

Chemical constituents from the rhizoma of *Arundina graminifolia*LIU Mei-feng¹, HAN Yun², XING Dong-ming¹, Wang Wei¹, XU Li-zhen³, DU Li-jun¹, DING Yi¹

(1. laboratory of Pharmacy and Pharmacology, Department of Biological Science and Biotechnology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. Institute of Medicinal Plants, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100094, China)

[Abstract] **Objective:** To isolate and elucidate the chemical constituents from the tuber of *Arundina graminifolia*. **Method:** The compounds were extracted by 95% alcohol and isolated by column chromatography on silica gel, SephadexLH-20 and ODS. The structures were determined by UV, IR, NMR and MS spectral analysis. **Result:** Five compounds were isolated, and their structures were identified as (2*E*)-, 2-propenoic acid, 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-decosyl ester (I), *p*-hydroxybenzyl alcohol (II), triacontanol (III) and *p*-hydroxybenzylethyl ether(IV), 3-hydroxy-5-methoxybibenzyl(V), respectively. **Conclusion:** All compounds were isolated from the genus of *Arundina* for the first time.

[Key words] *Arundina graminifolia*; chemical constituents

[责任编辑 李 禾]

苦玄参的化学成分研究

王力生^{1,2,3}, 马学敏¹, 郭亚健¹, 孙汉董², 邹节明^{3*}

(1. 北京中医药大学 中药学院, 北京 100102; 2. 中国科学院 昆明植物研究所, 云南 昆明 650204; 3. 桂林三金药业股份有限公司, 广西 桂林 541004)

[摘要] 目的: 研究苦玄参的化学成分, 为更好地开发利用苦玄参作基础。方法: 采用色谱技术进行分离, 以波谱等方法确定化合物的结构。结果: 从苦玄参乙醇提取物的较低极性部位中分离鉴定了 6 个化合物, 即 *N*-benzoylphenylalanyl-*L*-phenylalaninol acetate(1), 1-羟基-7-羟甲基蒽酮(2), 9, 16-二巯基-10, 12, 14-三烯-十八碳酸(3), 5, 7, 4'-三羟基黄酮(4), β -谷甾醇(5) 和胡萝卜苷(6)。结论: 化合物 1~6 均为首次从苦玄参中分离得到。化合物 1~3 的¹³C-NMR 数据为首次提供。

[关键词] 苦玄参; 化学成分

[中图分类号] R 284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-5302(2004)02-0149-04

苦玄参为玄参科植物苦玄参 *Picria fel-tarraf* Lour. 的干燥全草, 别名苦草、蛇总管。苦玄参味苦, 性寒, 具有清热解暑、消肿止痛的功能。用于感冒风热, 咽喉肿痛, 疔疮, 胃热腹痛, 痢疾, 跌打损伤, 疔疮, 毒蛇咬伤等^[1]。

苦玄参在广西已得到较好地开发应用, 多个以苦玄参为主要成分的中成药已上市销售^[2]。但迄今为止, 苦玄参中只有三萜类和黄酮类化学成分的研

究报道^[3,4], 且有效成分尚未确定^[5]。为深入了解苦玄参中的化学成分, 以便更好地开发利用, 笔者开展了苦玄参的化学成分研究。

1 仪器与材料

熔点用 XRC-1 型微量熔点仪(四川大学生产)测定, 温度未经校正; 1D 和 2D NMR 谱用 Bruker AM-400 或 DRX-500 核磁共振仪测定; EI-MS, HR EI-MS, FAB-MS 在 VG Auto Spec-3000 或 Finningan MAT 90 质谱仪上测定(甘油作底物); IR 谱用 Bio-Rad FTS-135 型红外光谱仪测定(KBr 压片); UV 光谱数据通过 UV210A 紫外光谱仪测定; 旋光度用 Perkin-Elmer model 241 旋光光谱仪测定。柱色谱用硅胶

[收稿日期] 2003-08-15

[通讯作者] * 邹节明, Tel: (0773)5842588, Fax: (0773)5812547,

E-mail: Sanjin@gl.gx.cninfo.net

(200~300 目)以及薄层色谱用定型硅胶板均为青岛海洋化工厂产品。柱色谱用 MCI gel(75~150 μm)及大孔吸附树脂 Diaion HP-20 均为日本三菱公司产品。流分合并通过薄层色谱进行检测,显色剂为 10% H_2SO_4 乙醇溶液。

苦玄参药材于 2002 年 3 月购自广西壮族自治区梧州市,经桂林三金药业股份有限公司郑耀年高级工程师鉴定。

2 提取与分离

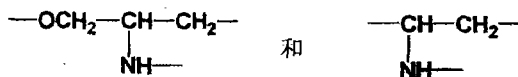
取晾干的苦玄参药材,粉碎成细粉,称取 10 kg,加 60% 乙醇 10 倍量,回流提取 2 次,每次 1 h,滤过,合并滤液,减压浓缩至相对密度为 1.10(60 $^{\circ}\text{C}$)的浸膏,高速离心,离心液过大孔树脂 HP20 柱(9 cm \times 110 cm),加水 50 L 洗至色浅,再以甲醇 20 L 洗脱。收集甲醇洗脱液,减压浓缩,加入硅胶(200~300 目)1 000 g,拌匀,干燥,得含样硅胶样品 1 412 g。将含样硅胶干法上 1 500 g 硅胶柱,以不同比例的 CHCl_3 - CH_3OH 洗脱(19:1 至 1:1),经 TLC 检查,将含相同成分的分流合并,共得到 10 个流分(I~X)。流分 I 过 MCI 柱,以不同浓度的甲醇洗脱,再经硅胶柱反复色谱,分离得到化合物 1(40 mg),2(20 mg),5(20 mg)和 6(15 mg),流分 II 经反复硅胶柱色谱,得到化合物 3(200 mg)和 4(450 mg)。

3 结构鉴定

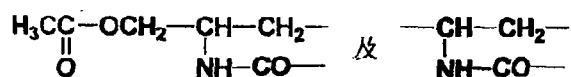
化合物 1 白色无定形粉末。EI-MS m/z 444 $[M]^+$ 。HR EI-MS m/z 444.205 8,确定 1 的分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ (计算值 444.204 9), $\Omega = 15$ 。 ^{13}C -NMR 及 DEPT 谱(125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)显示,1 所含的 27 个碳原子包括 3 个羰基碳(δ 171.9, 170.8, 167.1),3 个季碳(139.1, 138.9, 135.3),15 个处于较低场且对称的次甲基碳(131.8~126.9),2 个处于较高场的次甲基碳(55.8, 50.3),3 个亚甲基碳(65.4, 38.3, 37.8)和 1 个甲基碳(20.7)。

在 ^1H -NMR(500 MHz)及 ^1H - ^1H COSY 谱中, δ 8.23(d, $J = 8.3$ Hz)和 7.89(d, $J = 8.0$ Hz)表示有 2 个质子分别与 2 个氮原子相连,并且各氮原子还与 1 个亚甲基相连,另外还可以观察到 15 个对称的芳香质子(7.86~7.14)信号。1 个次甲基质子(4.83, m)分别与 1 个连氮质子(8.23)和 1 个亚甲基碳上的质子(3.16, 3.08, dd)存在偶合,另 1 个次甲基质子(4.32, m)分别与 1 个连氮质子(7.89)和 2 个亚甲基碳上的

质子(4.56, 3.96, dd, 2H; 2.86, 2.84, dd, 2H 存在偶合)。结合化学位移,可得如下片段:



根据 3 个羰基碳的化学位移,可以初步判断 3 个羰基碳原子分别与 1 个氧原子和 2 个氮原子相连。这一假设在 HMBC 谱中得到证实:1 个羰基碳与 2 个连氮质子相关,1 个羰基碳与 1 个连氮质子相关,剩余的羰基碳不与连氮质子相关,但与甲基相关,由此可得:



在 HMBC 谱中,片段 1 的羰基碳(δ 171.9)与片段 2 的次甲基和亚甲基碳上的质子均有远程相关,由此确定上述 2 个片段的连接位置。剩余 18 个芳碳包括 3 个季碳及 15 个对称的次甲基芳碳,结合不饱和度 $15 - 3 = 12 = 4 \times 3$,判断有 3 个单取代苯存在。综合以上推断,化合物 1 被确定为 asperglaucide (*N*-benzoyl-phenylalanyl-*L*-phenylalaninol acetate),其结构式见图 1。

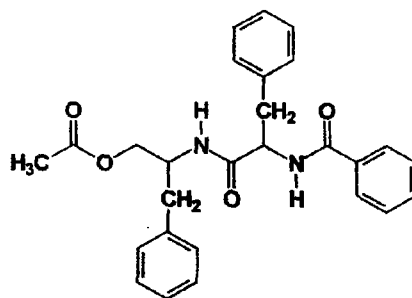


图 1 化合物 1 的结构式

文献[6]通过 ^1H -NMR 实验结合水解方法确定该化合物的结构,本文以 1D 和 2D NMR (^1H - ^1H COSY, HMBC 和 HMQC)对其进行详细论证。

化合物 1 的其他数据: $[\alpha]_D^{25} - 26.3^{\circ}$ (c 0.114, MeOH), UV(MeOH) λ_{max} (log ϵ)331(2.32) nm。

化合物 2 橙黄色晶体, mp 212~213 $^{\circ}\text{C}$ 。该化合物在 5% 氢氧化钠溶液中呈红色,不溶于水和 5% 碳酸钠溶液,与乙酸镁甲醇溶液反应呈橙红色。 ^{13}C -NMR 谱显示有 2 个羰基碳原子(δ 189.2, 182.2), 162.8~116.7 间有 12 个碳原子信号。 ^1H -NMR 谱显

示有 6 个芳香质子 (δ 7.34 ~ 8.57), 1 个活泼质子 (12.91)。提示 2 为蒽醌化合物, 且有 α -酚羟基存在。正离子 FAB-MS m/z 255 $[M+H]^+$, 对应分子式 $C_{15}H_{10}O_4$ 。DEPT 谱显示 δ 63.4 处为 1 个亚甲基碳原子, 说明除蒽醌母核外, 还有 1 个羟甲基。从 HMBC 谱中 C-9 与 1 个质子 (8.57) 远程相关, 而 C-10 与 2 个质子 (8.36, 7.88) 远程相关, 且这 2 个质子均有邻位质子与其发生偶合 ($J = 7.5, 8.0$ Hz)。另外, H-8 与羟甲基碳存在相关。见图 2。综合以上信息, 可确定羟甲基连接在 C-7 上, 即化合物 2 的结构为 1-羟基-7-羟甲基蒽醌。基于 1H - 1H COSY, HMBC 和 HMQC 实验, 化合物 2 的 1H -和 ^{13}C -NMR 数据归属见表 1。

有文献报道从 *Digitalis trojana*^[7] 和 *Morinda parvifolia* (百眼藤)^[8] 这 2 种植物中分离得到过该化合物, 但羟甲基的位置均没有确定, 也没有提供 ^{13}C -NMR 数据, 名称都为: 1-hydroxy-6 (or 7)-hydroxymethylanthraquinone。从给出的熔点分别为 208 ~ 210, 172 $^{\circ}C$ ^[7,8] 来看, 2 篇文献述及的并不是同一化合物。

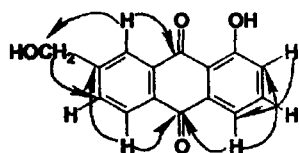


图 2 化合物 2 的关键碳氢远程相关
表 1 化合物 2 的 1H -和 ^{13}C -NMR 数据

No	δ_c	δ_H
1	162.8 s	
2	124.3 d	7.34 dd(1.2, 8.4)
3	137.1 d	7.61 dd(7.5, 8.4)
4	119.4 d	7.88 dd(1.2, 7.5)
5	127.7 d	8.36 d(8.0)
6	132.7 d	7.98 dd(0.96, 8.0)
7	150.9 s	
8	124.6 d	8.57 d(0.96)
9	189.2 s	
10	182.2 s	
11	133.6 s	
12	133.1 s	
13	116.7 s	
14	134.1 s	
CH ₂ OH	63.4 t	5.05 s(CH ₂ OH) 5.20 br s(CH ₂ OH)
OH		12.91 s

注: 碳 (100 MHz) 和氢 (400 MHz) 光谱数据均在氘代吡啶中测定。括号中的数据为偶合常数, 其单位为 Hz

化合物 3 白色无定形粉末。DEPT 谱显示 18 个碳原子, 包括 3 个羰基碳原子 δ 200.3, 200.0 和

176.1, 6 个烯碳原子 (124.6 ~ 140.7, d), 8 个亚甲基碳原子和 1 个甲基碳原子。 1H -NMR 谱显示 6 个共轭烯氢, 并且两两对称 (7.44, 2H; 6.75, 2H; 6.44, 2H); 1 个甲基 (1.08, t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 在 (2.51 处) 有 6 个质子, 推测为 3 个与羰基相连亚甲基; 另外, 在 (1.76 ~ 1.24 还有 10 个质子信号。EI-MS m/z 306 $[M]^+$, 对应的分子式为 $C_{18}H_{26}O_4$ 。在 1H - 1H COSY 谱中, 甲基质子与 (2.51 处的质子出现相关。根据以上信息, 化合物 3 的结构被确定为: 9, 16-二羰基-10, 12, 14-三烯-十八碳酸 (9, 16-dioxo-10, 12, 14-octadecatrienoic acid)^[11], 为一高度不饱和和脂肪酸。其 ^{13}C -NMR (400 MHz, C_5D_5N) 数据根据 1H - 1H COSY, HMBC 和 HMQC 实验结果得以归属: δ 176.1 (C-1, s), 40.9 (C-2, t), 24.4 (C-3, t), 29.5 (C-4, t), 29.4 (C-5, t), 29.4 (C-6, t), 25.6 (C-7, t), 34.9 (C-8, t), 200.3 (C-9 s), 140.7 (C-10, d), 132.9 (C-11, d), 138.7 (C-12, d), 88.7 (C-13, d), 132.6 (C-14, d), 140.5 (C-15, d), 200.1 (C-16, s), 34.1 (C-17, t), 8.3 (C-18, q)。化合物 3 的结构式见图 3。

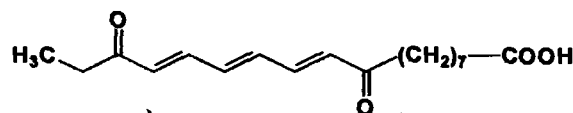


图 3 化合物 3 的结构式

化合物 4 黄色粉末, mp 345 ~ 346 $^{\circ}C$ 。IR (KBr) cm^{-1} : 3 410, 1 650。UV λ_{max}^{MeOH} (log ϵ): 212 nm (4.34), 268 (4.20), 336 (4.27)。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 13.79 (1H, s, OH-5), 7.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2' and H-6'), 7.21 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3' and H-5'), 6.91 (1H, s, H-3), 6.81 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.75 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz, H-6)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 165.9 (C-2, s), 103.9 (C-3, d), 182.8 (C-4, s), 158.5 (C-5, s), 100.0 (C-6, s), 164.6 (C-7, d), 94.9 (C-8, s), 162.7 (C-9, d), 105.0 (C-10, s), 122.3 (C-1', s), 129.0 (C-2', d), 116.9 (C-3', d), 163.2 (C-4', s), 116.9 (C-5', d), 129.0 (C-6', d)。EI-MS 谱中在 m/z 270 处出现分子离子峰, 对应的分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$ 。由此确定该化合物为 5, 7, 4'-三羟基黄酮 (芹菜配基, apigenin)。其 ^{13}C -NMR 数据与文献 [9, 10] 一致。

化合物 5 无色针状结晶 (丙酮), mp 134 ~ 136 $^{\circ}C$ 。EI-MS m/z : 414 $[M]^+$ 。与 β -谷甾醇对照品比较, 二者的 1H -和 ^{13}C -NMR 数值, 以及 TLC 的 R_f 值完

全一致, 化合物 5 为 β -谷甾醇(β -sitosterol, $C_{29}H_{50}O$)。

化合物 6 白色无定形粉末。 1H -NMR(C_5D_5N) δ : 5.07(d, $J = 8.0$, 1'-H)。结合负离子 FAB-MS 和 ^{13}C -DEPT NMR 谱, 确定该化合物为 β -胡萝卜苷(daucosterol)^[12]。

[参考文献]

- [1] 广西壮族自治区卫生厅. 广西中药材标准. 1992. 62.
- [2] 陈勇. 几种含苦玄参的中成药定性定量研究. 中国现代应用药学, 2000, 17(2): 106.
- [3] LIN You-jun, CHEN Zhong-liang. New tetracyclic triperene glycoside from *Picria fel-tarraf* Lour. *J Asian Nat Prod Res*, 1998, 1(1): 21.
- [4] Huang Ying, De Bruyne Tess, Apers Sandra, et al. Flavonoid glucuronides from *Picria fel-tarraf*. *Phytochemistry*, 1999, 52(8): 1701.
- [5] 陈仲良, 赵佩珍. 民间药苦草(夹间宁)的研究概况. 中成药研究, 1986, (6): 33.
- [6] Robert E Cox, Kuldip K Chexal, John S E Holker. The biosynthesis of fungal metabolites. Part VIII identification of *N*-benzoylphenylalanyl-*L*-phenylalaninol acetate, a metabolite of *Aspergillus glaucus*. *J Chem Soc Perkin I*, 1975: 578.
- [7] Sedat Imre, Sezen Sar, Ronald H Thomson. Anthraquinones in digitalis species. *Phytochemistry*, 1976, 15: 317.
- [8] Chang Pong, Lee Kuo-hsiung. Cytotoxic antileukemic anthraquinones from *Morinda parvifolia*. *Phytochemistry*, 1984, 23: 1733.
- [9] 何红平, 刘复初. 秋水仙花的化学成分 II. 非生物碱成分. 天然产物研究与开发, 2000, 12(1): 12.
- [10] Ternai B, Markhan K R. ^{13}C NMR studies of flavonoids. *Tetrahedron*, 1976, 32: 565.
- [11] Herz W, Kulanthaivel P. Diterpenes and sesquiterpene lactones from *Mikania congesta*. *Phytochemistry*, 1985, 24: 1761.
- [12] 张颖君, 杨崇仁. 藏药黑边假龙胆的化学研究. 云南植物研究, 1994, 16(4): 401.

Study on the chemical constituents from *Picria fel-tarraf*

WANG Li-sheng^{1,2,3}, MA Xue-min¹, Guo Ya-jian¹, SUN Han-dong², ZOU Jie-ming³

(1. Institute of Chinese Medica, Beijing University of Traditional Chinese Medicine, Beijing 100102, China;

2. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Science, Kunming 650204, China;

3. Guilin Sanjin Pharmaceutical Company Limited, Guilin 541004, China)

[Abstract] **Objective:** To isolate and identify compounds from *Picria fel-tarraf* in order to utilize it better. **Method:** Constituents from *Picria fel-tarraf* were isolated by several column chromatography and their structures were elucidated on the basis of chemical and spectral analysis. **Result:** Six compounds, *N*-benzoylphenylalanyl-*L*-phenylalaninol acetate (1), 1-hydroxy-7-hydroxymethyl-9,10-anthraquinone (2), 9,16-dioxo-10,12,14-octadeca-trienoic acid (3), 5,7,4'-trihydroxy-flavone (4), β -sitosterol (5), and daucosterol (6) were obtained from the fraction with relatively low polarity of EtOH extract of *Picria fel-tarraf*. **Conclusion:** Compounds 1-6 were isolated from *picria fel-tarraf* Lour for the first time, and the ^{13}C -NMR data of compounds 1-3 are provided firstly in the literature.

[Key words] *Picria fel-tarraf*; chemical constituents

[责任编辑 李 禾]

滨蒿化学成分的研究(II)

林 生, 肖永庆, 张启伟*, 张宁宁

(中国中医研究院 中药研究所, 北京 100700)

[摘要] **目的:** 研究滨蒿花蕾的化学成分。方法: 各种色谱法分离纯化, 波谱法鉴定结构。结果: 从干燥花蕾中分离得到 4 个黄酮类化合物, 鉴定为金丝桃苷(V); 泽兰黄酮(VI); 胡麻素(VII); 5,7,2',4'-四羟基-6,5'-二甲氧基黄酮(VIII)。结论: 化合物 V, VI, VII, VIII 为首次从该植物中获得。

[收稿日期] 2003-10-15

[基金项目] 国家重点科技攻关项目(96-903-02-02)

[通讯作者] * 张启伟, Tel: (010)64014411-2848, Fax: (010)64013996