴定化合物 3 为 1, 3, 4-三甲氧基-2-羟基蒽醌。

化合物 4: 黄色油状物, C₁₆H₂₂O₄, ESI-MS m/z : 279 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.73 (2H, dd, J = 5.4, 3.0 Hz, H-2, 5), 7.52 (2H, dd, J = 5.4, 3.0 Hz, H-3, 4), 4.10 (4H, d, J = 6.6 Hz, H-1', 1''), 2.05 (2H, m, H-2', 2''), 1.01 (12H, d, J = 6.1 Hz, H-3', 4', 3'', 4''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 167.0 (-COO-), 131.9 (C-1, 2), 130.4 (C-2, 5), 128.3 (C-3, 4), 71.2 (C-1', 1''), 27.2 (C-2', 2''), 18.7 (C-3', 4', 3'', 4'')。经与文献报道对照^[6], 鉴定化合物 4 为邻苯二甲酸二异丁酯。

化合物 5: 黄色针状晶体 (石油醚-醋酸乙酯), C₁₀H₁₀O₄, ESI-MS m/z : 195 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.65 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-7), 7.22 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2), 7.11 (1H, dd, J = 8.4, 1.8 Hz, H-6), 6.87 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.37 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-8), 4.97 (1H, s, -OH), 3.95 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 170.6 (-COOH), 148.6 (C-4'), 147.5 (C-3'), 145.0 (C-1), 126.0 (C-1'), 122.1 (C-6'), 114.6 (C-5'), 114.2 (C-2'), 109.9 (C-2), 54.6 (-OCH₃)。经与文献报道对照^[7], 鉴定化合物 5 为反式阿魏酸。

化合物 6: 白色针形晶体 (石油醚-醋酸乙酯), C₉H₁₂O, ESI-MS m/z : 136 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.74 (H, d, J = 5.2 Hz, H-3), 7.36 (1H, t, J = 7.8, 7.2 Hz, H-5), 6.81 (2H, q, J = 8.0, 5.2 Hz, H-4), 4.01 (2H, q, J = 4.6 Hz, -CH₂CH₃), 2.50 (3H, s,

H-7), 1.16 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 156.2 (C-1), 132.1 (C-3), 130.1 (C-5), 126.5 (C-2), 119.2 (C-4), 116.6 (C-6), 61.2 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 20.7 (C-7), 14.1 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$)。经与文献报道对照^[8], 鉴定化合物 **6** 为邻甲基苯乙醚。

化合物 **7**: 无色针形晶体 (氯仿), mp 156~158 °C, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, ESI-MS m/z : 139 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.84 (1H, dd, $J = 5.2, 1.2$ Hz, H-2), 7.43 (1H, dd, $J = 10.4, 1.2$ Hz, H-4), 6.90 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-5), 6.86 (1H, t, $J = 4.8$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 171.7 ($-\text{COOH}$), 161.3 (C-6), 134.7 (C-4), 129.7 (C-2), 118.2 (C-3), 116.3 (C-5), 112.1 (C-1)。经与文献报道对照^[9], 鉴定化合物 **7** 为水杨酸。

化合物 **8**: 白色针状结晶 (氯仿), mp 145~147 °C, 香草醛-浓硫酸溶液显紫红色, Libermann-Burchard 反应呈阳性。且与 β -谷甾醇对照品在多种溶剂系统展开进行 TLC 对照, Rf 值及显色行为一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **8** 为 β -谷甾醇。

化合物 **9**: 白色粉末, Libermann-Burchard 反应呈阳性, mp 285~289 °C, 与熊果酸对照品在多种溶剂系统展开进行 TLC 对照, Rf 值及显色行为一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **9** 为熊果酸。

化合物 **10**: 白色粉末, mp 293~295 °C,

Libermann-Burchard 反应呈阳性, 与齐墩果酸对照品在多种溶剂系统展开进行 TLC 对照, Rf 值及显色行为一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **10** 为齐墩果酸。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 71 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 浙江植物志编辑委员会. 浙江植物志 (第 6 卷) [M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1986.
- [3] 余 勉. 鸡矢藤化学成分及药理作用研究进展 [J]. 卫生职业教育, 2009, 27(20): 149-150.
- [4] 杨燕军, 舒惠一, 闵知大. 巴戟天和恩施巴戟的蒽醌化合物 [J]. 药学报, 1992, 27(5): 358-364.
- [5] Wijnsma R, Verpoorte R, Mulder-Krieger T, et al. Anthraquinones in callus cultures of *Cinchona ledgeriana* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(10): 2307-2311.
- [6] 刘冰晶, 陈光英, 简 蓝, 等. 斜脉暗罗茎化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2011, 42(7): 1264-1266.
- [7] 冯生光, 覃耿垚, 刘红霞. 姜黄素降解产物的分离鉴定及姜黄素的稳定性考察 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(5): 361-366.
- [8] Clayton H. The chemical shift of aromatic alkoxy groups [J]. *Can J Chem*, 1962, 40 (9): 1865-1869.
- [9] 方建国, 王少兵, 徐 晗, 等. 板蓝根化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2004, 35(8): 845-846.