

Chemical constituents from *Elsholtzia blanda*CHEN Hai-yong<sup>1</sup>, ZHOU Chang-xin<sup>1</sup>, LOU Yi-jia<sup>1</sup>, DUAN Zhi-hong<sup>2</sup>, ZHAO Yu<sup>1</sup>

(1. College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310031, China;

2. Kunming Jindian Pharmaceutical Co., Ltd., Kunming 650217, China)

**[Abstract]** **Objective:** To investigate the constituents of *Elsholtzia blanda*. **Method:** The chemical components were isolated by polyamide and silica gel column chromatography. Their structures were identified with extensive spectral (EI-MS, ESI-MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, DEPT, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY, HMBC, HMQC) and chemical methods. **Result:** Five compounds were isolated and identified as luteolin (I), luteolin-5-*O*-β-*D*-glucopyranoside (II), luteolin-7-*O*-β-*D*-glucopyranoside (III), 5-hydroxy-7, 8-dimethoxyflavone (IV) and 5-hydroxy-6, 7-dimethoxyflavone (V). **Conclusion:** Compounds III, IV, V were isolated from *E. blanda* for the first time and I was firstly separated from the genus *Elsholtzia*.

**[Key words]** *Elsholtzia blanda*; spectral analysis; flavone

[责任编辑 李 禾]

## 金荞麦中的酚酸类成分

邵 萌<sup>1</sup>, 杨跃辉<sup>2</sup>, 高慧媛<sup>1</sup>, 吴 斌<sup>1</sup>, 王立波<sup>1</sup>, 吴立军<sup>1\*</sup>

(1. 沈阳药科大学 中药学院, 辽宁 沈阳 110016;

2. 中国医科大学 附属第二医院, 辽宁 沈阳 110004)

**[摘要]** **目的:** 研究中药金荞麦中的化学成分。 **方法:** 采用多种色谱方法分离化学成分, 依据理化性质、波谱数据分析进行结构鉴定。 **结果:** 从金荞麦中分离鉴定了4个酚酸类成分, 分别为反式对羟基桂皮酸甲酯(trans-*p*-hydroxy cinnamic methyl ester, I), 3,4-二羟基苯甲酰胺(3,4-dihydroxy benzamide, II), 原儿茶酸(protocatechuic acid, III), 原儿茶酸甲酯(protocatechuic acid methyl ester, IV)。 **结论:** 其中化合物I, II, IV为首次从荞麦属植物中分离得到。

**[关键词]** 金荞麦; 酚酸类成分; 结构鉴定

**[中图分类号]** R 284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-5302(2005)20-1591-03

金荞麦 *Fagopyrum cymosum* (Trev.) Meisn. 是蓼科荞麦属植物, 又名赤地利、金锁银开、天荞麦、荞麦三七等<sup>[1]</sup>。药用其根茎, 主要用于治疗肺脓疡, 是民间常用中草药。金荞麦主要分布于中国中部、东部和西南, 印度、越南等地也有分布。其性平、微凉、味苦、酸涩, 具有清肺排痰、活血散瘀、健脾利湿之功效, 主治肺脓疡、咽喉肿痛、瘰疬、菌痢、痛经等。近年来, 国内外学者对金荞麦中的主要有效成分如缩合性单宁物质的混合物研究较多, 并取得了一定的

研究成果<sup>[2]</sup>。为进一步阐明金荞麦药理活性的物质基础, 为其开发提供科学依据, 作者对金荞麦进行了系统的化学成分研究。研究结果分离并鉴定了4个酚酸类成分, 分别为反式对羟基桂皮酸甲酯(trans-*p*-hydroxy cinnamic methyl ester, I), 3,4-二羟基苯甲酰胺(3,4-dihydroxy benzamide, II), 原儿茶酸(protocatechuic acid, III), 原儿茶酸甲酯(protocatechuic acid methyl ester, IV)。其中化合物I, II, IV为首次从荞麦属植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Yanaco MP - S<sub>3</sub> 型显微熔点测定仪(温度未校正); Bruker ARX - 300 型核磁共振波谱仪(瑞士); 紫

[收稿日期] 2004-08-05

[通讯作者] \* 吴立军, Tel: (024)23843711-3330, E-mail: wulijun-

111@hotmail.com

外灯(上海顾村电光仪器厂)。柱色谱用硅胶(200~300目),薄层色谱及制备性薄层色谱用硅胶(10~40 $\mu\text{m}$ )均为青岛海洋化工有限公司生产;常规试剂均为分析纯(沈阳试剂厂);氘代试剂为中国科学院武汉波谱公司生产。金荞麦原药材由广西中药研究所提供。

## 2 提取分离

将粉碎的金荞麦干燥根茎10 kg用5倍量95%的乙醇室温浸泡,回流提取3次,减压回收乙醇得浸膏465 g,浸膏用蒸馏水分散后依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取,分别浓缩后得3个组分。其中醋酸乙酯层浸膏86 g,采用硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇系统进行梯度洗脱得各流分。试验中选择不同的溶剂系统,运用反复硅胶柱色谱、制备性薄层色谱、Sephadex LH-20、溶剂法重结晶等多种分离纯化方法,从金荞麦醋酸乙酯部分共分离得到4个酚酸类成分,化合物I(16 mg),II(11 mg),III(23 mg),IV(13 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物I 无色针状结晶(氯仿),mp 139~141 $^{\circ}\text{C}$ 。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.44(2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2, 6), 6.87(2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3, 5), 7.66(1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-7), 6.32(1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-8), 3.82(3H, s, 10-OCH<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C-NMR}$  数据归属见表1。该化合物的理化性质与核磁共振数据与文献[3]报道的反式对羟基桂皮酸甲酯对照相一致,故鉴定化合物I为反式对羟基桂皮酸甲酯(*trans-p*-hydroxy cinnamic methyl ester)。

化合物II 无色针状结晶(甲醇),mp > 300 $^{\circ}\text{C}$ 。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 9.26(2H, br s, 3-OH, 4-OH), 7.63(1H, br s, N-H), 7.00(1H, br s, N-H), 7.27(1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-2), 7.19(1H, dd,  $J = 1.5, 8.1$  Hz, H-6), 6.71(1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5)。  $^{13}\text{C-NMR}$  数据归属见表1。上述理化性质和波谱数据与文献[4]报道的3,4-二羟基苯甲酰胺相一致,故鉴定化合物II为3,4-二羟基苯甲酰胺(3,4-dihydroxy benzamide)。

化合物III 白色针晶(甲醇),mp 202~205 $^{\circ}\text{C}$ 。

三氯化铁-铁氰化钾反应,溴钾酚绿反应均为阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 7.34(1H, d,  $J = 2.0$  Hz), 7.29(1H, dd,  $J = 2.0, 8.2$  Hz), 6.78(1H, d,  $J = 8.2$  Hz)。  $^{13}\text{C-NMR}$  数据归属见表1。上述理化性质、核磁共振数据与文献[5]报道的原儿茶酸对照相一致,故鉴定化合物III为原儿茶酸(protocatechuic acid)。

化合物IV 无色片状结晶(甲醇),mp 183~185 $^{\circ}\text{C}$ 。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 9.58(2H, br s, 3,4-OH), 7.36(1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-2), 7.32(1H, dd,  $J = 2.1, 8.2$  Hz, H-6), 6.81(1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5), 3.77(3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C-NMR}$  数据归属见表1。上述理化性质、核磁共振数据与文献[6]报道的原儿茶酸甲酯对照相一致,故化合物IV鉴定为原儿茶酸甲酯(protocatechuic acid methyl ester)。

表1 化合物I, II, III, IV  
的 $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )数据

No.	I	II	III	IV
1	127.2	125.6	121.9	120.6
2	130.0	114.8	116.7	116.3
3	115.9	144.8	145.0	145.1
4	157.9	148.4	150.1	150.4
5	115.9	115.5	115.2	115.3
6	130.0	119.4	121.8	121.8
$\alpha$	115.2			
$\beta$	144.7			
C=O	160.1	168.0	167.5	166.2
-OCH <sub>3</sub>	51.7			51.6

注:除I以 $\text{CDCl}_3$ 为溶剂测定外,其他的测定溶剂均为 $\text{DMSO-}d_6$

## [参考文献]

- [1] 中国医学科学院药物研究所. 中草药现代研究. 第二卷. 北京:北京医科大学中国协和医科大学联合出版社, 1996. 280.
- [2] 刘永 瀛, 房其年, 张秀琴. 金荞麦的有效成分研究. 药学学报, 1983, 7: 545.
- [3] Kobayashi H, Karasawa H, Miyase T, et al. Studies on the constituents of *Cistanche herba*. IV. Isolation and structures of two new phenylpropanoid glycosides, cistanosides C and D. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32: 3880.
- [4] A Kergomaro, M F Renard. Action of two stereotomycetes on aromatic substrates. *Agric Biol Chem*, 1986, 50(11): 2913.
- [5] Saddler Standard Carbon- $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum. 5219C.
- [6] 漆淑华, 吴大刚, 马云保, 等. 毛叶楠臭春的化学成分. 中草药, 2003, 34(7): 590.

Phenolic acid derivatives from the rhizome of *Fagopyrum cymosum*SHAO Meng<sup>1</sup>, YANG Yue-hui<sup>2</sup>, GAO Hui-yuan<sup>1</sup>, WU Bin<sup>1</sup>, WANG Li-bo<sup>1</sup>, WU Li-jun<sup>1</sup>(1. School of Traditional Chinese Medicines, Shengyang Pharmaceutical University, Shengyang 110016, China;  
2. Department of Pharmacy, The Second Affiliated Hospital of China Medical University, Shenyang 110004, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Fagopyrum cymosum*. **Method:** The chemical constituents were isolated by various chromatographic methods and their structures were elucidated by the analysis of spectral data and physicochemical properties. **Result:** Four phenolic acid derivatives were isolated from *F. cymosum*. The chemical structures were elucidated as *trans-p*-hydroxy cinnamic methyl ester (I), 3, 4-dihydroxy benzamide (II), protocatechuic acid (III), protocatechuic acid methyl ester (IV). **Conclusion:** Compounds I, II, IV were obtained from the genus *Fagopyrum* for the first time.

[Key words] *Fagopyrum cymosum*; phenolic acid derivatives; structure determination

[责任编辑 李 禾]

## 滇姜花中姜花酮的含量测定

严启新<sup>1,2\*</sup>, 叶晓雯<sup>3</sup>, 赵庆<sup>3</sup>, 赵金华<sup>2</sup>, 林永成<sup>1</sup>(1. 中山大学化学与化工学院, 广东 广州 510000;  
2. 深圳海王药业公司, 广东 深圳 518054; 3. 云南中医学院, 云南 昆明 650200)

[摘要] 目的:建立滇姜花 *Hedychium yunnanense* 的二萜类成分姜花酮(hedychenone)的含量分析方法。方法: C<sub>18</sub>柱,流动相乙腈-水(9:1),柱温 25 ℃,流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>,检测波长 235 nm。结果:hedychenone 的线性范围 5.92 ~ 29.6 μg·mL<sup>-1</sup>(*r* = 0.999 9)。平均加样回收率为 98.9%。精密度 RSD < 2%(*n* = 5)。结论:本方法简单、有效、可行,可用于滇姜花的质量评价。

[关键词] 滇姜花;姜花酮;HPLC

[中图分类号] R 284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1001-5302(2005)20-1593-03

滇姜花 *Hedychium yunnanense* Gagnep. 为姜科姜花属植物,民间药用以根为主,本品辛、温,具有祛风除湿,舒筋活络,调经止痛。用于风湿痹痛,慢性腰腿痛,跌打损伤,月经不调,虚寒不孕等症。主要分布于云南省<sup>[1]</sup>。目前对该民族药的质量研究仅停留于性状研究。对其成分的质量控制尚为空白。为正确评价该药,作者首次建立了主成分 hedychenone 的分析方法,并测定了该药材的含量,为该药材的进一步开发提供了依据。

## 1 仪器和材料

[收稿日期] 2005-02-10

[通讯作者] \* 严启新, Tel: (0755)26062565, E-mail: yanqixin@

eyou.com

对照品为自提,经检测纯度达到 99% 以上(归一法),实验用水为纯净水(杭州娃哈哈集团),乙腈为色谱纯(Fisher 公司)。

所有药材样品均采自昆明市西山区和官渡区,由昆明植物研究所童绍全研究员鉴定为滇姜花 *H. yunnanense*。

高效液相色谱仪 HP1100 系列(美国惠普公司),包括二元泵 GB12A, Rheodyne 7725i 手动进样器,二极管阵列检测器(DAD),UPPER 色谱化学工作站,25 μL 微量进样器;HS3120 型超声波提取器(淮阴汉邦科技有限公司),1/10 万电子天平(上海天平仪器厂)。

## 2 方法和结果