

中华抱茎蓼正丁醇部位化学成分的研究

赵 凡， 王哲明， 赵碧清， 钱群刚， 李 漓， 戴 湾， 许光明*， 周小江*
(湖南中医药大学，湖南 长沙 410208)

摘要：目的 研究中华抱茎蓼 *Polygonum amplexicaule* var. *sinense* 的化学成分。**方法** 中华抱茎蓼乙醇提取物的正丁醇部位采用薄层色谱、正向硅胶柱、大孔树脂柱、葡聚糖凝胶柱、制备薄层、HPLC 半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 10 个化合物，分别鉴定为 2-（氨甲基）-4-甲氧基-苯酚（**1**）、对羟基苯甲酸甲酯（**2**）、对羟基苯乙酸甲酯（**3**）、2- [2-（甲氨基）苯基] -4-噻唑甲酸甲酯（**4**）、对甲基苯乙醇（**5**）、岩白菜素（**6**）、熊果苷（**7**）、杜鹃醇-2-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**8**）、没食子酸正丁酯（**9**）、β-谷甾醇（**10**）。**结论** 化合物 **1**~**8** 均为首次从该植物中分离得到。

关键词：中华抱茎蓼；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(2018)03-0626-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2018.03.024

Chemical constituents from the n-butanol fraction of *Polygonum amplexicaule* var. *sinense*

ZHAO Fan, WANG Zhe-ming, ZHAO Bi-qing, QIAN Qun-gang, LI Li, DAI Wan,
XU Guang-ming*, ZHOU Xiao-jiang*
(Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China)

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents from the *Polygonum amplexicaule* var. *sinense*. **METHODS** The n-butanol fraction of ethanol extract from *P. amplexicaule* var. *sinense* was isolated and purified by TLC, normal-phase silica, macroporous resin column, sephadex column, preparative TLC and semi-preparative HPLC column, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Ten compounds were identified as 2- (aminomethyl) -4-methoxy-phenol (**1**), *p*-methyl-hydroxybenzoate (**2**), *p*-methyl-hydroxyphenylacetate (**3**), 2- [2- (methylamino) phenyl] -4-thiazolecarboxylic acid, methyl ester (**4**), *p*-methylphenylethanol (**5**), bergenin (**6**), arbutin (**7**), rhododendron-2-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**8**), *n*-butyl gallate (**9**) and β-sitosterol (**10**). **CONCLUSION** Compounds **1** – **8** are isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Polygonum amplexicaule* var. *sinense*; chemical constituents; isolation and identification

中华抱茎蓼 *Polygonum amplexicaule* var. *sinense* 是蓼科蓼属植物，其干燥根茎俗称血三七，广泛分布于湖南、湖北、广西、贵州、云南、四川等地，是少数民族土家族药^[1]。因其具有清热解毒、活血止痛、抗真菌的功效，临床上已经证实能够治疗脑动脉粥样硬化症。向梅先^[2]、王海楼^[3]、任恒

收稿日期：2017-10-31
基金项目：湖南省科技计划项目（2015JC3074）；湖南省“中药学”重点学科建设项目资助〔（2011）76〕；湖南省中药饮片标准化及功能工程技术研究中心开放基金资助项目（BG201705）；湖南中医药大学研究生创新课题（2016CX11）
作者简介：赵 凡（1993—），男，硕士生，研究方向为中药药效物质基础。Tel: 18773158135, E-mail: 939423556@qq.com
* 通信作者：许光明（1969—），男，博士，副教授，研究方向为中药药效物质基础。Tel: 13768138416, E-mail: 1052262329@qq.com
周小江（1968—），男，博士，博士生导师，研究方向为中药有效成分研究与新药开发。Tel: 13975881166, E-mail: gale9888@163.com

春^[4]等人对中华抱茎蓼化学成分进行了较为系统的研究。为了阐明中华抱茎蓼的药效物质基础,并为其质量控制及开发利用提供依据,本实验对其进行了化学成分研究,从中分离得到 10 个化合物,其中化合物 **1**~**8** 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

WFH-203B 型三用紫外光谱仪(上海精科实业有限公司); BrukerAM-400 和 BrukerAM-600 核磁共振仪(美国 Bruker 公司); Agilent 质谱仪、Agilent 1200 HPLC(美国 Agilent 公司); Ultimate XB-C₁₈ 色谱柱[250 mm×10 mm, 5 μm, 月旭科技(上海)股份有限公司]; KQ-500B 型超声波清洗仪(巩义市予华仪器有限责任公司); RE-52AA 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂); BSZ-100 型自动部分收集器(上海青浦沪西仪器厂)。石油醚、乙酸乙酯、甲醇、环己烷(分析纯,成都市科龙化工试剂厂); 三氯甲烷、丙酮(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。柱层析硅胶(100~200、200~300 目)、硅胶 GF254 和硅胶 H(青岛海洋化工厂)。中华抱茎蓼药材采自安徽亳州,经湖南中医药大学大学药学院周小江教授鉴定为正品。

2 提取与分离

取干燥根茎中华抱茎蓼 20 kg, 经粉碎机打碎成粗粉。用 6 倍量 70% 的乙醇分别回流提取 2 h、1.5 h。过滤, 合并滤液, 将滤液浓缩至浓稠膏状。用水稀释溶解稠膏, 使用等体积的石油醚、乙酸乙酯、正丁醇依次进行萃取。得到 3 部位浸膏分别为 70 g、183 g、325 g; 余下水部位, 蒸干水分后冷藏保存。

正丁醇部位经正向硅胶色谱柱, 氯仿-甲醇(95:5、92:8、90:10、85:15、80:20、75:25、70:30、60:40、50:50、30:70、0:100) 梯度洗脱, 得 6 个组分(I~Ⅶ)。I 组分经正向硅胶柱, 石油醚-乙酸乙酯(25:1、20:1、15:1、10:1、6:1、3:1、1:1、1:3、1:6) 梯度洗脱, 得到 5 个组分(A~E), 组分 C、D、E 分别经正向硅胶、制备薄层、葡聚糖凝胶柱层析和半制备 HPLC 进行分离和纯化, 得到化合物 **1**、**2**、**3**、**4**、**5**、**9**、**10**。Ⅱ组分经大孔树脂柱, 甲醇-水(水 10%、20%、30%、50%、70%、100%) 梯度洗脱, 得到 6 个组分(F~K), F 组分经正向硅胶、制备薄层、葡聚糖凝胶柱层析和半制备 HPLC 进行分离和纯化, 得化合物 **6**、**7**、**8**。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色粉末, 分子式 C₈H₁₁NO₂。¹H-NMR(600 MHz, CH₃OD) 显示分子子中存在一个对位和间位取代苯的结构, δ: 6.81(1H, d, *J* = 1.83 Hz, H-6), 6.70(1H, d, *J* = 7.99 Hz, H-3), 6.65(1H, dd, *J* = 8.01, 1.88 Hz, H-5), 3.83(3H, s, H-8, -OCH₃)。根据 HMBC3.5(1H, dd, *J* = 11.16, 4.41 Hz, -NH₂); 3.43(1H, dd, *J* = 11.16, 6.26 Hz, -NH₂)。根据 HSQC2.73(1H, dd, *J* = 13.78, 5.08 Hz, H-7); 2.6(1H, dd, *J* = 13.78, 7.40 Hz, H-7)。¹³C-NMR(600 MHz, CH₃OD) δ: 149.05(C-1), 111.55(C-2), 116.23(C-3), 131.39(C-4), 123.02(C-5), 114.20(C-6), 40.63(C-7), 56.43(C-8)。以上数据与文献[5]一致, 故鉴定为 2-(氨基甲基)-4-甲氧基-苯酚。

化合物 **2**: 白色结晶粉末, 分子式 C₈H₈O₃。¹H-NMR(600 MHz, CH₃OD) 显示分子子中存在一个对位取代苯, δ: 6.81(2H, d, *J* = 8.82 Hz, H-2, 6), 6.80(2H, d, *J* = 8.76 Hz, H-3, 5)。7.16(m) 为活泼氢信号, 3.84(3H, s, -OCH₃)。¹³C-NMR(600 MHz, CH₃OD) δ: 131.9(C-1), 121.88(C-2), 112.4(C-3), 164.44(C-4), 126.88(C-5), 116.53(C-6), 168.95(C-7), 56.60(C-8)。以上数据与文献[6]一致, 故鉴定为对羟基苯甲酸甲酯。

化合物 **3**: 黄色油状物, 分子式 C₉H₁₀O₃。¹H-NMR(600 MHz, CH₃OD) 显示分子子中存在一个对位取代苯 δ: 7.07(2H, d, *J* = 8.44 Hz, H-2, 6), 6.72(2H, d, *J* = 8.50 Hz, H-3, 5), 3.66(3H, s, -OCH₃), 3.58(2H, s, H-7)。¹³C-NMR(600 MHz, CH₃OD), δ: 157.74(C-1), 116.40(C-2, 6), 131.47(C-3, 5), 126.45(C-4), 41.03(C-7), 174.73(C-8) 52.54(C-9)。以上数据与文献[7]一致, 故鉴定为对羟基苯乙酸甲酯。

化合物 **4**: 白色粉末, 分子式 C₁₂H₁₂N₂O₂S。¹H-NMR(600 MHz, CH₃OD) δ: 6.80(1H, d, *J* = 8.65 Hz, H-3), 7.46(1H, d, *J* = 8.56 Hz, H-4), 6.33(1H, d, *J* = 15.94 Hz, H-5), 7.63(1H, d, *J* = 1.54 Hz, H-6), 7.96(1H, s, H-8), 7.87(1H, m, -NH-), 3.19(3H, d, *J* = 1.66 Hz, -CH₃), 3.76(3H, s, -OCH₃)。¹³C-NMR(600 MHz, CH₃OD), δ: 114.97(C-1),

146.74 (C-2), 111.55 (C-3), 134.32 (C-4), 115.96 (C-5), 133.81 (C-6), 169.91 (C-7), 127.2 (C-8), 145.26 (C-9), 161.52 (C-10), 52.14 (C-11), 30.96 (C-12)。以上数据与文献 [8] 一致, 故鉴定为 2-[2-(甲氨基)苯基]-4-噻唑甲酸甲酯。

化合物 5: 白色粉末, 分子式 $C_9H_{12}O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 显示分子中存在一个苯环 δ : 7.10 (2H, d, $J = 8.42$ Hz, H-4, 8), 6.78 (2H, d, $J = 8.46$ Hz, H-5, 7), 2.81 (2H, t, $J = 6.53$ Hz, H-1), 1.6 (2H, s, H-2), 3.83 (3H, s, H-9)。 ^{13}C -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 63.86 (C-1), 38.25 (C-2), 154.27 (C-3), 130.20 (C-4, C-8), 115.47 (C-5, C-7)。以上数据与文献 [9] 一致, 故鉴定为对甲基苯乙醇。

化合物 6: 白色针状结晶, 分子式 $C_{14}H_{16}O_9$ 。ESI-MS m/z : 351 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CH_3OD) δ : 7.10 (1H, s, H-7), 4.97 (1H, dd, $J = 10.4, 1.8$ Hz, H-10b), 4.09 (1H, m, H-4 a), 4.04 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-11), 3.72 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-11), 3.92 (3H, s, -OCH₃), 3.83 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-4), 3.70 (1H, m, H-2), 3.45 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-3)。 ^{13}C -NMR (400 MHz, CH_3OD) δ : 81.62 (C-2), 70.46 (C-3), 74.22 (C-4), 79.97 (C-4 a), 164.41 (C-6), 118 (C-6 a), 109.69 (C-7), 150.96 (C-8), 140.87 (C-9), 148.03 (C-10), 115.96 (C-10 a), 72.82 (C-10b), 61.26 (C-11), 59.53 (C-12)。以上数据与文献 [10] 一致, 故鉴定为岩白菜素。

化合物 7: 白色粉末, 分子式 $C_{12}H_{16}O_7$ 。 1H -NMR (400 MHz, CH_3OD) δ : 6.86 (2H, d, $J = 8.97$, H-2, 6), 6.59 (2H, d, $J = 8.97$, H-3, 5), 4.63 (1H, d, $J = 7.34$ Hz, Glc-1-H), 3.32 (1H, m, Glc-2-H), 3.6 (1H, m, Glc-3-H), 3.28 (1H, m, Glc-4-H), 3.78 (1H, dd, $J = 11.64, 0.98$ Hz, Glc-5-H), 3.21 (2H, p, $J = 1.64$ Hz, Glc-6-H)。 ^{13}C -NMR (400 MHz, CH_3OD) δ : 151.04 (C-1), 117.98 (C-2, 6), 115.21 (C-3, 5), 152.41 (C-4), 102.25 (Glc-C-1), 73.59 (Glc-C-2), 76.65 (Glc-C-3), 70.03 (Glc-C-4), 76.6 (Glc-C-5), 61.16 (Glc-C-6)。以上数据与文献 [11] 一致, 故鉴定为熊果苷。

化合物 8: 白色粉末, 分子式 $C_{16}H_{24}O_7$ 。 1H -

NMR (600 MHz, CH_3OD) δ : 6.67 (2H, d, $J = 8.50$ Hz, H-2, 6), 7.03 (2H, d, $J = 8.50$ Hz, H-3, 5), 1.68 (1H, m, H-7), 1.86 (1H, m, H-8), 2.61 (1H, td, $J = 9.5, 6.2$ Hz, H-9), 1.19 (3H, d, $J = 6.19$ Hz, H-10), 4.33 (1H, d, $J = 7.71$ Hz, Glc-1-H), 3.35 (1H, m, Glc-2-H), 3.70 (1H, dd, $J = 11.81, 5.55$ Hz, Glc-3-H), 3.31 (1H, m, Glc-4-H), 3.88 (1H, m, Glc-5-H), 3.18 (2H, dd, $J = 8.91, 7.83$ Hz, Glc-6-H)。 ^{13}C -NMR (600 MHz, CH_3OD) δ : 158.44 (C-1), 116, 16 (C-2, 6), 130.56 (C-3, 5), 134.77 (C-4), 31.96 (C-7), 40.77 (C-8), 75.25 (C-9), 20.09 (C-10), 102.35 (Glc-C-1), 72.25 (Glc-C-2), 77.96 (Glc-C-3), 71.84 (Glc-C-4), 78.30 (Glc-C-5), 62.96 (Glc-C-6)。以上数据与文献 [12] 一致, 故鉴定为杜鹃醇-2-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 9: 黄色结晶粉末, 分子式 $C_{11}H_{14}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, CH_3OD) δ : 7.04 (2H, s, H-2, 6), 4.23 (2H, t, $J = 3.27, 1.64$ Hz, H-8), 1.71 (2H, dd, $J = 8.31, 6.83$ Hz, H-9), 1.43 (2H, m, H-10), 0.99 (2H, t, $J = 7.42$, H-11)。 ^{13}C -NMR (600 MHz, CH_3OD) δ : 121.81 (C-1), 110.08 (C-2, 6), 146.65 (C-3, 5), 139.88 (C-4), 168.75 (C-7), 65.63 (C-8), 32.13 (C-9), 20.51 (C-10), 14.25 (C-11)。以上数据与文献 [13] 一致, 故鉴定为没食子酸正丁酯。

化合物 10: 白色粉末, 易溶于乙酸乙酯和石油醚, 难溶于甲醇。与 β -谷甾醇对照品共薄层, 经石油醚乙酸乙酯系统、氯仿乙酸乙酯系统、环己烷乙酸乙酯系统展开, 两者 Rf 值相同, 以上数据与文献 [14] 一致, 故鉴定为 β -谷甾醇^[14]。

参考文献:

- [1] 奚胜艳, 赵敬华, 赵 晖, 等. 土家族医药学生药十三反、十四反药物考证及相反药性理论探讨[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(10): 1500-1505.
- [2] 向梅先. 中华抱茎蓼次生代谢产物及其生物活性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- [3] 王海楼. 血三七和植物内生真菌 *Trichoderma gamsii* 的化学成分研究[D]. 北京: 北京协和医学院, 2011.
- [4] 任恒春, 万定荣, 邹忠梅. 血三七化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(2): 183-185.
- [5] Zagal-Ikapitte I, Amarnath V, Bala M, et al. Characterization of scavengers of gamma-ketoaldehydes that do not inhibit prosta-

glandin biosynthesis [J]. *Chem Res Toxicol*, 2010, 23 (1): 240-250.

[6] Choudhary M I, Azizuddin, Jalil S, *et al.* Antiinflammatory and lipoxygenase inhibitory compounds from vitex agnus-castus [J]. *Phytother Res*, 2009, 23(9): 1336-1339.

[7] 佟永春, 刘雅茹, 何蕾, 等. 水母雪莲内生真菌 *Alternaria sp.* 的次级代谢产物鉴定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(7): 64-67.

[8] Fu P, MacMillan J B. Thiasporines A-C, thiazine and thiazole derivatives from a marine-derived actinomycetospora chlora [J]. *J Nat Prod*, 2015, 78(3): 548-551.

[9] 王发左, 朱天骄, 张敏, 等. 海洋真菌 *Rhizopus sp.* 2-PDA-61 化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(2): 199-201, 266.

[10] Taneyama M, Yoshida S, Kobayashi M, *et al.* Isolation of norbergenin from *Saxifraga stolonifera* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(4): 1053-1054.

[11] Zhong X N, Otsuka H, Ide T, *et al.* Hydroquinone glycosides from leaves of *Myrsine seguinii* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49 (7): 2149-2153.

[12] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册第七分册, 核磁共振波谱分析 (第二版) [M]. 北京: 化学出版社, 1999.

[13] Latté K P, Kaloga M, Schäfer A, *et al.* An ellagitannin, n-butyl gallate, two aryltetralin lignans, and an unprecedented diterpene ester from *Pelargonium reniforme* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(3): 820-826.

[14] 王兆全, 王先荣, 董金广, 等. 线纹香茶菜化学成分的研究 [J]. 华西药理学杂志, 1987(1): 115-117.

独一味化学成分的研究

潘正¹, 向浏欣², 刘圣蓉², 高运玲^{2*}

(1. 重庆医科大学中医药学院, 重庆 400016; 2. 重庆邮电大学生物信息学院, 重庆 400065)

摘要: **目的** 研究独一味 *Lamiophlomis rotata* (Benth.) Kudo 的化学成分。**方法** 独一味的 50% 乙醇提取液采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 进行分离纯化, 根据理化性质及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, 分别鉴定为去咖啡酰基类叶升麻苷 (1)、markhamioside A (2)、gentioside (3)、6-*O*-乙酰山栀苷甲酯 (4)、phloyoside I (5)、7, 8-dehydropenstemoside (6)、phlorigidoside C (7)、β-胡萝卜素 (8)、咖啡酸 (9)、棕榈酸 (10)。**结论** 化合物 1~3 首次从该植物中分离得到。

关键词: 独一味; 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(2018)03-0629-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2018.03.025

Chemical constituents from *Lamiophlomis rotata*

PAN Zheng¹, XIANG Liu-xin², LIU Sheng-rong², GAO Yun-ling^{2*}

(1. Department of Traditional Chinese Medicine, Chongqing Medical University, Chongqing 400016, China; 2. College of Bio-Information, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents from *Lamiophlomis rotata* (Benth.) Kudo. **METHODS** The 50% ethanol extract from *L. rotata* was isolated and purified by silica, ODS and Sephadex LH-20, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Ten compounds were isolated and identified as decaffeoylacteoside (1), markhamioside A (2), gentioside (3), 6-*O*-acetylshanzhiside methyl ester (4), phloyoside I (5), 7, 8-dehydropenstemoside (6), phlorigidoside C (7), β-daucosteol (8), caffeic acid (9), *n*-hexadecanoic acid (10). **CONCLUSION** Compounds

收稿日期: 2017-07-18
基金项目: 重庆市教委科学技术研究基金资助项目 (KJ1400433); 重庆市科委基金资助项目 (cstc2014jcyj1004); 重庆市卫生计生委中医药科技项目 (ZY201602066)
作者简介: 潘正 (1976—), 男, 副教授, 研究方向为中药成分的分离纯化及质量控制。Tel: (023) 65712062, E-mail: panzheng-business@aliyun.com
* 通信作者: 高运玲 (1978—), 女, 副教授, 研究方向为中药成分的分离纯化。Tel: (023) 62460536, E-mail: gaoyl1@cqupt.edu.cn