

## 车前子酚类成分的研究

许兵兵<sup>1</sup>, 张丽<sup>2</sup>, 曾金祥<sup>1\*</sup>, 毕莹<sup>3</sup>, 王娟<sup>1</sup>, 任刚<sup>1</sup>, 王洪玲<sup>1</sup>, 李敏<sup>1</sup>, 邹红<sup>2</sup>

(1. 江西中医药大学中药资源与民族药研究中心, 江西 南昌 330004; 2. 江西中医药大学计划财务处, 江西 南昌 330004; 3. 南昌市第三医院, 江西 南昌 330009)

**摘要:** 目的 研究车前子 *Plantaginis Semen* 中的酚类成分。方法 车前子 65%、95% 乙醇提取物采用大孔树脂、硅胶、ODS、Sephadex LH-20、制备柱进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为 (+) - (7*R*, 7'*R*, 8*S*, 8'*S*) -新橄榄树脂素 (1)、(+)-古柯愈创木基甘油-β-阿魏酸乙酯 (2)、圣草酚 (3)、木犀草素 (4)、金圣草素 (5)、羟基酪醇 (6)、(*E*)-3, 4-二羟基苯亚甲基丙酮 (7)、阿魏酸 (8)、5, 7-二羟基色原酮 (9)。结论 化合物 2~3、6~7、9 为首次从车前属植物中分离得到, 化合物 5 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 车前子; 酚类; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2017)03-0544-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2017.03.021

## Phenols from *Plantaginis Semen*

XU Bing-bing<sup>1</sup>, ZHANG Li<sup>2</sup>, ZENG Jin-xiang<sup>1\*</sup>, BI Ying<sup>3</sup>, WANG Juan<sup>1</sup>, REN Gang<sup>1</sup>, WANG Hong-ling<sup>1</sup>, LI Min<sup>1</sup>, ZOU Hong<sup>2</sup>

(1. Research Center of Chinese Medicine Resource and National Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 2. Budget and Finance Office, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 3. The Third Hospital of Nanchang Province, Nanchang 330009, China)

**ABSTRACT:** **AIM** To study the phenols from *Plantaginis Semen*. **METHODS** The 65% and 95% ethanol extracts of *Plantaginis Semen* were isolated and purified by macroporous resin, silica, ODS, Sephadex and preparative column, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Nine compounds were isolated and identified as (+) - (7*R*, 7'*R*, 8*S*, 8'*S*) -neo-olivil (1), erythro-guaiacylglycerol-β-ferulic acid ether (2), eriodictyol (3), luteolin (4), chrysoeriol (5), hydroxytyrosol (6), 4- (3, 4-dihydroxyphenyl) - (*E*)-3-buten-2-one (7), ferulic acid (8), 5, 7-dihydroxychromone (9). **CONCLUSION** Compounds 2-3, 6-7 and 9 are isolated from genus *Plantago* for the first time, compound 5 is first obtained from this plant.

**KEY WORDS:** *Plantaginis Semen*; phenols; isolation and identification

车前子为车前科车前属植物车前 *Plantago asiatica* L. 或平车前 *P. depressa* Willd. 的干燥成熟种子<sup>[1]</sup>, 首载于《神农本草经》, 具有清热利尿、渗湿通淋、明目祛痰的功效<sup>[2]</sup>。目前, 从中分离出

多种类型化学成分, 包括苯乙醇苷、黄酮、环烯醚萜等, 其药理方面主要集中在抗氧化、肝脏保护、降血脂、降尿酸、抗炎等<sup>[3]</sup>, 其中酚类化合物具有良好的抗氧化活性<sup>[4]</sup>。课题组前期研究表明,

收稿日期: 2016-03-21

基金项目: 国家自然科学基金 (81260630); 江西省卫生厅项目 (2015B047)

作者简介: 许兵兵 (1989—), 男, 硕士生, 研究方向为中药化学与中药药理。Tel: (0791) 87119065, E-mail: xbfcy2010@163.com

\* 通信作者: 曾金祥 (1974—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为中药资源与中药生物传感。Tel: (0791) 87119065, E-mail: zjinxiang@

车前子醇提物具有降尿酸作用,为进一步阐明其物质基础,本实验对车前子化学成分进行了研究,从中分离得到9个酚类成分,包括2个木脂素化合物,3个黄酮化合物,2个多酚,2个苯丙素,分别为(+)-(7*R*, 7'*R*, 8*S*, 8'*S*)-新橄榄树脂素、(+)-古柯愈创木基甘油-β-阿魏酸乙酯;圣草酚、木犀草素、金圣草素;羟基酪醇、(*E*)-3,4-二羟基苯亚甲基丙酮;阿魏酸、5,7-二羟基色原酮。其中,5个化合物为首次从车前属植物中分离得到,1个化合物为首次从该植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

Bruker AX-600核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司,内标TMS);X-5显微熔点测定仪(北京光电设备厂,温度未校正);HP-20大孔树脂(日本三菱化学公司);Sephadex LH-20柱(瑞士Pharmacia公司);柱色谱硅胶(青岛海洋化工有限公司,200~300目);LC3000高效液相色谱仪(北京创新通恒科技有限公司);YMC-Pack ODS半制备柱(250 mm×20 mm,5 μm)。所用试剂均为分析纯,其中石油醚的沸点为60~90℃。

车前子于2013年6月采自江西吉安,由江西中医药大学中药资源与民族药研究中心张寿文教授鉴定为车前科车前属植物车前 *Plantago asiatica* L. 的种子。

### 2 提取与分离

取干燥车前子100 kg,粉碎后,室温下用3倍量石油醚回流提取3次,每次2 h,过滤,滤渣分别用65%、95%乙醇渗漉提取,合并渗漉液,回收溶剂,得10 kg总提物,经大孔树脂柱色谱(10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%乙醇)洗脱,合并,得组分H0~H9。H1经硅胶柱(氯仿-甲醇9:1、8:2、7:3、6:4)洗脱,得组分H1S1~H1S4,H1S2经ODS高压制备液相(20%甲醇,50 min;25%甲醇,110 min;100%甲醇)洗脱,得到化合物1(4.4 mg)。

H2分散在水中,乙酸乙酯萃取,经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇20:1、12:1、8:1、4:1、1:1、甲醇)洗脱,得组分H2S1~H2S6。H2S4经Sephadex LH-20凝胶柱(甲醇)洗脱,得H2S4L1~H2S4L6,H2S4L3经ODS高压制备液相(30%甲醇,8 min;35%甲醇,48 min;50%甲醇,70 min;100%甲醇),得化合物2(196 mg);H2S2经Sephadex LH-20凝胶柱(氯仿-甲醇1:1)

洗脱,得H2S2L1~H2S2L5,H2S2L5经ODS高压制备液相(40%甲醇),得化合物3(5.8 mg)和4(6.5 mg);H2S2L4经ODS高压制备液相(30%甲醇),得化合物6(4.2 mg)、7(3.5 mg)、8(6.8 mg)。

H3经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇100:1、50:1、10:1、5:1、3:1、1:1、1:3、甲醇)洗脱,得组分H3S1~H3S8。H3S3经Sephadex LH-20凝胶柱(氯仿-甲醇19:1)洗脱,得H3S3L1~H3S3L6,H3S3L4经ODS高压制备液相(30%甲醇),得化合物5(2.0 mg)和9(3.5 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物1:无定形粉末,分子式C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>,HR-EI-MS *m/z*: 376.151 8[M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz,CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.03(2H,d,*J*=2.0 Hz,H-2,2'),6.87(2H,dd,*J*=2.0,8.2 Hz,H-6,6'),6.78(2H,d,*J*=8.0 Hz,H-5,5'),4.92(2H,d,*J*=8.7 Hz,H-7,7'),3.88(6H,s,-OCH<sub>3</sub>),3.69(2H,dd,*J*=3.8,11.3 Hz,H-9β,9'β),3.60(2H,dd,*J*=5.4,11.2 Hz,H-9α,9'α),2.31(2H,m,H-8,8')。<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz,CD<sub>3</sub>OD) δ: 135.0(C-1,1'),111.2(C-2,2'),149.1(C-3,3'),147.4(C-4,4'),116.1(C-5,5'),120.5(C-6,6'),84.3(C-7,7'),55.4(C-8,8'),61.8(C-9,9'),56.4(3,3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[5]报道基本一致,故鉴定化合物1为(+)-(7*R*,7'*R*,8*S*,8'*S*)-新橄榄树脂素。

化合物2:无定型透明固体,分子式C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz,CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.58(1H,t,H-7'),6.70~7.21(6H,H-Ar),6.34(1H,d,*J*=16.4 Hz,H-8'),4.81(1H,d,*J*=5.9 Hz,H-7),4.45(1H,m,H-8),3.89(3H,s,3-OCH<sub>3</sub>),3.82(3H,s,2'-OCH<sub>3</sub>),3.76(2H,m,H-9)。<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz,CD<sub>3</sub>OD) δ: 133.7(C-1),112.3(C-2),148.7(C-3),147.0(C-4),115.6(C-5),121.1(C-6),73.9(C-7),85.5(C-8),62.0(C-9),151.6(C-1'),151.8(C-2'),111.7(C-3'),129.7(C-4'),123.4(C-5'),120.7(C-6'),146.3(C-7'),117.2(C-8'),170.8(C-9'),56.6(3-OCH<sub>3</sub>),56.3(2'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[6]报道基本一致,故鉴定化合物2为(+)-古柯愈创木基甘油-β-阿魏酸乙酯。

化合物 **3**: 黄色无定形粉末, 分子式  $C_{15}H_{12}O_6$ , mp 257 ~ 258 °C。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.91 (1H, brs, H-2'), 6.78 (2H, brs, H-5', 6'), 5.89 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-8), 5.87 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-6), 5.26 (1H, d,  $J = 12.5$  Hz, H-2), 3.06 (1H, t,  $J = 14.6$  Hz, H-3), 2.67 (1H, d,  $J = 17.2$  Hz, H-3)。 $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 80.5 (C-2), 44.1 (C-3), 197.7 (C-4), 164.9 (C-5), 97.0 (C-6), 168.5 (C-7), 96.2 (C-8), 165.5 (C-9), 103.3 (C-10), 131.8 (C-1'), 114.7 (C-2'), 146.9 (C-3'), 146.5 (C-4'), 116.2 (C-5'), 119.2 (C-6')。以上数据与文献 [7] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为圣草酚。

化合物 **4**: 黄色粉末, 分子式  $C_{15}H_{10}O_6$ , 在 254 nm 波长下显暗斑, 365 nm 波长下无暗斑和荧光, 10% 硫酸-乙醇溶液加热呈黄色。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.37 ~ 7.39 (2H, m, H-2', 6'), 6.90 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-5'), 6.54 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d,  $J = 1.1$  Hz, H-8), 6.20 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-6)。 $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 166.2 (C-2), 103.9 (C-3), 183.9 (C-4), 163.2 (C-5), 100.2 (C-6), 166.4 (C-7), 95.0 (C-8), 159.4 (C-9), 105.3 (C-10), 120.3 (C-1'), 114.1 (C-2'), 142.6 (C-3'), 147.1 (C-4'), 116.8 (C-5'), 123.7 (C-6')。以上数据与文献 [8] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **4** 为木犀草素。

化合物 **5**: 黄色粉末, 分子式  $C_{16}H_{12}O_6$ , 易溶于甲醇, 在 254 nm 波长下显暗斑, 365 nm 波长下无暗斑和荧光, 10% 硫酸-乙醇溶液加热不显色, mp 298 ~ 299 °C。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3COCD_3$ )  $\delta$ : 12.89 (1H, s, 5-OH), 7.58 (2H, m, H-2', 6'), 6.94 (1H, d,  $J = 5.2$  Hz, H-5'), 6.69 (1H, s, H-3), 6.54 (1H, m, H-8), 6.24 (1H, s, H-6), 3.95 (s, -OCH<sub>3</sub>)。 $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3COCD_3$ )  $\delta$ : 165.1 (C-2), 103.9 (C-3), 183.0 (C-4), 162.9 (C-5), 99.7 (C-6), 165.3 (C-7), 94.8 (C-8), 158.6 (C-9), 104.8 (C-10), 123.0 (C-1'), 110.4 (C-2'), 149.0 (C-3'), 151.6 (C-4'), 116.4 (C-5'), 121.2 (C-6'), 56.4 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [9] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为金圣草素。

化合物 **6**: 黄色油状液体, 分子式  $C_8H_{10}$

$O_3$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.66 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-7), 6.64 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-4), 6.52 (1H, dd,  $J = 1.8, 8.0$  Hz, H-8), 3.66 (2H, t,  $J = 14.5$  Hz, H-1), 2.65 (2H, t,  $J = 14.5$  Hz, H-2)。 $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 64.6 (C-1), 39.7 (C-2), 131.8 (C-3), 117.1 (C-4), 146.1 (C-5), 144.6 (C-6), 116.3 (C-7), 121.2 (C-8)。以上数据与文献 [10] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **6** 为羟基酪醇。

化合物 **7**: 橙黄色晶体, 分子式  $C_{10}H_{10}O_3$ , mp 176 ~ 178 °C, ESI-MS  $m/z$ : 179 [M + H]<sup>+</sup>。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.50 (1H, d,  $J = 16.1$  Hz, H-4), 7.07 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-6), 6.98 (1H, dd,  $J = 1.9, 8.2$  Hz, H-10), 6.78 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-9), 6.53 (1H, d,  $J = 16.1$  Hz, H-3), 2.33 (3H, s, H-1)。 $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 27.0 (C-1), 201.6 (C-2), 123.6 (C-3), 146.9 (C-4), 127.7 (C-5), 115.2 (C-6), 147.0 (C-7), 150.1 (C-8), 116.6 (C-9), 124.6 (C-10)。以上数据与文献 [11] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **7** 为 (*E*)-3, 4-二羟基苯亚甲基丙酮。

化合物 **8**: 无色针晶, 分子式  $C_{10}H_{10}O_4$ , mp 145 ~ 148 °C, ESI-MS  $m/z$ : 193 [M-H]<sup>-</sup>, 229 [M + Cl]<sup>-</sup>。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.46 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-7), 7.27 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-2), 7.07 (1H, dd,  $J = 0.2, 8.2$  Hz, H-6), 6.78 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5), 6.35 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8), 3.79 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>)。 $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 125.8 (C-1), 115.7 (C-2), 149.1 (C-3), 147.9 (C-4), 115.5 (C-5), 122.8 (C-6), 144.5 (C-7), 111.1 (C-8), 168.1 (C-9), 55.7 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [12] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **8** 为阿魏酸。

化合物 **9**: 黄色粉末, 分子式  $C_9H_6O_4$ , 易溶于甲醇, 在 254 nm 波长下显暗斑, 365 nm 波长下无暗斑和荧光, 10% 硫酸-乙醇溶液加热不显色。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.70 (1H, s, OH), 8.18 (1H, d,  $J = 5.9$  Hz, H-2), 6.36 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.27 (1H, d,  $J = 5.9$  Hz, H-3), 6.20 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6)。 $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 157.5 (C-

2), 110.5 (C-3), 181.3 (C-4), 161.6 (C-5), 99.0 (C-6), 164.5 (C-7), 94.4 (C-8), 157.8 (C-9), 104.9 (C-10)。以上数据与文献 [13] 报道基本一致, 故鉴定化合物 9 为 5, 7-二羟基色原酮。

#### 参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2015年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 68-69.  
[2] (魏) 吴普. 神农本草经[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1963: 18.  
[3] 谢明, 杨爽爽, 王亮亮, 等. 中药车前子的研究进展[J]. 黑龙江医药, 2015, 28(3): 474-476.  
[4] 万茵. 车前子多糖、黄酮和苯乙醇苷类的纯化、结构解析及其活性功能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2007.  
[5] Masafumi K, Masao K. Studies on the constituents of *Swertia japonica* Makino II. On the structures of new glycosides[J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(1): 48-51.  
[6] Makoto I, Kenjiro R, Jiro Y, et al. Identification of six phenylpropanoids from garlic skin as major antioxidants[J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(25): 7313-7317.

[7] Salama M M, Ezzat S M, Sleem A A. A new hepatoprotective flavone glycoside from the flowers of *Onopordum alexandrinum* growing in Egypt[J]. *Z Naturforsch C*, 2011, 66(5-6): 251-259.  
[8] Junior G M V, Sousa C M M, Cavalheiro A J, et al. Phenolic derivatives from fruits of *Dipteryx lacunifera* Ducke and evaluation of their antiradical activities[J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(11): 2159-2167.  
[9] Tai B H, Cuong N M, Huong T T, et al. Chrysoeriol isolated from the leaves of *Eurya ciliata* stimulates proliferation and differentiation of osteoblastic MC<sub>3</sub>T<sub>3</sub>-E<sub>1</sub> cells[J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2009, 11(9): 817-823.  
[10] Trujillo M, Gallardo E, Madrona A, et al. Synthesis and antioxidant activity of nitrohydroxytyrosol and its acyl derivatives[J]. *J Agr Food Chem*, 2014, 62(42): 10297-10303.  
[11] 厉博文, 张冬, 杨岚, 等. 紫萁贯众化学成分探究[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(9): 1214-1216, 1213.  
[12] 张妮, 魏孝义, 林立东. 罗汉果叶的化学成分研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2014, 22(1): 96-100.  
[13] 王延亮, 短松冷, 张庆英, 等. 岩木瓜茎干的化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 45(3): 333-336.

## 北五味子化学成分的研究

胥春霞, 刘嫚, 陈东林, 王建忠\*  
(四川大学华西药学院, 四川成都 610041)

**摘要:** 目的 研究北五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. 的化学成分。方法 北五味子 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位采用硅胶和重结晶进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为十二烷 (1)、棕榈酸 (2)、花生酸 (3)、β-谷甾醇 (4)、白桦脂酸 (5)、五味子甲素 (6)、五味子乙素 (7)、五味子丙素 (8)、戈米辛 B (9)、五味子酯甲 (10)。结论 化合物 1 和 5 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 北五味子; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2017)03-0547-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2017.03.022

## Chemical constituents from *Schisandra chinensis*

XU Chun-xia, LIU Man, CHEN Dong-lin, WANG Jian-zhong\*  
(West China School of Pharmacy, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

**ABSTRACT: AIM** To study the chemical constituents from *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. . **METHODS** The ethyl acetate fraction of 95% ethanol extract of *S. chinensis* was isolated and purified by silica column and

收稿日期: 2016-04-12

作者简介: 胥春霞 (1989—), 女, 硕士生, 从事天然活性成分研究。Tel: 18382288409, E-mail: 1064184354@qq.com

\* 通信作者: 王建忠 (1969—), 男, 副教授, 从事天然药物及传统中药活性成分研究。E-mail: jzhwang@scu.edu.cn