

文章编号: 1006 - 2858(2008)08 - 0633 - 03

头花蓼的化学成分

于 明¹, 李占林², 李 宁², 李 铨²

(1. 辽宁省食品药品检验所, 辽宁 沈阳 110023; 2. 沈阳药科大学 中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 目的 对头花蓼 (*Polygonum capitatum* Buch-Ham ex D. Don) 体积分数为 70 % 的乙醇溶液提取物的化学成分进行研究。方法 利用各种色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 得到 11 个化合物, 分别鉴定为: 槲皮素(1)、山柰酚(2)、槲皮苷(3)、原儿茶酸(4)、没食子酸(5)、原儿茶酸乙酯(6)、没食子酸乙酯(7)、香草酸(8)、1,5,7-三羟基-3-甲基蒽醌(9)、琥珀酸(10)、5-羟甲基糠醛(11)。结论 化合物 6、7、9、11 为首次从该属植物中分离得到。
关键词: 头花蓼; 化学成分; 结构鉴定
中图分类号: R 94 **文献标志码:** A

头花蓼 (*Polygonum capitatum* Buch-Ham ex D. Don) 系蓼科蓼属多年生草本植物, 又名太阳草、石莽草、四季红等, 主要分布于江西、湖南、湖北及西南等地, 为少数民族地区常用药。其味苦辛, 性温, 可解毒、散瘀、利尿通淋, 用于痢疾、肾盂炎、膀胱炎、尿路结石、风湿痛、跌打损伤、疮疡湿疹等症^[1]。吴迺居等^[2]首次自该植物中分离得到苯甲醛、乙酸、24-羟基二十四烷酮-3、29-羟基二十九烷酮-3、 β -谷甾醇和没食子酸等 6 个化学成分。之后, 李勇军等^[3]又从头花蓼中分离鉴定了槲皮素、槲皮苷、陆地棉苷、槲皮素-3-O-(2'-没食子酰基)-鼠李糖苷。GAO Li-ming 等^[4]分离得到新化合物 3',4'-methylenedioxy-3,5,6,7,8,5'-hexamethoxyflavone。作者从头花蓼乙醇提取物中分离得到 11 个化合物, 根据理化性质和波谱数据分析鉴定了其结构。化合物 6、7、9、11 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker ARX-300 型、Bruker ARX-600 型核磁共振仪 (TMS 内标, 瑞士 Bruker 公司), Yanaco MP-S3 型显微熔点测定仪 (温度未校正, 日本 Yanaco 公司)。

薄层层析用硅胶 GF254、柱层析用硅胶 (青岛海洋化工有限公司), Sephadex LH-20 (德国 Merck 公司), 其他所用试剂均为分析纯。

头花蓼采自贵州省盘县, 由贵州威门药业有

限公司提供并鉴定。

2 提取分离

头花蓼干燥带花地上部分 2.0 kg, 粉碎, 用体积分数为 70 % 的乙醇 (每次 10 倍量) 回流提取 3 次, 每次 2 h, 过滤, 合并提取液, 减压回收乙醇, 得乙醇提取物 (428 g)。体积分数为 70 % 乙醇提取物 400 g, 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 从 $V(\text{石油醚}):V(\text{丙酮}) = 100:3, 100:6, 100:10, 100:22, 100:40, 100:60, 100:80$ 洗脱部分分别分离得到化合物 9 (10 mg)、6 (7 mg)、8 (20 mg) 和 10 (18 mg)、5 (75 mg)、3 (10 mg)、11 (8 mg)。 $V(\text{石油醚}):V(\text{丙酮}) = 100:30$ 洗脱部分再经聚酰胺柱色谱, 氯仿-丙酮洗脱得到化合物 1 (22 mg) 和 Fr. 3. 1, 后者经硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 分离纯化得到化合物 2 (7 mg)、4 (8 mg) 和 7 (6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色粉末。三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 盐酸-镁粉反应呈阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.52 (1H, br s, 5'-OH)、10.82 (1H, br s, 7'-OH)、9.64 (1H, br s, 4'-OH)、9.42 (1H, br s, 3'-OH)、9.36 (1H, br s, 3'-OH)、7.70 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2')、7.55 (1H, dd, $J = 8.5, 1.8$ Hz, H-6')、6.90 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5')、6.43 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8)、

收稿日期: 2007 - 09 - 25

作者简介: 于明 (1970 -), 女 (汉族), 辽宁沈阳人, 主管药师, 博士; 李铨 (1940 -), 男 (汉族), 辽宁辽阳人, 教授, 主要从事天然药物化学研究, Tel. 024 - 23986475, E-mail proflixian@163.com。

6.21(1H,d, $J=1.5$ Hz, H^-6)。将其 1H -NMR数据与文献[3]报道的槲皮素数据对照基本一致,与槲皮素对照品共薄层,二者 R_f 值一致,鉴定化合物1为槲皮素。

化合物2:黄色针晶(甲醇),mp 253~255 $^{\circ}C$ 。三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性,盐酸-镁粉反应呈阳性。 1H -NMR(300 MHz,DMSO- d_6) δ :12.49(1H,br s, 5^-OH)、10.80(1H,br s, 7^-OH)、10.14(1H,br s, $4^+=OH$)、9.44(1H,br s, 3^-OH)、8.05(2H,d, $J=8.9$ Hz, $H^-2',6'$)、6.93(2H,d, $J=8.9$ Hz, $H^-3',5'$)、6.44(1H,d, $J=1.8$ Hz, H^-8)、6.19(1H,d, $J=1.8$ Hz, H^-6)。将其 1H -NMR数据与文献[5]报道的山奈酚数据对照基本一致,与山奈酚对照品共薄层,二者 R_f 值一致,鉴定化合物2为山奈酚。

化合物3:黄色簇晶(甲醇),mp 181~183 $^{\circ}C$ 。三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性,盐酸-镁粉反应呈阳性,Molish反应呈阳性。盐酸水解反应检出鼠李糖。 1H -NMR(300 MHz,DMSO- d_6) δ :12.64(1H,br s, 5^-OH)、10.87(1H,br s, 7^-OH)、9.71(1H,br s, $4^+=OH$)、9.34(1H,br s, $3^+=OH$)、7.29(1H,d, $J=2.0$ Hz, H^-2')、7.24(1H,dd, $J=8.3,2.0$ Hz, H^-6')、6.86(1H,d, $J=8.3$ Hz, H^-5')、6.37(1H,d, $J=2.0$ Hz, H^-8)、6.19(1H,d, $J=2.0$ Hz, H^-6)。 1H -NMR谱中还给出一组鼠李糖质子信号, δ 5.24(1H,br s)为鼠李糖端基质子信号, δ 0.80(3H,d, $J=5.7$ Hz)为鼠李糖上甲基质子信号。将其 1H -NMR数据与文献[3]报道的槲皮苷数据对照基本一致,与槲皮苷对照品共薄层,二者 R_f 值一致,混熔点不下降,鉴定化合物3为槲皮苷。

化合物4:白色针晶(氯仿-甲醇),mp 207~209 $^{\circ}C$ 。溴甲酚绿反应呈阳性,三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, $SrCl_2$ 反应呈阳性。 1H -NMR(300 MHz,DMSO- d_6) δ :12.29(1H,s, ^-OH)、9.30(1H,s, ^-OH)、9.69(1H,s, ^-OH)、7.33(1H,d, $J=3.0$ Hz, H^-2)、7.28(1H,dd, $J=9.0,3.0$ Hz, H^-6)、6.77(1H,d, $J=9.0$ Hz, H^-5)。化合物4的 1H -NMR谱数据与文献[6]中原儿茶酸的数据对照基本一致,鉴定该化合物为3,4-二羟基苯甲酸,即原儿茶酸。

化合物5:白色针晶(氯仿-甲醇),mp 232~234 $^{\circ}C$ 。溴甲酚绿反应呈阳性,提示有羧基存在;三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性,提示含有酚羟

基。与没食子酸对照品共薄层,二者 R_f 值一致,混熔点不下降,鉴定该化合物为没食子酸。

化合物6:白色针晶(甲醇),mp 124~126 $^{\circ}C$ 。三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性,提示有酚羟基存在。 1H -NMR(300 MHz,DMSO- d_6)谱中, δ :7.35(1H,d, $J=3.0$ Hz)、7.31(1H,dd, $J=9.0,3.0$ Hz)、6.80(1H,d, $J=9.0$ Hz)为呈ABX自旋偶合系统的芳香质子信号;一组乙氧基质子信号 δ 4.22(2H,q, $J=7.1$ Hz,-OCH₂-)和 δ 1.28(3H,t, $J=7.1$ Hz,-CH₃)为与羰基相连的乙氧基质子信号。将其 1H -NMR谱数据与文献[6]中原儿茶酸乙酯的数据对照基本一致,与原儿茶酸乙酯对照品共薄层,二者 R_f 值一致,混熔点不下降,鉴定该化合物为原儿茶酸乙酯。

化合物7:无色针晶(甲醇),mp 153~155 $^{\circ}C$ 。三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性。 1H -NMR(300 MHz,DMSO- d_6) δ :6.86(2H,s, $H^-2,6$)、4.19(2H,q, $J=7.0$ Hz,-OCH₂-)、1.26(3H,t, $J=7.0$ Hz,-CH₃)。与没食子酸乙酯对照品共薄层,二者 R_f 值一致,混熔点不下降,鉴定该化合物为没食子酸乙酯。

化合物8:白色针晶(氯仿-丙酮),mp 210~212 $^{\circ}C$ 。溴甲酚绿反应呈阳性,三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性。 1H -NMR(300 MHz,DMSO- d_6) δ :12.43(1H,s,-COOH)、9.86(1H,s, ^-OH)、7.45(1H,br d, $J=8.7$ Hz, H^-6)、7.42(1H,br s, H^-2)、6.84(1H,d, $J=8.7$ Hz, H^-5)、3.80(3H,s, ^-OMe)。将其 1H -NMR谱数据与文献[7]中香草酸的数据对照基本一致,与香草酸对照品共薄层,二者 R_f 值一致,混熔点不下降,鉴定该化合物为香草酸。

化合物9:橙黄色针晶(氯仿-甲醇),mp 264~266 $^{\circ}C$ 。Borntrager's反应呈阳性,提示其可能为蒽醌类化合物。 1H -NMR(300 MHz,DMSO- d_6)谱中给出10个质子信号: δ 2.40(3H,s)为蒽醌母核上 β -甲基质子信号; δ :7.47(1H,s)、7.15(1H,s)、7.10(1H,d, $J=2.1$ Hz)、6.58(1H,d, $J=2.1$ Hz)为蒽醌的芳香质子信号,提示蒽醌母核的2个芳环均为间位取代; δ :12.07(1H,s, α^-OH)、12.00(1H,s, α^-OH)、11.49(1H,s, β^-OH)为酚基质子信号,推测其结构可能为1,5,7-三羟基-3-甲基蒽醌或1,6,8-三羟基-3-甲基蒽醌。IR谱中给出1个缔合羰基吸收峰1628 cm^{-1} ,说明化合物9具有1,5-二羟基。化

合物9的¹H-NMR谱数据与文献[8]中1,5,7-三羟基-3-甲基蒽醌的数据对照基本一致,鉴定该化合物为1,5,7-三羟基-3-甲基蒽醌。

化合物10:无色针晶(甲醇),mp 187~189℃。溴甲酚绿反应呈阳性。¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.16 (1H, s, -COOH)、2.42 (2H, s, -CH₂-); ¹³C-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 173.7 (-COOH)、28.9 (-CH₂-)。将其¹H和¹³C-NMR谱数据与文献[9]中琥珀酸的数据对照基本一致,鉴定该化合物为琥珀酸。

化合物11:棕红色油状液体,体积分数为10%的H₂SO₄乙醇溶液显色为黑色。¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) δ: 9.54 (1H, s)、7.24 (1H, d, *J* = 3.5 Hz)、6.51 (1H, d, *J* = 3.5 Hz)、4.70 (2H, s)、3.74 (1H, br s); ¹³C-NMR(75 MHz, CDCl₃) δ: 177.7、160.7、152.3、122.8、109.9、57.5。将其¹H和¹³C-NMR谱数据与文献[10]中5-羟甲基糠醛的数据对照基本一致,鉴定该化合物为5-羟甲基糠醛。

参考文献:

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典:上册(M). 上海:上海人

民出版社,1977:611.

- [2] 吴廼居,王德仁. 石莽草化学成分的研究[J]. 中草药,1985,16(4):5-6.
- [3] 李勇军,骆宏丰. 头花蓼黄酮类化学成分的研究[J]. 中国药学杂志,2000,35(5):300-302.
- [4] GAO Li-ming, WEI Xiao-mei, ZHENG Shang-zhen. A novel flavone from *Polygonum capitatum* Ham ex D. Don[J]. Indian Journal of Chemistry, 2001, 40(6): 533-535.
- [5] 李国玉,王金辉,李锐. 苦马豆果皮的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报,2003,20(3):176-177.
- [6] 赵燕燕,崔承彬,蔡兵,等. 洋紫荆化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志,2005,67(5):302-304.
- [7] 陶曙红,吴凤镔. 遍地金的化学成分研究 II[J]. 天然产物研究与开发,2004,16(1):26-27.
- [8] HEMLATA, KALIDHAR S B. Alatinone, an anthraquinone from *Cassia alata* [J]. Phytochemistry, 1993,32(6):1616-1617.
- [9] 刘悦,宋少江,徐绥绪,等. 连翘化学成分研究[J]. 沈阳药科大学学报,2003,20(2):101-103.
- [10] 相婷,吴立军,林瑞红,等. 西南忍冬化学成分的结构鉴定 II[J]. 中国药物化学杂志,1999,9(1):48-49.

Chemical constituents of the aerial parts of *Polygonum capitatum*

YU Ming¹, LI Zhan-lin², LI Ning², LI Xian²

(1. Liaoning Province Institute of Food and Drug Control, Shenyang 110023, China; 2. School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the 70% ethanol extract of the aerial parts of *Polygonum capitatum* Buch-Ham ex D. Don. **Methods** The constituents were isolated by several chromatographic methods and identified by physico-chemical characters and spectroscopic analysis. **Results** Eleven compounds were isolated and identified as: quercetin (1), kaempferol (2), quercitrin (3), protocatechuic acid (4), gallic acid (5), protocatechuic acid ethyl ester (6), ethyl gallate (7), vanillic acid (8), 1,5,7-trihydroxy-3-methylanthraquinone (9), succinic acid (10), 5-hydroxymethylfuraldehyde (11). **Conclusions** Compounds 6, 7, 9 and 11 are isolated from this genus for the first time.

Key words: *Polygonum capitatum* Buch-Ham ex D. Don; chemical constituent; structural determination