

翼蓼块根化学成分的研究

张 军¹, 苏艳芳^{1,2*}, 高艳红¹, 颜世伦¹

1. 天津大学药物科学与技术学院, 天津 300072

2. 天津中医药大学 天津市中药化学与分析重点实验室, 天津 300193

摘 要: 目的 研究翼蓼 *Pteroxygonum giraldii* 块根的化学成分。方法 采用硅胶、聚酰胺、D-101 大孔吸附树脂、Sephadex LH-20 等柱色谱对翼蓼乙醇提取物进行分离纯化, 并根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从翼蓼块根 90% 乙醇提取物中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为 (4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-苯基)乙酸正丁酯 (1)、2-(4-羟苄基)酒石酸-4-正丁酯 (2)、槲皮素-3-*O*- β -D-半乳糖苷 (3)、槲皮素 (4)、蕈草素 B (5)、(*E*)-3, 3', 4, 5'-四羟基二苯乙烯 (6)、(*E*)-2, 3, 5, 4'-四羟基二苯乙烯-2-*O*- β -D-葡萄糖苷 (7)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为翼蓼苷; 化合物 2~7 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 翼蓼; (4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-苯基)乙酸正丁酯; 翼蓼苷; 槲皮素; 蕈草素 B

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)01-0016-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.01.004

Chemical constituents from roots of *Pteroxygonum giraldii*

ZHANG Jun¹, SU Yan-fang^{1,2}, GAO Yan-hong¹, YAN Shi-lun¹

1. School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. Tianjin Key Laboratory of Chemistry and Analysis of Chinese Materia Medica, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the roots of *Pteroxygonum giraldii*. **Methods** The chemical constituents of ethanol extract from the roots of *P. giraldii* were isolated and purified by chromatography over silica gel, polyamide, D-101 macroporous resin, and Sephadex LH-20 columns. The structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data analyses. **Results** Seven compounds were isolated and identified as butyl(4- β -D-glucopyranosyloxy-phenyl)acetate (1), monobutyl 2-(4-hydroxybenzyl) tartrate (2), quercetin-3-*O*- β -D-galactopyranoside (3), quercetin (4), scirpusin B (5), (*E*)-3, 3', 4, 5'-tetrahydroxystilbene (6), and (*E*)-2, 3', 5, 4'-tetrahydroxystilbene-2-*O*- β -D-glucopyranoside (7). **Conclusion** Compound 1 is a new one named pteroxygonumside, and compounds 2—7 are firstly reported from *P. giraldii*.

Key words: *Pteroxygonum giraldii* Dammer et Diels; butyl(4- β -D-glucopyranosyloxy-phenyl)acetate; pteroxygonumside; quercetin; scirpusin B

翼蓼 *Pteroxygonum giraldii* Dammer et Diels 为蓼科翼蓼属的单体, 是我国的特有物种^[1]。翼蓼的块根俗称“莽麦七”, 是陕西七药的一种。在传统中药理论中, 翼蓼具有清热解毒、凉血止血、止痛的功效, 主要用于治疗肠胃炎、痢疾、吐血、便血, 崩带漏下、烧烫伤等症^[2]。有研究报道, 从翼蓼的块根中分离得到的化合物有黄酮、酚酸、三萜等类化合物^[3-5]。为了进一步明确该植物的化学成分, 本实验从翼蓼的块根中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为 (4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-苯基)乙酸正丁酯 (1)、

2-(4-羟苄基)酒石酸-4-正丁酯 (2)、槲皮素-3-*O*- β -D-半乳糖苷 (3)、槲皮素 (4)、蕈草素 B (5)、(*E*)-3, 3', 4, 5'-四羟基二苯乙烯 (6)、(*E*)-2, 3, 5, 4'-四羟基二苯乙烯-2-*O*- β -D-葡萄糖苷 (7)。其中化合物 1 为新化合物, 命名为翼蓼苷; 化合物 2~7 为首次从翼蓼中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AM-400/500/600 核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); Agilent 1200 HPLC-6310 液质谱联用仪 (美国安捷伦公司); Bruker Tensor 27 红外光谱

收稿日期: 2012-10-10

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划资助项目 (NCET-09-0589); 中国博士后科学基金资助项目 (20090450775)

作者简介: 张 军 (1985—), 女, 天津大学硕士研究生, 从事天然产物化学研究。Tel: (022)27402885 E-mail: zhangjuntju@163.com

*通信作者 苏艳芳 E-mail: yfsuphd@yahoo.com

网络出版时间: 2012-12-19 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20121219.1644.006.html>

仪(德国 Bruker 公司); 柱色谱硅胶(100~200、200~300 目)、薄层板色谱硅胶 GF254 为青岛海洋化工有限公司产品; Sephadex LH-20 (40~70 μm) 为瑞典 Amersham Pharmacia Biotech AB 公司产品; 分析纯有机试剂为天津市江天化工技术有限公司产品。

药材于 2006 年 9、10 月采集于陕西省眉县, 由西北农林科技大学吴振海教授鉴定为翼蓼 *Pteroxygonum giraldii* Dammer et Diels 的块根。标本(S20060811)存放于天津大学药物科学与技术学院实验室。

2 提取与分离

翼蓼块根约 18 kg (鲜质量), 粉碎, 用 90% 乙醇在室温下冷浸 14 d, 滤过, 减压浓缩至无醇味。残渣依次用 90%、60% 乙醇回流提取 2 次, 每次 2 h, 滤过, 减压浓缩至无醇味。将各部分浓缩液合并, 得到乙醇提取物(3 kg)。加入蒸馏水稀释至 10 L, 依次用石油醚、三氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇多次萃取, 分别减压回收溶剂, 依次得到各萃取物 18、10、135、1 200 g。醋酸乙酯萃取物经过反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 柱色谱分离纯化, 得到化合物 6 (50 mg)、5 (100 mg)。正丁醇萃取物用水溶解后, 经 D-101 大孔吸附树脂柱色谱依次用水及 30%、50%、95% 乙醇洗脱, 得到 30% 乙醇洗脱部分 330 g, 50% 乙醇洗脱部分 83 g。30% 乙醇洗脱部分经反复的硅胶、聚酰胺以及 Sephadex LH-20 等柱色谱分离纯化, 得到化合物 7 (20 mg)、2 (50 mg)、3 (25 mg)。50% 乙醇洗脱部分经反复的硅胶、聚酰胺以及 Sephadex LH-20 等柱色谱分离纯化, 得到化合物 4 (8 mg) 和 1 (25 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色针晶(甲醇), ESI-MS m/z : 392.8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 推测其相对分子质量为 370, $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 383.3 (OH), 2 960.9, 2 930.8, 2 890.4, 2 827.8, 1 733.9 (C=O), 1 615.3, 1 515.6。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) 及 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) 数据见表 1。 δ_{H} 7.21 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2, 6), 7.07 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3, 5) 以及 δ_{C} 158.2、129.7、131.3 ($\times 2$)、117.9 ($\times 2$)、提示结构中存在 1 个对位取代的苯环; δ_{H} 4.91 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'') 为糖端基质子信号, δ_{H} 3.40~3.92 (6H, m) 为糖上其他质子的信号; δ_{C} 102.4, 78.2, 78.0, 75.0, 71.4, 62.6 提示结构中存在 β -D-吡喃葡萄糖基; δ_{H} 4.10 (2H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'), 1.61 (2H, m, H-2'), 1.37 (2H, m, H-3'), 0.93 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-4') 以及 δ_{C}

表 1 化合物 1 的 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz) 数据 (CD_3OD)

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz) and $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz) data of compound 1 (CD_3OD)

碳位	δ_{H}	δ_{C}
1		129.7
2, 6	7.21 (2H, d, $J=8.8$ Hz)	131.3
3, 5	7.07 (2H, d, $J=8.4$ Hz)	117.9
4		158.2
7	3.59 (2H, s)	41.3
8		173.8
1'	4.10 (2H, d, $J=7.6$ Hz)	65.8
2'	1.61 (2H, m)	31.8
3'	1.38 (2H, m)	20.1
4'	0.93 (3H, t, $J=7.2$ Hz)	14.0
1''	4.91 (1H, d, $J=7.6$ Hz)	102.4
2''		75.0
3''		78.2
4''	3.40~3.92 (5H, m)	71.4
5''		78.0
6''		62.6

65.8, 31.8, 20.1, 14.0 提示结构中存在 1 个正丁氧基; δ_{C} 173.8 提示结构中存在 1 个酯羰基。在化合物 1 的 HMBC 谱中, 糖的端基质子信号 δ_{H} 4.91 (H-1'') 与 δ_{C} 158.2 (C-4) 有远程相关, 提示 β -D-吡喃葡萄糖与 C-4 成苷; δ_{H} 4.10 (H-1') 与 δ_{C} 173.8 (C-8) 有远程相关, 提示正丁氧基与 C-8 羰基连接; δ_{H} 3.59 (H-7) 与 δ_{C} 131.3 (C-2, 6) 及 δ_{C} 173.8 (C-8) 均有远程相关, 提示 C-7 与苯环 C-1、C-8 羰基连接。综合分析, 鉴定化合物 1 为 (4-O- β -D-吡喃葡萄糖-苯基) 乙酸正丁酯。该化合物为新化合物。其化学结构及主要的 HMBC 相关见图 1。

化合物 2: 白色针晶(甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.08 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.67 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'), 4.56 (1H, s, H-3), 4.16 (2H, t, $J=6.6$ Hz, H-5), 3.01 (1H, d, $J=12.8$ Hz, H α -7'), 3.33 (1H, d, $J=12.8$ Hz, H β -7'), 1.62 (2H, m, H-6), 1.41 (2H, m, H-7), 0.94 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$

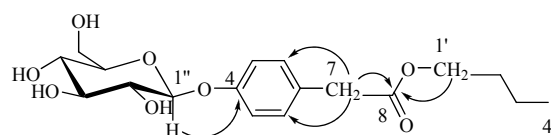


图 1 化合物 1 的结构和主要的 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

(150 MHz, CD₃OD) δ : 175.7 (C-1), 173.1 (C-4), 157.3 (C-4'), 132.5 (C-2', 6'), 127.9 (C-1''), 115.8 (C-3', 5'), 81.5 (C-2), 76.5 (C-3), 63.3 (C-5), 42.0 (C-7'), 31.6 (C-6), 20.1 (C-7), 14.0 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为 2-(4-羟苄基)酒石酸-4-正丁酯。

化合物 **3**: 黄色球状颗粒 (甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 7.67 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.37 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.34~3.66 (6H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.5 (C-4), 164.1 (C-7), 161.2 (C-5), 156.3 (C-2), 156.1 (C-9), 148.4 (C-4'), 144.8 (C-3'), 133.5 (C-3), 122.0 (C-6'), 121.1 (C-1'), 116.0 (C-2'), 115.2 (C-5'), 103.9 (C-10), 98.6 (C-6), 93.5 (C-8), 102.0 (C-1''), 71.3 (C-2''), 73.2 (C-3''), 67.9 (C-4''), 75.8 (C-5''), 60.1 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为槲皮素-3-*O*- β -D-半乳糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末 (甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 7.67 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为槲皮素。

化合物 **5**: 黄色糖浆状 (甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 4.34 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-3), 5.25 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-2), 6.15 (2H, s, H-2'', 6''), 6.17 (1H, s, H-4''), 6.25 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'''), 6.51 (1H, d, $J = 16$ Hz, H- α 或 β), 6.58 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'''), 6.62 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5), 6.63 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'''), 6.64 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.70 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-7), 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.76 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.77 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- α 或 β); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 161.7 (C-8), 158.8 (C-3'', 5''), 158.6 (C-6), 146.5 (C-3'''), 145.3 (C-3'), 145.1 (C-4'), 145.3 (C-4'''), 145.2 (C-1''), 135.8 (C-1'''), 133.9 (C-4), 129.8 (C- α 或 β), 129.7 (C-1'), 122.4 (C- α 或 β), 118.8 (C-6'''), 117.3 (C-6'), 115.2 (C-5'), 115.2 (C-5'''), 115.1 (C-2'), 112.9 (C-9), 112.4 (C-2''), 106.1 (C-2'', 6''), 103.3 (C-5), 101.1 (C-4''), 95.7 (C-7), 92.3 (C-2), 55.2 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为藜草素 B。

化合物 **6**: 棕黄色针晶 (甲醇)。¹H-NMR (500

MHz, CD₃OD) δ : 6.98 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2), 6.89 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- α), 6.83 (1H, dd, $J = 8.0$ Hz, 2.0, H-6), 6.75 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- β), 6.74 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.44 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2', 6'), 6.16 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-4'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 158.4 (C-3', 5'), 145.3 (C-4), 145.3 (C-3), 140.1 (C-1'), 129.9 (C-1), 128.5 (C- α 或 β), 125.8 (C- α 或 β), 119.1 (C-6), 115.3 (C-5), 112.7 (C-2), 104.6 (C-2', 6'), 101.5 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为 (*E*)-3, 3', 4, 5'-四羟基二苯乙烯。

化合物 **7**: 黄色糖浆状 (甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.72 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H- α), 7.47 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H- β), 6.78 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.63 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-4), 6.26 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-6), 4.52 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.28~3.79 (6H, m, sugar-H)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为 (*E*)-2, 3, 5, 4'-四羟基二苯乙烯-2-*O*- β -D-葡萄糖苷。

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 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] 郭增军. 陕西七药 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2003.
- [3] Chai X, Su Y F, Zhang J, *et al.* A new triterpene and phenolic compounds from the roots of *Pteroxygonum giraldii* [J]. *Helv Chim Acta*, 2012, 95(1): 127-133.
- [4] Gao Y H, Su Y F, Yan S L, *et al.* Hexaoxygenated flavonoids from *Pteroxygonum giraldii* [J]. *Nat Prod Commun*, 2010, 5(2): 223-226.
- [5] 程新萍, 陈 晟, 田 棣, 等. 荞麦七化学成分研究 [J]. *中药材*, 2010, 33(11): 1727-1730.
- [6] Luo C, Zhang W N, Sheng C Q, *et al.* Chemical composition and antidiabetic activity of *Opuntia Milpa Alta* extracts [J]. *Chem Biodiv*, 2010, 7(12): 2869-2879.
- [7] Rodrigues E, Silva D, Oliveira D, *et al.* DOSY NMR applied to analysis of flavonoid glycosides from *Bidens sulphurea* [J]. *Magn Reson Chem*, 2009, 47(12): 1095-1100.
- [8] Wang X W, Mao Y, Wang N L, *et al.* A new phloroglucinol diglycoside derivative from *Hypericum japonicum* Thunb. [J]. *Molecules*, 2008, 13(11): 2796-2803.
- [9] Kulesh N I, Isakov V V, Maksimov O B. Dimeric stilbenes of the wood of *Maackia amurensis* [J]. *Chem Nat Compd*, 1992, 28(5): 407-414.
- [10] Han S Y, Lee H S, Choi D H, *et al.* Efficient total synthesis of piceatannol via (*E*)-Selective Wittig-Horner reaction [J]. *Syn Commun*, 2009, 39(8): 1425-1432.
- [11] Kim H K, Choi Y H, Choi J S, *et al.* A new stilbene glucoside gallate from the roots of *Polygonum multiflorum* [J]. *Arch Pharm Res*, 2008, 31(10): 1225-1229.