

金荞麦地上部分化学成分的研究

林建斌¹, 赵立春^{1,2}, 郭建忠¹, 刘力¹, 况 焱^{1*}, 杨胜祥^{1*}

1. 浙江农林大学 浙江省林业生物质化学利用重点实验室, 浙江 临安 311300

2. 广西中医药大学药学院, 广西 南宁 530011

摘要: 目的 研究金荞麦 *Fagopyrum dibotrys* 地上部分的化学成分。方法 采用色谱分离技术进行分离和纯化, 并根据谱学数据鉴定化合物的结构。结果 从金荞麦地上部分的甲醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为苯甲酸 (1)、对羟基苯甲酸 (2)、对羟基苯甲醛 (3)、3,4-二羟基苯甲酸 (4)、琥珀酸 (5)、咖啡酸 (6)、咖啡酸甲酯 (7)、木犀草素 (8)、苜蓿素 (9)、槲皮素 (10)、afzelin A (11)、2 α ,3 β ,29-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid (12)、yarumic acid (13) 和 3 α -hydroxy-urs-12,15-dien (14)。结论 化合物 2、3 和 6~9 为首次从金荞麦地上部分中分离得到, 化合物 11~14 为首次从荞麦属植物中分离得到。

关键词: 金荞麦; 对羟基苯甲酸; 咖啡酸; 苜蓿素; afzelin A; yarumic acid

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)11-1841-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.11.005

Chemical constituents from aerial parts of *Fagopyrum dibotrys*

LIN Jian-bin¹, ZHAO Li-chun^{1,2}, GUO Jian-zhong¹, LIU Li¹, KUANG Yi¹, YANG Sheng-xiang¹

1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Chemical Utilization of Forestry Biomass, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, China

2. College of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530011, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the aerial parts of *Fagopyrum dibotrys*. **Methods** The compounds were isolated and purified by means of chromatographic techniques and their structures were identified on the basis of spectral features. **Results** Fourteen known compounds were isolated in the methanol extract from the aerial parts of *F. dibotrys* and their structures were identified as benzoic acid (1), *p*-hydroxybenzoic acid (2), *p*-hydroxy benzaldehyde (3), 3,4-dihydroxy benzoic acid (4), succinic acid (5), caffeic acid (6), methyl caffeate acid (7), luteolin (8), tricetin (9), quercetin (10), afzelin A (11), 2 α ,3 β ,29-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid (12), yarumic acid (13), and 3 α -hydroxy-urs-12,15-dien (14). **Conclusion** Compounds 2—3 and 6—9 are firstly obtained from the aerial parts of *F. dibotrys*. Compounds 11—14 are isolated from the genus of *Fagopyrum* Mill. for the first time.

Key words: *Fagopyrum dibotrys* (D. Don) Hara; *p*-hydroxybenzoic acid; caffeic acid; tricetin; afzelin A; yarumic acid

金荞麦 *Fagopyrum dibotrys* (D. Don) Hara 为蓼科 (Polygonaceae) 荞麦属 *Fagopyrum* Mill. 植物, 主要分布在中国中部、东部和西部, 主产于江苏、浙江等地, 具有清热解毒、清肺排痰、祛风化湿之功效, 主治肺脓疡、咽喉肿痛、风湿痛、菌痢等症^[1]。目前, 对金荞麦的研究主要集中在地下根茎部位^[2], 对其地上部分的系统研究较少。为了进一步探索金

荞麦的化学成分, 充分利用该植物资源提供物质基础指导, 本实验对金荞麦地上部分的化学成分进行了研究, 从其甲醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为苯甲酸 (benzoic acid, 1)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, 2)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxy benzaldehyde, 3)、3,4-二羟基苯甲酸 (3,4-dihydroxy benzoic acid, 4)、琥珀酸 (succinic

收稿日期: 2015-12-29

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目 (LQ15C020001); 浙江省重点科技创新团队项目 (2013TD17); 浙江农林大学人才启动项目 (2014FR066); 浙江省科技厅公益技术研究农业项目 (2014C32040); 浙江农林大学生物质资源化利用研究中心预研项目 (2013SWZ03-2)

*通信作者 杨胜祥 Tel: (0571)63732775 E-mail: shengxiangyang2000@163.com
况 焱 Tel: (0571)63742775 E-mail: kuang_yan_yan@163.com

acid, 5)、咖啡酸 (caffeic acid, 6)、咖啡酸甲酯 (methyl caffeate acid, 7)、木犀草素 (luteolin, 8)、苜蓿素 (tricin, 9)、槲皮素 (quercetin, 10)、afzelin A (11)、2 α ,3 β ,29-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid (12)、yarumic acid (13) 和 3 α -hydroxy-urs-12,15-dien (14)。其中, 化合物 2、3 和 6~9 为首次从金荞麦地上部分分离得到, 化合物 11~14 为首次从荞麦属植物中分离得到。

1 仪器与材料

XRC-1 型显微熔点仪 (四川大学科仪厂); Bruker DRX-500 型核磁共振仪 (Bruker 公司); VG AUTO spec-3000 质谱仪 (VG 仪器公司)。柱色谱用硅胶 (100~200、200~300 目) 和薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 均由青岛海洋化工厂生产。反相用材料 RP₁₈ 为 Merck 公司产品。Sephadex LH-20 由 Fluka 公司生产。其余试剂均为分析纯。

本实验所用的金荞麦地上部分采自浙江临安天目山自然保护区, 由浙江农林大学桂仁意副教授鉴定为蓼科荞麦属植物金荞麦 *Fagopyrum dibotrys* (D. Don) Hara。植物标本 (ZA23709) 保存于浙江农林大学天然产物研究室。

2 提取分离

干燥的金荞麦地上部分 (5 kg), 粉碎, 用甲醇室温浸提 (15 L $\times$ 3, 每次 2 h), 合并提取液, 减压浓缩得到甲醇总浸膏 (192 g)。将甲醇提取物分散在蒸馏水中悬浮, 分别用石油醚 (60~90 $^{\circ}$ C, 2 L $\times$ 3)、醋酸乙酯 (2 L $\times$ 3) 和正丁醇 (2 L $\times$ 3) 等不同极性的溶剂进行萃取, 浓缩后分别得到石油醚浸膏 (45 g)、醋酸乙酯浸膏 (50 g) 和正丁醇浸膏 (69 g)。醋酸乙酯提取物用粗硅胶 (100~200 目) 拌样后, 经过硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱 (100:0 $\rightarrow$ 0:100), TLC 检测合并为 7 个组分 (Fr. 1~7)。Fr. 2 (8.2 g) 进行硅胶柱色谱分离, 用石油醚-丙酮梯度洗脱, 再用制备薄层色谱分离得到化合物 1 (8.0 mg)、2 (7.1 mg)、3 (9.8 mg)、7 (10.9 mg) 和 14 (11.0 mg)。Fr. 3 (9.5 g) 反复进行硅胶柱色谱分离, 用氯仿-丙酮梯度洗脱, 再用 Sephadex LH-20 (氯仿-丙酮 1:1) 和制备薄层色谱分离得到化合物 4 (8.2 mg)、5 (11.1 mg) 和 6 (10.9 mg)。Fr. 4 (9.2 g) 进行 RP₁₈ 分离, 用甲醇-水梯度洗脱, 再用 Sephadex LH-20 (甲醇) 分离得到化合物 8 (10.1 mg)、9 (12.5 mg)、10 (9.9 mg) 和 11 (12.0 mg)。Fr. 5 (6.4 g) 采用 RP₁₈ 进行分离, 用甲

醇-水梯度洗脱, 再用 Sephadex LH-20 (甲醇) 和制备薄层色谱分离得到化合物 12 (13.1 mg) 和 13 (15.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 8.03 (2H, m, H-2, 6), 7.58 (1H, m, H-4), 7.44 (2H, m, H-3, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 169.7 (C-7), 134.1 (C-4), 131.9 (C-1), 130.8 (C-2, 6), 129.5 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 1 为苯甲酸。

化合物 2: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.87 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2, 6), 6.83 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 170.2 (C-7), 163.3 (C-4), 133.1 (C-2, 6), 122.7 (C-1), 116.1 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 2 为对羟基苯甲酸。

化合物 3: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 9.76 (1H, s, H-7), 7.76 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2, 6), 6.87 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 193.1 (C-7), 165.4 (C-4), 133.7 (C-2, 6), 130.6 (C-1), 117.6 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 3 为对羟基苯甲醛。

化合物 4: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.42 (2H, m, H-2, 6), 6.80 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 170.1 (C-7), 151.6 (C-4), 146.1 (C-3), 123.8 (C-6), 123.0 (C-1), 117.7 (C-2), 115.8 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 4 为 3,4-二羟基苯甲酸。

化合物 5: 无色针状晶体。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.68 (2H, brs, 2 $\times$ H-COOH), 2.38 (4H, m, H-2, 3); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 173.5 (C-1, 4), 28.8 (C-2, 3)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 5 为琥珀酸。

化合物 6: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.19 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 6.78 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.93 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 7.00 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.52 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 127.9 (C-1), 115.8 (C-2), 146.9 (C-3), 149.4 (C-4), 116.7 (C-5), 122.8 (C-6), 147.1 (C-7), 115.1 (C-8), 171.3 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 6 为咖啡酸。

化合物 7: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz,

CD₃OD) δ : 7.45 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.02 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.99 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 6.77 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.24 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 3.68 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 167.7 (C-9), 149.4 (C-4), 146.5 (C-3), 145.8 (C-7), 125.9 (C-1), 121.7 (C-5), 116.6 (C-2), 115.4 (C-6), 114.1 (C-8), 51.6 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为咖啡酸甲酯。

化合物 **8**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.42 (2H, m, H-2', 6'), 6.89 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.64 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.8 (C-3), 164.2 (C-2), 163.9 (C-7), 161.5 (C-9), 157.3 (C-5), 149.8 (C-4'), 145.8 (C-3'), 121.4 (C-6'), 119.0 (C-1'), 115.9 (C-5'), 113.4 (C-2'), 103.7 (C-10), 102.8 (C-3), 98.9 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据和文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为木犀草素。

化合物 **9**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.34 (2H, s, H-2', 6'), 6.99 (1H, s, H-3), 6.57 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.89 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.7 (C-4), 164.0 (C-2), 163.9 (C-7), 161.4 (C-5), 157.2 (C-9), 139.5 (C-4'), 148.0 (C-3', 5'), 120.2 (C-1'), 104.4 (C-2', 6'), 103.9 (C-10), 103.4 (C-3), 98.9 (C-6), 95.2 (C-8), 56.6 (3', 5'-OCH₃)。以上数据和文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为苜蓿素。

化合物 **10**: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 10.75 (1H, s, 7-OH), 9.58 (1H, s, 3-OH), 9.36 (1H, s, 4'-OH), 9.30 (1H, s, 3'-OH), 7.68 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.0 (C-4), 164.2 (C-7), 160.8 (C-9), 156.1 (C-5), 147.1 (C-4'), 146.7 (C-2), 145.3 (C-3'), 135.7 (C-3), 129.2 (C-1'), 119.9 (C-6'), 115.6 (C-5'), 115.2 (C-2'), 103.0 (C-10), 98.1 (C-6), 93.4 (C-8)。以上数据和文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为槲皮素。

化合物 **11**: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.24 (1H, s, 5-OH), 9.58 (1H, s,

4'-OH), 7.33 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.54 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-4''), 5.92 (1H, s, H-8), 5.86 (1H, d, J = 6.0 Hz, 3-OH), 5.68 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-3''), 5.12 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-2), 4.68 (1H, dd, J = 11.5, 6.0 Hz, H-3), 1.38 (6H, s, H-4'', 5''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 198.8 (C-4), 162.0 (C-7), 161.4 (C-9), 158.0 (C-5), 157.4 (C-4'), 129.7 (C-2', 6'), 127.5 (C-1'), 127.2 (C-3''), 115.0 (C-3', 5'), 114.6 (C-4''), 102.4 (C-6), 101.3 (C-10), 95.8 (C-8), 83.1 (C-2), 78.4 (C-2''), 71.6 (C-3), 27.9 (C-5'', 6'')。以上数据和文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为 afzelin A。

化合物 **12**: 无色粉末。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 5.52 (1H, brs, H-12), 4.14 (1H, m, H-2), 3.61 (2H, s, H-29), 3.42 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-3), 1.30 (3H, s, H-27), 1.28 (3H, s, H-23), 1.24 (3H, s, H-30), 1.09 (3H, s, H-24), 1.04 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-25); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 180.9 (C-28), 145.2 (C-13), 122.2 (C-12), 83.5 (C-3), 73.8 (C-29), 68.4 (C-2), 55.8 (C-5), 48.0 (C-9), 47.6 (C-1), 47.1 (C-17), 42.1 (C-14), 41.4 (C-18), 41.2 (C-19), 39.8 (C-4), 39.7 (C-8), 38.5 (C-10), 36.6 (C-20), 33.1 (C-7), 32.5 (C-22), 29.3 (C-23), 29.0 (C-21), 28.3 (C-15), 26.0 (C-27), 23.9 (C-16), 23.8 (C-11), 19.6 (C-30), 18.8 (C-6), 17.6 (C-24), 17.5 (C-26), 16.7 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为 2 α ,3 β ,29-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid。

化合物 **13**: 无色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 3.66 (1H, m, H-2), 2.94 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-3), 1.39 (3H, s, H-30), 1.19 (3H, s, H-27), 1.04 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-29), 1.02 (3H, s, H-23), 0.97 (3H, s, H-25), 0.86 (3H, s, H-26), 0.79 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 177.6 (C-28), 139.9 (C-13), 131.4 (C-18), 83.6 (C-20), 82.9 (C-3), 68.2 (C-2), 55.3 (C-5), 50.6 (C-9), 47.1 (C-1), 42.9 (C-8), 42.3 (C-14), 41.3 (C-17), 39.8 (C-19), 39.0 (C-4), 38.2 (C-10), 34.7 (C-7), 32.9 (C-21), 32.1 (C-22), 27.8 (C-23), 27.4 (C-11), 26.9 (C-15), 25.0 (C-16), 21.6 (C-30), 21.3 (C-12), 19.4 (C-27), 18.2 (C-6), 16.8 (C-26), 16.7 (C-25), 15.9 (C-24), 15.5 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为 yarumic acid。

化合物 **14**: 无色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.34 (1H, m, H-12), 5.12 (2H, dd, J = 15.0, 8.0 Hz, H-15, 16), 3.49 (1H, m, H-3), 1.24 (3H, s, H-28), 1.01 (3H, s, H-27), 0.91 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-30), 0.85 (3H, s, H-26), 0.79 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-29), 0.77 (3H, s, H-25), 0.69 (3H, s, H-24), 0.68 (3H, s, H-23); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 140.8 (C-13), 138.4 (C-16), 129.3 (C-15), 121.6 (C-12), 71.8 (C-3), 56.9 (C-5), 56.7 (C-20), 56.1 (C-19), 55.8 (C-18), 50.2 (C-9), 45.8 (C-17), 42.4 (C-14), 40.6 (C-1), 39.8 (C-8), 37.3 (C-22), 36.6 (C-10), 33.9 (C-4), 32.0 (C-7), 31.7 (C-21), 29.8 (C-2), 29.2 (C-24), 28.2 (C-25), 26.1 (C-27), 24.3 (C-11), 23.1 (C-30), 21.2 (C-23), 19.8 (C-26), 19.4 (C-28), 19.0 (C-29), 18.8 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为 3 α -hydroxy-urs-12,15-dien。

参考文献

- [1] 邵 萌, 杨跃辉, 高慧媛, 等. 金荞麦的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2005, 22(2): 100-102.
- [2] 张 京, 况 焱, 刘 力, 等. 金荞麦块根化学成分的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(5): 722-725.
- [3] 焦 威, 鲁 璐, 邓美彩, 等. 千金子化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 181-187.
- [4] 李干鹏, 罗 阳, 李尚秀, 等. 小叶杜鹃花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(12): 1668-1672.
- [5] 罗 川, 张万年. 米邦塔仙人掌化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2011, 42(3): 437-439.
- [6] 卢 丹, 刘金平, 赵铁军, 等. 穿龙薯蓣地上部分的化学成分 [J]. 中草药, 2010, 41(5): 700-703.
- [7] 白钢钢, 袁 斐, 毛坤军, 等. 明党参根皮化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(12): 1673-1676.
- [8] 卢张伟, 郑 军, 汪 豪, 等. 山牡荆年树干心材的化学成分 [J]. 药学与临床, 2009, 17(4): 287-289.
- [9] 张 翠, 刘占云, 於洪建, 等. 黑豆种皮的酚酸类成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(24): 3440-3443.
- [10] 曾军英, 李胜华, 伍贤进. 野百合黄酮类化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2014, 49(14): 1190-1193.
- [11] 李胜华, 伍贤进, 余朝文. 阔叶箬竹叶的化学成分研究 [J]. 中药材, 2014, 37(4): 604-607.
- [12] 蓝鸣生, 罗 超, 谭昌恒, 等. 壮药山风的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(9): 1708-1711.
- [13] Awantu A F, Lenta B N, Donfack E V, *et al.* Flavonoids and other constituents of *Hymenostegia afzelii* (Caesalpiniaceae) [J]. *Phytochem Lett*, 2011, 4(3): 315-319.
- [14] Wang J, Ren H, Xu Q L, *et al.* Antibacterial oleanane-type triterpenoids from pericarps of *Akebia trifoliata* [J]. *Food Chem*, 2015, 168(1): 623-629.
- [15] Peláez G L M, Sierra J A, Alzate F, *et al.* Pentacyclic triterpenes from *Cecropia telenitida* with immunomodulatory activity on dendritic cells [J]. *Rev Bras Farm*, 2013, 23(5): 754-761.
- [16] Ghosh P, Mandal A, Rasul M G. A new bioactive ursane-type triterpenoid from *Croton bonplandianum* Bail [J]. *J Chem Sci*, 2013, 125(2): 359-364.