

# 珠芽蓼全草化学成分研究

张彩霞, 李玉林, 胡凤祖\*

(中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

**摘要:** 本文探讨了珠芽蓼全草的化学成分。我们利用硅胶柱多次层析分离和 Sephadex LH-20 纯化等方法分离得到 5 个化合物, 经 NMR, IR, HR-ES/MS 等技术及理化性质鉴定结构, 5 个化合物分别为  $\beta$ -谷甾醇 (1)、胡萝卜苷 (daucosterol, 2)、槲皮素 (quercetin, 3)、*6-O*-没食子酰熊果苷 (*6-O*-galloylarbutin, 4)、蔗糖 (sucrose, 5)。其中化合物 3、4 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 珠芽蓼全草; 化学成分

**中图分类号:** Q946.91

## Studies on the Chemical Constituents from Herba *Polygonum viviparum* L.

ZHANG Cai-xia, LI Yu-lin, HU Feng-zu\*

(Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

**Abstract:** We had investigate the chemical constituents from herba *Polygonum viviparum* L.. Five compounds were isolated by column chromatography and purified by Sephadex LH-20. Their structures were elucidated by NMR, IR, HR-ES/MS, physical and chemical evidences. They were identified as  $\beta$ -sitosterol (1), daucosterol (2), quercetin (3), *6-O*-galloylarbutin (4) and sucrose (5). Compounds 3, 4 were obtained from this plant for the first time.

**Key words:** herba *Polygonum viviparum* L.; chemical constituents

珠芽蓼 (*Polygonum viviparum* L.) 是蓼科蓼属多年生草本植物, 广泛分布于青海省各州县, 资源量大。根状茎入药, 俗称“高原拳参”, 有活血化瘀之功效。为研究其中的活性成分, 我们对其全草的化学成分进行了研究, 得到 5 个化合物, 经理化常数测定和光谱分析鉴定为:  $\beta$ -谷甾醇、胡萝卜苷、槲皮素、*6-O*-没食子酰熊果苷、蔗糖。珠芽蓼全草化学成分为首次报道, 槲皮素、*6-O*-没食子酰熊果苷、蔗糖为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器及材料

红外光谱用 Nicolet NEXUS 670 FT-IR 光谱仪测定; 核磁共振用 Varian Mercury 400BB 型超导核磁共振仪测定; 质谱用 Bruker Apex II 高分辨质谱仪测定。柱层析硅胶 (100~200 目, 200~300 目) 为青岛

海洋化工厂生产, Sephadex LH-20 为瑞典 pharmacia 公司生产。所用试剂均为分析纯。

珠芽蓼全草采自青海大通县, 阴干。

## 2 提取分离

干燥全草 2.5 kg, 用 75% 的工业乙醇常温下浸泡 7 d, 将提取液减压浓缩, 浸提 4 次得黑色流浸膏 1450 g。将该浸膏混悬于水中 (液膏比 2:1), 依次用石油醚 (60~90)、氯仿、正丁醇萃取, 回收溶剂得石油醚萃取物 43 g、氯仿萃取物 27 g、正丁醇萃取物 92 g。石油醚萃取物进行硅胶柱 (100~200 目) 层析 (石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱), 得化合物 1 (197 mg); 氯仿萃取物经硅胶柱 (100~200 目) 层析 (氯仿-甲醇梯度洗脱), 得化合物 2 (85 mg); 正丁醇萃取物经多次硅胶柱 (100~200 目, 200~300 目) 层析 (氯仿-甲醇梯度洗脱), Sephadex LH20 纯化 (甲醇洗脱), 得化合物 3 (40 mg)、化合物 4 (46 mg)、化合物 5 (34 mg)。

## 3 鉴定

收稿日期: 2004-02-23

接受日期: 2004-03-10

基金项目: 青海省科学技术厅基金项目 (2001-X-312)

\*通讯作者 Tel: 86-971-6132750 E-mail: hufz@mail.nwipb.ac.cn

化合物 1 无色片层状晶体,喷硫酸乙醇溶液显红色。与 -谷甾醇标准品做 TLC 对照,  $R_f$  值相同,故该化合物确定为 -谷甾醇。

化合物 2 白色粉末,喷硫酸乙醇溶液显紫色,与胡萝卜苷标准品进行 TLC 对照,在多种溶剂系统中  $R_f$  值一致。因此,该化合物被确定为胡萝卜苷。

化合物 3 黄色粉末,TLC 展开后紫外灯(365 nm)下呈黄色荧光,盐酸镁粉反应阳性。 $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz), :7.67(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 7.54(1H, dd,  $J = 8.8, 2.0$  Hz, H-6), 6.88(1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-5), 6.41(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.19(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6)。 $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz), :175.8(C-4), 163.8(C-7), 160.7(C-9), 156.1(C-5), 147.7(C-4), 145.0(C-3), 135.7(C-3), 122.0(C-1), 120.0(C-6), 115.6(C-5), 115.0(C-2), 103.0(C-10), 98.1(C-6), 93.3(C-8)。与文献<sup>[5]</sup>报道的槲皮素的碳谱和氢谱数据一致。与槲皮素标准品进行 TLC 对照,在多种溶剂系统中  $R_f$  值一致。故确定为槲皮素。

化合物 4 无色针晶,TLC 展开后紫外灯(245 nm)下呈黄色荧光。IR (KBr)  $\text{max}$ : 3329, 1691, 1622, 1548, 1511  $\text{cm}^{-1}$ 。HR-ESI-MS 显示伪分子离子峰为 442.1325(M +  $\text{NH}_4$ ), 确定分子式为  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$  (计算值: 442.1344 (M +  $\text{NH}_4$ ))。 $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz), :6.98(2H, s, galloyl), 6.84(2H, d,  $J = 9$  Hz, H-2, 6), 6.60(2H, d,  $J = 9$  Hz, H-3, 5), 4.68(1H, d,  $J = 7$  Hz, H-1), 4.43, 4.22(2H, m, H-6), 3.40 ~ 3.63(m)。 $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz), :166.41(CO), 152.93(C-4), 150.95(C-1), 146.24(C-3, 5), 139.18(C-4), 120.08(C-1), 118.24(C-3, 5),

116.26(C-2, 6), 109.33(C-2, 6), 102.43(C-1), 77.03(C-3), 74.40(C-2), 73.96(C-5), 70.55(C-4), 64.20(C-6)。与文献<sup>[6]</sup>报道的没食子酰熊果苷碳谱和氢谱数据基本一致,故确定该化合物为没食子酰熊果苷。

化合物 5 无色方晶,易溶于水,有甜味。与蔗糖标准品做 TLC 对照,  $R_f$  值相同;薄层酸水解<sup>[3]</sup>,检出葡萄糖和果糖。确定为蔗糖。

#### 参考文献

- 1 Gong ZF(巩忠福), Yang GL(杨国林), Yan ZT(严作廷), et al. Survey of chemical constituents and bioactivity of *Polygonum* L. plants. *Chinese Traditional and Herbal Drugs* (中草药), 2002, 33(1): 82-84
- 2 Yang XQ(杨雪琼), Zou YM(邹永明), Ye JR(叶静茹), et al. Chemical studies on the plants of *Polygonum*. *Yunnan Chemical Technology* (云南化工), 2003, 30(1): 31-32
- 3 Zhao PP(赵萍萍), Li BM(李宝明), et al. Studies on the method of determination of combined sugar in glycosides. *Acta Pharmaceutica Sinica* (药学学报), 1987, 22(1): 70-74
- 4 Yang XD(杨学东), Xu LZ(徐丽珍), et al. Studies on chemical constituents of root of *Polygala tenuifolia* (Yuanzhi) (II). *Chinese Traditional and Herbal Drugs* (中草药), 2002, 33(10): 872-874
- 5 Li YM(李永梅), Wang TZ(王天志), Wang ZX(王志霄). Studies on chemical constituents in dried buds of *Lonicera similes* Hemsl.. *China Journal of Chinese Materia Medica* (中国中药杂志), 2001, 26(1): 45-47
- 6 Chen XM, Takashi Yoshida, et al. Galloylarbutin and other polyphenols from *Bergenia purpurascens*. *Phytochemistry*, 1987, 26(2): 515-517