

鱼腥草的化学成分研究

王利勤^{1,2}, 赵友兴¹, 周露³, 周俊^{1*}

(1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204;

2. 云南师范大学化学化工学院, 云南 昆明 650092; 3. 云南省香料研究开发中心, 云南 昆明 650051)

摘要:目的 研究鱼腥草 *Houttuynia cordata* 的非挥发油成分。方法 利用硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱分离等方法进行分离和纯化, 根据化合物的理化常数和波谱数据鉴定其结构。结果 从鱼腥草的干燥根茎中分离得到 10 个非挥发性成分: 豆甾烷-4-烯-3-酮 (I)、豆甾烷-3, 6-二酮 (II)、*N*-苯乙基-苯酰胺 (III)、2-壬基-5-癸酰基吡啶 (IV)、*N*-甲基-5-甲氧基-吡咯烷-2-酮 (V)、琥珀酸 (VI)、亚油酸甘油酯 (VII)、正丁基- α -D-吡喃果糖苷 (VIII)、sitoindoside I (IX)、胡萝卜苷 (X)。结论 除化合物 IV 外, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 鱼腥草; 三白草科; 非挥发性成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)12-1788-03

Chemical constituents of *Houttuynia cordata*

WANG Li-qin^{1,2}, ZHAO You-xing¹, ZHOU Lu³, ZHOU Jun¹

(1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany,

Chinese Academy of Science, Kunming 650204, China; 2. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering,

Yunnan Normal University, Kunming 650092, China; 3. Yunnan Research and Development

Center of Flavor and Fragrance, Kunming 650051, China)

Key words: *Houttuynia cordata* Thunb.; Saururaceae; non-volatile constituents

鱼腥草 *Houttuynia cordata* Thunb. 为三白草科多年生草本植物, 广泛分布于我国南方各省区, 为传统的药食两用植物, 具有清热解毒、消肿排脓、利尿通淋及止咳化痰等功效, 并对多种细菌有抑制作用^[1,2], 为许多治疗流感药物的主药。对其化学成分已有很多研究, 但主要集中在对其挥发油成分和黄酮成分的研究^[2-4], 对其非挥发油成分的系统研究报道仍较少, 为了进一步研究其化学成分并发现一些活性成分, 笔者从其根茎的有机溶剂提取物中分离得到 10 个化合物: 豆甾烷-4-烯-3-酮^[5] (I)、豆甾烷-3, 6-二酮^[5] (II)、*N*-苯乙基-苯酰胺^[6] (III)、2-壬基-5-癸酰基吡啶^[7] (IV)、*N*-甲基-5-甲氧基-吡咯烷-2-酮^[8] (V)、琥珀酸 (VI)、亚油酸甘油酯 (VII)、正丁基- α -D-吡喃果糖苷^[9] (VIII)、sitoindoside I^[10] (IX)、胡萝卜苷 (X)。除化合物 IV 外, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

质谱由英国 Micromass 产 VG Auto-Spec-3000 质谱仪测定; ¹H-NMR、¹³C-NMR 谱用 Bruker AM-

400 MHz 核磁共振仪测定, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标。柱色谱材料为青岛海洋化工厂生产的 100~200、200~300 目硅胶; 薄层色谱材料为青岛海洋化工厂生产的硅胶 G 和 GF₂₅₄ 型硅胶; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。显色剂为 5% H₂SO₄ 乙醇液, 喷洒后适当加热。生物碱显色剂为自配 Dragendorff 试剂。新鲜鱼腥草样品购自昆明市龙头街, 经周俊研究员鉴定为鱼腥草 *H. cordata* Thunb.。

2 提取和分离

鱼腥草的干燥根茎 3.6 kg, 粉碎后依次用重蒸石油醚、醋酸乙酯、乙醇提取 3 次, 得到重蒸石油醚、醋酸乙酯、乙醇的提取物, 对重蒸石油醚提取物进行 GC-MS 分析; 对醋酸乙酯提取物 (55 g) 反复进行硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱, 共分离得到 10 个化合物: I (11 mg)、II (10 mg)、III (150 mg)、IV (79 mg)、V (26 mg)、VI (116 mg)、VII (51 mg)、VIII (40 mg)、IX (260 mg)、X (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: C₂₉H₄₈O, 白色颗粒状固体, ¹H-NMR

* 收稿日期: 2007-03-12

作者简介: 王利勤 (1973-), 女, 四川省眉山市人, 云南师范大学化学化工学院教师, 博士, 长期从事天然药物化学和有机化学的教学、科研工作。Tel: (0871) 5516062 E-mail: klibwang@sohu.com

* 通讯作者 周俊 Tel: (0871) 5223264 E-mail: jzhou@mail.kib.ac.cn

(CDCl₃, 500 MHz) δ 5.72 (1H, s, H-4), 1.17 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.71 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 200.4 (s, C-3), 172.8 (s, C-5), 123.4 (d, C-4), 55.9 (d, C-17), 55.7 (d, C-14), 53.7 (d, C-9), 45.7 (d, C-24), 42.3 (s, C-13), 39.5 (t, C-12), 38.7 (s, C-10), 36.0 (d, C-20), 35.4 (t, C-1), 35.5 (d, C-8), 33.8 (t, C-22), 33.7 (t, C-6), 32.9 (t, C-7), 29.1 (d, C-25), 28.1 (t, C-16), 26.0 (t, C-23), 24.1 (t, C-15), 22.9 (t, C-28), 20.9 (t, C-11), 19.9 (q, C-26), 19.2 (q, C-27), 18.7 (q, C-21), 17.3 (q, C-19), 11.8 (q, C-18), 11.8 (q, C-29); EIMS m/z : 412[M]⁺ (12), 398(4), 370(5), 327(3), 289(12), 271(12), 229(40), 124(100). ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据参考文献的数据^[5], 化合物 I 鉴定为豆甾烷-4-烯-3-酮。

化合物 II: C₂₉H₄₈O₂, 白色颗粒状固体, ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 38.3 (t, C-1), 39.8 (t, C-2), 210.7 (s, C-3), 37.7 (t, C-4), 57.8 (d, C-5), 212.7 (s, C-6), 46.9 (t, C-7), 38.4 (d, C-8), 53.7 (d, C-9), 41.7 (s, C-10), 23.3 (t, C-11), 38.4 (t, C-12), 41.0 (s, C-13), 56.4 (d, C-14), 25.9 (t, C-15), 28.7 (t, C-16), 56.9 (d, C-17), 12.3 (q, C-18), 24.3 (q, C-19), 36.4 (d, C-20), 18.9 (q, C-21), 36.4 (t, C-22), 28.1 (t, C-23), 46.1 (d, C-24), 29.1 (d, C-25), 20.1 (q, C-26), 19.3 (q, C-27), 21.9 (t, C-28), 12.8 (q, C-29); EIMS m/z : 428[M]⁺ (55), 387(25), 275(100), 163(70). ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据参考文献的数据^[5], 化合物 II 鉴定为豆甾烷-3, 6-二酮。

化合物 III: C₁₅H₁₅NO, 无色片状结晶, ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.71 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-2, 6), 7.43 (1H, t, $J = 8.1$ Hz, H-4), 7.38 (2H, t, $J = 8.1, 8.1$ Hz, H-3, 5), 7.32 (2H, t, $J = 8.1, 8.1$ Hz, H-3, 5), 7.24 ~ 7.21 (3H, m, H-2, 4, 6); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 167.5 (s, C=O), 138.8 (s, C-1), 134.5 (s, C-1), 131.3 (d, C-4), 128.7 (d, C-3, 5), 128.6 (d, C-3, 5), 128.4 (d, C-2, 6), 126.8 (d,), 126.4 (d, C-2, 6), 41.1 (t, C-8), 35.6 (t, C-7); FAB-MS m/z : 226[M + 1]⁺ (5), 111(27), 97(38), 83(100). ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据参考文献的数据^[6], 化合物 III 确定为 *N*-苯乙基-苯酰胺。

化合物 IV: C₂₄H₄₁NO, 无色针晶, ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 0.87 (3H \times 2, brs), 1.26 (12H \times 2, brs), 1.68 (4H, m), 2.85 (2H, t, $J = 7.8, 7.8$ Hz), 2.97 (2H, t, $J = 7.3, 7.3$ Hz), 7.32 (1H, d, $J = 8.1$

Hz, H-3), 8.17 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-4), 9.02 (1H, s, H-6); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 199.3 (s, C=O), 166.8 (s, C-2), 148.7 (d, C-6), 136.0 (d, C-4), 129.9 (s, C-5), 122.8 (d, C-3), 38.6 (t, 2 \times CH₂), 37.9 (t, 2 \times CH₂), 31.6 (t, 2 \times CH₂), 29.4 (t, 2 \times CH₂), 29.2 (t, 2 \times CH₂), 28.9 (t, 2 \times CH₂), 23.9 (t, 2 \times CH₂), 22.4 (t, 2 \times CH₂), 13.7 (q, 2 \times CH₃); EIMS m/z : 359[M]⁺ (17), 316(25), 260(60), 247(100), 135(70). ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据参考文献的数据^[7], 化合物 IV 确定为 2-壬基-5-癸酰基吡啶。

化合物 V: C₅H₉NO₂, 无色针晶, ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 8.48 (brs, NH), 4.84 (d, 5.5 Hz, H-5), 3.26 (3H, s, OCH₃), 2.49 (m, H-3_{pax}), 2.23 (2H, m, H-4_{pax}, H-3_{peq}), 1.99 (t, H-4_{peq}); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 179.9 (s, C=O), 87.1 (d, C-5), 54.4 (d, OCH₃), 28.3 (t, C-3), 27.8 (t, C-4); EIMS: 138[M + Na]⁺ (21), ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据参考文献的数据^[8], 化合物 V 确定为 *N*-甲基-5-甲氧基-吡咯烷-2-酮。

化合物 VI: C₄H₆O₄, 淡黄色针晶, 遇碘蒸气和硫酸均不显色, ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ 3.32 (s, CH₂ \times 2), 5.93 (brs, OH); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ 29.6 (t, CH₂ \times 2), 175.9 (s, C=O)。化合物 VI 确定为琥珀酸。

化合物 VII: C₂₁H₃₈O₄, 黄色油状物, ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 5.35 (m, 2 \times CH=CH); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 174.3 (s, C=O), 130.1, 129.9, 127.9, 127.7 (d, 2 \times CH=CH), 70.2 (d, -CHOH), 65.0, 63.3 (t, 2 \times OCH₂), 34.1 ~ 22.5 (t, 12 \times CH₂), 13.9 (q, CH₃); EIMS m/z : 354[M]⁺ (5), 336(5), 262(100), 239(13), 234(15), 67(68), 178(24), 164(30), 149(35), 135(39), 121(37), 109(34), 95(57), 81(63), 67(67)。化合物 VII 确定为亚油酸-1-甘油酯。

化合物 VIII: 黄色油状物, C₁₀H₂₀O₆, ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据参考文献的数据^[9], 化合物 VIII 确定为正丁基- α -D-吡喃果糖苷。

化合物 IX: C₅₁H₉₀O₇, 粉末状固体 (氯仿-甲醇) ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据参考文献的数据^[10], 化合物 IX 确定为 sitoindoside I。

化合物 X: 胡萝卜苷, C₃₅H₆₀O₆, 白色颗粒状固体 (氯仿-甲醇), FAB-MS m/z : 576[M]⁺, 经与对照品薄层色谱对照 R_f 值一致。

致谢: 中国科学院昆明植物研究所化学与西部

植物资源持续利用国家重点实验室分析测试中心。

References

[1] Wang Z Y, Liu L H. *The Chinese Plant Raw Material Medicines* (中国原料植物药) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2002.

[2] Li R J, Ren L J. Studies on Chemical constituents and pharmacological activities of Saururaceae [J]. *World Phytotherapy* (国外医药: 植物药分册), 1997, 12(5): 206-211.

[3] Zeng H Y, Jiang L J, Zhang Y C. Chemical constituents of volatile from *Houttuynia cordata* Thunb. [J]. *J Plant Resour Environ* (植物资源与环境学报), 2003, 12(3): 50-52.

[4] Liao D S, Wang J M, Zhao J Z. Study on the extracting of flavonoid and application from *Houttuynia cordata* Thunb. [J]. *China Food Add* (中国食品添加剂), 2002, (2): 81-83.

[5] Gaspar E M M, Neves H J C. Steroidal constituents from mature wheat straw [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(2): 523-527.

[6] Al-Rehaily A J, Al-Howiriny T A, Ahmad M S. Alkaloids from *Haplophyllum tuberculatum* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57(4): 597-602.

[7] Jong T T, Jean M Y. Alkaloids from *Houttuynia cordata* [J]. *J Chin Chem Soc*, 1993, 40(3): 301-303.

[8] Phan X T, Shannon P J. Photolytic dehydrochlorination of *N*-chloro-*N*-alkyl amides formation of *N*-(α -methoxyalkyl) amides [J]. *J Org Chem*, 1983, 48(26): 5164-5170.

[9] Zhang C Z, Xu X Z, Li C. Fructosides from *Cynanorium songaricum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(3): 975-976.

[10] Luo X D, Wu S H, Wu D G. Chemical constituents from *Dysoxylum hainanense* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2001, 23(3): 368-372.

马齿苋多糖POP IIIb 的分离纯化及其结构特征

朱丹¹, 牛广财^{2*}

(1. 黑龙江八一农垦大学生命科学技术学院, 黑龙江 大庆 163319; 2. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江 大庆 163319)

摘要: 目的 研究从马齿苋全草中得到的多糖POP IIIb 的组成和结构特征。方法 经热水提取、乙醇沉淀的方法从马齿苋全草中提取粗多糖, 通过Sevage法脱蛋白质后, 再经DEAE-纤维素柱色谱和Sephadex G-200葡聚糖凝胶柱色谱分离纯化得到马齿苋精多糖, 由醋酸纤维薄膜电泳和Sephadex G-200葡聚糖凝胶过滤法检验其均一性。通过薄层色谱(TLC)、气相色谱(GC)、红外光谱(IR)和核磁共振(NMR)等分析手段初步测其结构组成。结果 马齿苋多糖POP IIIb 为均一性组分, 其单糖组成为阿拉伯糖、木糖和半乳糖醛酸, 摩尔比为4.6 : 1.1 : 4.8, POP IIIb 具有典型的多糖吸收峰, 其结构中存在 α 、 β 型糖苷键。结论 马齿苋多糖POP IIIb 属果胶类多糖。

关键词: 马齿苋; 多糖; 结构特征

中图分类号: Q 282. 7; Q 53

文献标识码: A

文章编号: 0253- 2670(2007)12- 1790- 04

Isolation, purification, and structural characterization of polysaccharide POP IIIb from *Portulaca oleracea*

ZHU Dan¹, NIU Guang-cai²

(1. College of Life Science and Technology, Heilongjiang August First Land Reclamation University, Daqing 163319, China; 2. Food College, Heilongjiang August First Land Reclamation University, Daqing 163319, China)

Key words: *Portulaca oleracea* L.; polysaccharide; structural characterization

马齿苋 *Portulaca oleracea* L. 为马齿苋科 1 年生肉质草本植物, 又名蚂蚁菜, 长寿菜, 瓜子菜等。在我国分布广泛, 资源丰富, 是常见的中草药和野生蔬菜, 是我国卫生部划定的药食同源的野生植物之一, 不仅具有丰富的营养价值, 而且还具有抗菌、调血脂、抗氧化、增强免疫力、抗肿瘤等多种药理功能^[1, 2]。其中, 马齿苋多糖对肿瘤的抑制作用非常明

显。据报道, 马齿苋多糖(POP)可增加T 淋巴细胞的数量, 体外抗癌实验表明其对SMMC7721 肝癌细胞的增殖具有抑制作用, 其抗癌效果与剂量呈正相关; 对小鼠S₁₈₀移植性实体瘤的体内抗癌实验表明, POP能显著降低腹水瘤的分裂指数, 明显抑制小鼠S₁₈₀移植性实体瘤的生长, 50 mg/kg 治疗组的抑瘤率为52.72%^[3]。王晓波等^[4]的研究表明, 马齿苋多糖

* 收稿日期: 2007-03-11

基金项目: 黑龙江八一农垦大学科研基金资助项目(校启S2005-57)

作者简介: 朱丹(1972-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事植物生物学方面的教学和研究工作。

* 通讯作者 牛广财 E-mail: guangcainiu@yahoo.com.cn

