

• 化学 •

荭草化学成分研究 II

李勇军, 李翠兵, 何迅, 廖尚高, 兰燕宇, 王爱民, 王永林*

(贵阳医学院药学院, 贵州 贵阳 550004)

[摘要] 目的: 研究荭草 *Polygonum orientale* 有效部位的化学成分。方法: 应用色谱技术分离纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定其结构。结果: 分离并鉴定了7个化合物, 分别为商陆素-3-O- β -D-半乳糖苷(ombuine-3-O- β -D-galactopyranoside, **1**), 商陆素-3-O-芸香糖苷(ombuine-3-O-rutinoside, **2**), 色氨酸(tryptophan, **3**), 槲皮素-3-O-甲醚(quercetin-3-O-methyl ether, **4**), 山柰酚-3-O-(2"-O- α -L-鼠李糖基)- β -D-葡萄糖醛酸苷[kaempferol-3-O-(2"-O- α -L-rhamnopyranosyl)- β -D-glucuronopyranoside, **5**], 槲皮素-3-O-(2"-O- α -L-鼠李糖基)- β -D-葡萄糖醛酸苷[quercetin-3-O-(2"-O- α -L-rhamnopyranosyl)- β -D-glucuronopyranoside, **6**], 槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(quercetin-3-O- β -D-glucuronide, **7**)。结论: 化合物**4**~**7**为首次从该种植物中分离得到, 化合物**1**~**3**为首次从该属植物中分离得到, 并首次归属化合物**1**的¹H和¹³C-NMR谱信号。

[关键词] 蓼科; 荭草; 化学成分

荭草为蓼科植物荭草 *Polygonum orientale* L. 的干燥全草, 具祛风除湿, 活血消肿的功效, 用于治疗风湿性关节炎, 冠心病, 疝气等^[1]。文献报道从荭草中分得到黄酮, 木脂素, 二苯乙烯等多类成分, 其具有抗急性心肌缺血, 增加心肌营养血流量, 抗菌, 抗血栓等多种药理活性^[2-3]。作者在药理筛选实验中发现荭草水溶性部位有较好的抗心肌缺血^[4]和抗缺氧作用, 为阐明其药效物质基础, 并为研究开发提供科学依据, 作者对荭草水溶性部位进行了化学成分研究。文献^[5]报道了首次从该植物中分离得到的6个化合物, 本研究继续报道从荭草有效部位中分离得到的另外7个化合物, 其中化合物**4**~**7**为首次从该种植物中分离得到, 化合物**1**~**3**为首次从该属植物中分离得到。

1 材料

X-5 显微熔点测定仪(温度未校正), Varian-I-NOVA-400 核磁共振波谱仪, JEOL-ECX-500MHz 核磁共振波谱仪, ACQUITY-TQD 串联质谱仪, VEC-TOR-22 红外分光光度计, Agilent1100 半制备高效液

相色谱仪。色谱用硅胶(200~300目)及硅胶 GF254 预制板为青岛海洋化工厂生产, 聚酰胺(30~60目)为浙江黄岩化工厂生产, Sephadex LH-20 为瑞士 Pharmacia Biotech 公司生产。实验样品采自贵州省贵阳市鹿冲关, 由贵阳医学院药学院生药学教研室龙庆德副教授鉴定为 *P. orientale*。

2 提取与分离

取荭草药材粗粉 15 kg, 用 8 倍量体积的 60% 乙醇回流提取 2 次, 每次 2 h, 滤液减压回收乙醇, 残留物加水 7.5 L 溶解, 离心, 上清液上 900 g 聚酰胺, 依次用水 12 L, 95% 乙醇 8 L 洗脱, 收集乙醇洗脱液, 减压回收乙醇得浸膏 70 g。将浸膏用少量 50% 乙醇溶解, 加 100 g 硅胶搅拌, 晾干, 研细, 上样于 1 200 g 硅胶(200~300目)柱, 用氯仿-甲醇(9.5:0.5~5:5)梯度洗脱, 得到 5 个组分。组分 1 经硅胶柱色谱氯仿-甲醇(10:1)洗脱, 得化合物**4**(21 mg); 组分 4 经硅胶柱色谱乙酸乙酯-水(10:0.5)洗脱, 再通过 Sephadex LH-20 柱色谱甲醇洗脱, 得化合物**1**(20 mg), **2**(17 mg), **3**(69 mg), **7**(80 mg); 组分 5 经硅胶柱色谱乙酸乙酯-甲醇-水(10:0.2:0.5)洗脱, 再通过半制备高效液相色谱甲醇-0.1% 磷酸(30:70)洗脱, 得化合物**5**(63 mg), **6**(25 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1** 淡黄色针晶(甲醇-乙酸乙酯), mp 247~248 °C, 盐酸-镁粉反应阳性。ESI-MS: 491.3

[稿件编号] 20100803015

[基金项目] 国家自然科学基金项目(30860366); 国家科技部重大专项项目(2008ZX09101-021); 贵州省科技厅科技计划项目([2009]4001)

[通信作者] * 王永林, Tel: (0851) 6908899, E-mail: liyongjun026@126.com

$[M - H]^-$, 983.4 $[2M - H]^-$, 493.3 $[M + H]^+$ 。
 $^1\text{H-NMR}$ 显示有缔合羟基(δ 12.59, s, 1H), 羟基(δ 9.23, s, 1H), 2个甲氧基(δ 3.86, s, 6H); 1组间位偶合的芳香质子相关信号(δ 6.72, d, $J = 2.4$ Hz, 1H; δ 6.38, d, $J = 2.4$ Hz, 1H); 1组芳香环的 ABX 系统质子相关信号(δ 7.81, dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, 1H; δ 7.56, d, $J = 2.4$ Hz, 1H; δ 7.00, d, $J = 8.8$ Hz, 1H); 质子信号(δ 5.43, d, $J = 7.6$ Hz, 1H) 及 δ 3.27~3.65 的多个质子信号提示该化合物含有1个糖。 $^{13}\text{C-NMR}$ 显示23个碳信号, 结合 DEPT, 其中 δ 101.6, 75.9, 73.2, 71.2, 67.9, 60.2 为1组半乳糖的6个碳信号; δ 56.2, 55.6 为2个甲氧基碳信号; 除此之外, 还有15个黄酮苷元碳信号, 其中 δ 177.7 的碳信号为黄酮4位羰基的特征信号, δ 165.2, 160.9, 156.3, 156.2, 150.1, 145.9, 134.0, 122.5, 105.0 为9个 sp^2 杂化的季碳, δ 121.9, 115.6, 111.3, 98.0, 92.2 为5个 sp^2 杂化的次甲基碳。从糖的端基质子耦合常数 $J = 7.6$ Hz 可知糖为 β 构型。以上分析的波谱数据与文献报道[6-9]的数据比较分析, 鉴定化合物1为商陆素-3-O- β -D-半乳糖苷。根据二维波谱技术(HMQC, HMBC, $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY)归属了全部碳氢信号(表1), $^{13}\text{C-NMR}$ 中的(177.7 和 60.2 分别对应于化合物结构中的 C-4 和 C-6''; 通过 HMQC 谱, 所有的氢与相应的含氢碳得到归属; $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱则使带粗线的含氢片断得到确认; HMBC 谱则使黄酮苷元上的碳得到归属, 其中的 HMBC 相关 4'-OCH₃, 7-OCH₃/C-7, C-4' 和 H-1''/C-3 确认了两个甲氧基连接在 7 和 4' 位, 糖连接在苷元 3 位(图1)。

表1 化合物1的 NMR 数据(DMSO- d_6)

No.	δ_{H}	δ_{C}	No.	δ_{H}	δ_{C}
2		156.2	4'		150.1
3		134.0	5'	7.00 d(8.8 Hz)	111.3
4		177.7	6'	7.81 dd(8.8, 2.4 Hz)	121.9
5		160.9	1'	5.43 d(7.6 Hz)	101.6
6	6.38 d(2.4 Hz)	98.0	2'	3.56 m	71.2
7		165.2	3'	3.38 m	73.2
8	6.72 d(2.4 Hz)	92.2	4'	3.65 m	67.9
9		156.3	5'	3.32 m	75.9
10		105.0	6'	3.45, 3.27 m	60.2
1'		122.5	7, 4'-OCH ₃	3.86 s	56.2, 55.6
2'	7.56 d(2.4 Hz)	115.6	5-OH	12.59 s	
3'		145.9	3'-OH	9.23 s	

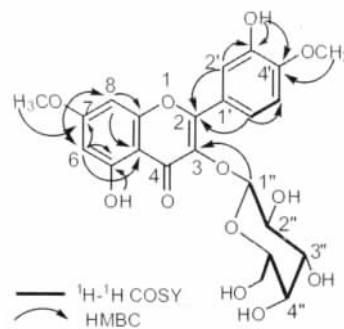


图1 化合物1的主要二维核磁相关

化合物2 黄色粉末; UV(MeOH): 208, 256, 349.5; ESI-MS m/z 637.2 $[M - H]^-$, 661.1 $[M + Na]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 12.53 (1H, s, 5-OH), 9.22 (1H, s, 3'-OH), 7.73 (1H, dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, H-6'), 7.52 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.04 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.69 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.38 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 4.38 (1H, brs, H-1''), 3.86 (6H, s, 7, 4'-OCH₃), 0.96 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 6'''-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 177.6 (C-4), 165.2 (C-7), 160.9 (C-5), 156.8 (C-9), 156.5 (C-2), 150.2 (C-4'), 145.9 (C-3'), 133.8 (C-3), 122.4 (C-1'), 121.6 (C-6'), 115.8 (C-2'), 111.3 (C-5'), 105.0 (C-10), 101.2 (C-1'), 100.8 (C-1''), 98.0 (C-6), 92.3 (C-8), 76.4 (C-3''), 75.8 (C-5''), 74.1 (C-2''), 71.8 (C-4'''), 70.6 (C-3'''), 70.4 (C-2'''), 69.9 (C-4''), 68.3 (C-5''), 66.9 (C-6''), 56.1, 55.6 (7, 4'-OCH₃), 17.8 (C-6'''). 经与文献[10]比较, 鉴定该化合物为商陆素-3-O-芸香糖苷(ombuine-3-O-rutinoside)。

化合物3 淡黄色粉末; ESI-MS m/z 203.2 $[M - H]^-$, 205.1 $[M + H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 11.00 (1H, s, -COOH), 7.57 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4), 7.36 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 7.23 (1H, s, H-2), 7.07 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-6), 6.98 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5), 3.47 (1H, dd, $J = 8.6, 4.6$ Hz, H-2'), 3.32 (1H, dd, $J = 14.9, 4.6$ Hz, H-1'), 2.99 (1H, dd, $J = 14.9, 8.6$ Hz, H-1') ; $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 172.1 (C-3'), 137.2 (C-8), 127.7 (C-9), 125.0 (C-2), 122.3 (C-6), 119.7 (C-5), 119.3 (C-4), 112.4 (C-7), 109.3

(C-4), 55.4 (C-2'), 27.5 (C-1')。经与文献[11-12]比较,鉴定该化合物为色氨酸(tryptophan)。

化合物4 淡黄色针晶(甲醇), mp 253 ~ 255 °C; UV (MeOH): 206.5, 256, 357; ESI-MS m/z 315.1 $[M - H]^-$; 1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 12.69, 10.89, 9.80, 9.43 (4H, s, 5, 7, 4', 3'-OH), 7.53 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 7.43 (1H, dd, $J = 2.5, 8.4$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.76 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 178.0 (C-4), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 156.4 (C-9), 155.7 (C-2), 148.8 (C-4'), 145.3 (C-3'), 137.7 (C-3), 120.9 (C-1'), 120.7 (C-6'), 115.8 (C-5'), 115.5 (C-2'), 104.3 (C-10), 98.6 (C-6), 93.7 (C-8), 59.8 (-OCH₃)。经与文献[13]比较,鉴定该化合物为槲皮素-3-甲醚(quercetin-3-O-methyl ether)。

化合物5 黄色粉末; ESI-MS m/z 607.1 $[M - H]^-$, 609.2 $[M + H]^+$; 1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 12.59, 10.94, 10.25 (3H, s, 5, 7, 4'-OH), 8.04 (2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 5.70 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 5.07 (1H, br s, H-1'''), 0.78 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, 6'''-CH₃); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 177.0 (C-4), 169.8 (C-6''), 164.2 (C-7), 161.2 (C-5), 160.1 (C-4'), 156.3 (C-9), 156.2 (C-2), 132.4 (C-3), 130.8 (C-2', 6'), 120.6 (C-1'), 115.2 (C-3', 5'), 103.9 (C-10), 100.8 (C-1'''), 98.8 (C-6), 98.5 (C-1''), 93.8 (C-8), 77.2 (C-2''), 76.5 (C-3''), 75.6 (C-5''), 71.7 (C-4'''), 71.6 (C-4''), 70.6 (C-2'''), 70.5 (C-3'''), 68.4 (C-5'''), 17.2 (C-6'''). 经与文献[14-15]比较,鉴定该化合物为山柰酚-3-O-(2''-O- α -L-鼠李糖基)- β -D-葡萄糖醛酸苷[kaempferol-3-O-(2''-O- α -L-rhamnopyranosyl)- β -D-glucuronopyranoside]。

化合物6 黄色粉末; ESI-MS m/z 623.1 $[M - H]^-$, 625.1 $[M + H]^+$; 1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 12.59, 10.92, 9.82, 9.23 (4H, s, 5, 7, 4', 3'-OH), 7.61 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 7.52 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.83 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d,

$J = 2.0$ Hz, H-6), 5.69 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 5.07 (1H, brs, H-1'''), 0.79 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, 6'''-CH₃); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 177.0 (C-4), 169.9 (C-6''), 164.2 (C-7), 161.2 (C-5), 156.2 (C-9), 156.1 (C-2), 148.5 (C-4'), 145.0 (C-3'), 132.6 (C-3), 121.7 (C-6'), 120.9 (C-1'), 115.9 (C-2'), 115.1 (C-5'), 103.9 (C-10), 100.7 (C-1'''), 98.8 (C-6), 98.6 (C-1''), 93.6 (C-8), 77.1 (C-2''), 76.6 (C-3''), 75.6 (C-5''), 71.8 (C-4''), 71.6 (C-4'''), 70.6 (C-3'''), 70.5 (C-2'''), 68.4 (C-5'''), 17.3 (C-6'''). 经与文献[14-15]比较,鉴定该化合物为槲皮素-3-O-(2''-O- α -L-鼠李糖基)- β -D-葡萄糖醛酸苷[quercetin-3-O-(2''-O- α -L-rhamnopyranosyl)- β -D-glucuronopyranoside]。

化合物7 黄色粉末; ESI-MS m/z 477.2 $[M - H]^-$, 479.2 $[M + H]^+$; 1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 8.06 (1H, br s, H-2'), 7.43 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 6.83 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, br s, H-8), 6.19 (1H, br s, H-6), 5.33 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 177.4 (C-4), 172.7 (C-6''), 164.7 (C-7), 161.0 (C-5), 157.1 (C-2), 156.5 (C-9), 148.5 (C-4'), 144.9 (C-3'), 133.8 (C-3), 121.1 (C-1'), 120.6 (C-6'), 117.3 (C-2'), 115.4 (C-5'), 103.7 (C-10), 102.3 (C-1''), 99.0 (C-6), 93.7 (C-8), 76.5 (C-3''), 74.7 (C-5''), 74.0 (C-2''), 71.8 (C-4'')。经与文献[14, 16]比较,鉴定该化合物为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(quercetin-3-O- β -D-glucuronide)。

[参考文献]

- [1] 贵州省卫生厅. 贵州省中药材质量标准[S]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1988: 65.
- [2] 谢周涛, 何再安, 刘焱文. 红蓼的化学成分及药理研究进展[J]. 时珍国医国药, 2005, 16(10): 1034.
- [3] 张淑贤, 管庆霞. 荭草的化学成分及药理学研究进展[J]. 黑龙江医药, 2008, 21(5): 97.
- [4] 刘志宝, 兰燕宇, 王永林, 等. 注射用复方荭草中荭草不同工艺提取物对大鼠心肌缺血的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2007, 13(8): 21.
- [5] 李勇军, 何迅, 刘丽娜, 等. 荭草化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(6): 444.
- [6] Nassar M I, Gaara A H, El-Ghorab A H, et al. Chemical constituents of clove (*Syzygium aromaticum*, Fam. Myrtaceae) and their antioxidant activity [J]. Rev Latinoamer Quim, 2007, 35(3): 47.

- [7] 斯建勇,陈迪华,常琪,等. 喙果绞股蓝黄酮类化合物的分离及结构测定 [J]. 植物学报,1994,36(3):239.
- [8] 张莉,阿依别克·马力克. 糙叶酸模化学成分研究 [J]. 中草药,2006,37(6):829.
- [9] 黄龙,张如松,王彩芳,等. 白花败酱化学成分研究 [J]. 中药材,2007,30(4):415.
- [10] Matsuda H, Morikawa T, Toguchida I, et al. Structural requirements of flavonoids and related compounds for aldose reductase inhibitory activity [J]. Chem Pharm Bull, 2002, 50(6): 788.
- [11] 梁鸿,赵玉英,崔艳君,等. 北柴胡中黄酮类化合物的分离鉴定 [J]. 北京医科大学学报,2000,32(3):223.
- [12] 程萍,汤华,朴淑娟,等. 多棘海盘车的化学成分 [J]. 第二军医大学学报,2008,29(12):1479.
- [13] Roitman J N, James L F. Chemistry of toxic range plants. Highly oxygenated flavonol methyl ethers from *Gutierrezia microcephala* [J]. Phytochemistry, 1984, 24(4): 835.
- [14] Smolarz HD, Budzianowski J, Bogucka-Kocka A, et al. Flavonoid glucuronides with anti-leukaemic activity from *Polygonum amphibium* L [J]. Phytochemical Analysis, 2008, 19(6): 506.
- [15] Felser C, Schimmer O. Flavonoid glycosides from *Aichemilla speciosa* [J]. Planta Med, 1999, 65(7): 668.
- [16] Lim SS, Jung YJ, Hyun SK, et al. Rat lens aldose reductase inhibitory constituents of *Nelumbo nucifera* stamens [J]. Phytother Res, 2006, 20(10): 825.

Chemical constituents in herb of *Polygonum orientale* II

LI Yongjun, LI Cuibing, HE Xun, LIAO Shanggao, LAN Yanyu, WANG Aimin, WANG Yonglin*
(School of pharmacy, Guiyang Medical college, Guiyang 550004, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of the essential substance from the *Polygonum orientale*. **Method:** Chromatographic techniques were employed for isolation and purification of the constituents and their structures were determined by spectral analysis and chemical evidence. **Result:** Seven compounds were obtained and identified as ombuine-3-*O*- β -D-galactopyranoside (**1**), ombuine-3-*O*-rutinoside (**2**), tryptophan (**3**), quercetin-3-*O*-methyl ether (**4**), kaempferol-3-*O*-(2"-*O*- α -L-rhamnopyranosyl)- β -D-glucuronopyranoside (**5**), quercetin-3-*O*-(2"-*O*- α -L-rhamnopyranosyl)- β -D-glucuronopyranoside (**6**), quercetin-3-*O*- β -D-glucuronide (**7**). **Conclusion:** Compounds **4-7** were isolated from *P. orientale* for the first time and compounds **1-3** were firstly obtained from the genus *Polygonum*. The total ^1H and ^{13}C -NMR data of compound **1** were assigned for first time.

[Key words] Polygonaceae; *Polygonum orientale*; chemical constituents

doi: 10.4268/cjcm20110417

[责任编辑 王亚君]