

竹叶兰化学成分的研究

朱 慧^{1, 2}, 宋启示^{1*}

¹中国科学院西双版纳热带植物园, 昆明 650223; ²中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要:从竹叶兰 (*Arundina graminifolia*) 90% 乙醇提取物中利用 MCI 硅胶、大孔树脂通过柱色谱技术分离得到 8 个化合物, 经波谱分析鉴定为 4-(4-羟基苄基)-3, 4, 5-三甲氧基环己-2, 5-二烯酮 (1)、apigenin 6, 8-di-C- β -glucopyranoside (vicenin-2, 2)、7-羟基-2, 4-二甲氧基-9, 10-二氢菲 (orchinol, 3)、7-羟基-2-甲氧基菲-1, 4-二酮 (densiflorol B, 4)、1-(4-羟基-3, 5-二甲氧基苯基)丙烷-1-酮 (5)、正二十四饱和脂肪酸甘油酯-1 (6)、 β -谷甾醇 (7)、胡萝卜苷 (8), 化合物 1 为新化合物, 化合物 2, 5 和 6 为首次从该植物中得到。

关键词: 竹叶兰; 环己-2, 5-二烯酮; 菲

中图分类号: R284.2; Q946.91

文献标识码: A

Chemical Components of *Arundina graminifolia*

ZHU Hui^{1, 2}, SONG Qisheng^{1*}

¹Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223, China

²Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract Eight compounds were isolated from the 90% ethanol extract of the whole plants of *Arundina graminifolia* by MCI macroporous resin and silica gel column chromatography. On the basis of spectral data, they were identified as 4-(4-hydroxybenzyl)-3, 4, 5-trimethoxycyclohexa-2, 5-dienone (1), apigenin 6, 8-di-C- β -glucopyranoside (vicenin-2, 2), 7-hydroxy-2, 4-dimethoxy-9, 10-dihydrophenanthrene (orchinol, 3), 7-hydroxy-2-methoxyphenanthrene-1, 4-dione (densiflorol B, 4), 1-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl) propan-1-one (5), tetracosanoic acid glyceride-1 (6), β -sterol (7) and daucosterol (8). Compound 1 was a new one. Compounds 2, 5 and 6 were isolated from this plant for the first time.

Key words *Arundina graminifolia*; cyclohexa-2, 5-dienone; phenanthrene

竹叶兰 (*Arundina graminifolia* (D. Don) Hochr.) 为兰科竹叶兰属植物, 别名长杆兰、竹兰、禾叶竹叶兰等, 具有清热解毒, 祛风利湿, 散瘀止痛的作用, 主治黄疸, 热淋, 水肿, 风湿痹痛, 疮痈肿毒, 跌打损伤等^[1]。目前, 国内外对竹叶兰的化学成分研究较少^[2-6], 本实验利用 MCI 硅胶、大孔树脂等柱色谱技术对其化学成分进行系统的研究, 从中分离得到 8 个化合物, 分别为 4-(4-羟基苄基)-3, 4, 5-三甲氧基环己-2, 5-二烯酮 (1)、vicenin-2 (apigenin 6, 8-di-C- β -glucopyranoside, 2)、7-羟基-2, 4-二甲氧基-9, 10-二氢菲 (3)、7-羟基-2-甲氧基菲-1, 4-二酮 (densiflorol B, 4)、1-(4-羟基-3, 5-二甲氧基苯基)丙烷-1-酮 (5)、正二十四饱和脂肪酸甘油酯-1 (6)、 β -谷甾醇 (7)、胡萝

卜苷 (8)。化合物 1 为新化合物。化合物 2, 5 和 6 为首次从该植物中得到。

1 仪器和材料

XTRC-1 显微熔点仪 (温度未校正); Tensor 27 红外光谱仪 (KBr 压片); Shimadzu UV-2401 PC 紫外分光光度计。EIMS 用 Finnigan Trace DSQ 四极杆质谱仪测定, VG AutoSpec 3000 型有机磁质谱仪; Bruker AM-400, DRX-500 核磁共振仪, TMS 为内标。柱层析硅胶 80~100 目和 200~300 目、薄层层析硅胶板 50 mm × 100 mm (青岛海洋化工厂)。DM-130 大孔树脂 (山东鲁抗医药股份有限公司); RP-18 反相柱色谱填料, MCI 薄层层析显色方法为 10% 硫酸乙醇溶液处理后烘烤显色。

竹叶兰样品于 2004 年 12 月采自云南省勐腊县, 由中国科学院西双版纳热带植物园分类专家陶国达先生鉴定为竹叶兰 (*Arundina graminifolia*), 标本 (编号

收稿日期: 2007-05-17 接受日期: 2007-06-08

* 通讯作者 Tel 86-871-5160902; E-mail songq@xtbg.ac.cn

050760)存放于西双版纳热带植物园标本馆。

2 提取与分离

竹叶兰样品(干燥全株) 15 kg 粉碎后用 90% 乙醇热提 3 次, 合并滤液减压浓缩得总浸膏 3 kg 浸膏加入适量水和甲醇分散, 依次用石油醚、氯仿、萃取至色浅, 各萃取液减压浓缩得到石油醚部分、氯仿部分、正丁醇部分和水残留物。石油醚萃取物 131 g 进行硅胶柱层析, 用石油醚-丙酮(20: 1, 10: 1, 9: 1, 8: 2, 7: 3, 6: 4, 5: 5, 4: 6, 3: 7, 2: 8, 0: 1)梯度洗脱, 得到化合物 8(0.264 g)(石油醚/丙酮 2: 8)。氯仿萃取物 628 g 进行硅胶柱层析, 用石油醚-丙酮(19: 1, 9: 1, 8: 2, 7: 3, 6: 4, 5: 5, 4: 6, 3: 7, 2: 8, 1: 9, 0: 1)梯度洗脱, 先后得到化合物 7(11 mg)(石油醚/丙酮 19: 1~9: 1)、化合物 6(49 mg)(石油醚/丙酮 8: 2)及化合物 4(50 mg)(石油醚/丙酮 7: 3); 合并相同流份, 进行硅胶柱层析, 以石油醚-丙酮(8: 2~1: 1)洗脱后再以石油醚-丙酮(15: 1~9: 1)洗脱, 得到化合物 3(0.809 g)。正丁醇萃取物 1180 g 上大孔树脂柱, 用 H_2O 、80% MeOH 和丙酮洗脱。80% MeOH 部位浓缩物经硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇(20: 1~0: 1)梯度洗脱, 合并相同流份。各组分通过硅胶柱层析以石油醚-丙酮(100: 1~1: 9)梯度洗脱分别得到化合物 5(9 mg)和化合物 1(10 mg), 通过 MCI 凝胶过滤, 以 H_2O 、10% MeOH、20% MeOH、30% MeOH、40% MeOH、50% MeOH、80% MeOH 和丙酮洗脱得到化合物 2(24 mg)(30% MeOH)。

3 结构鉴定

化合物 1 的 HR-ESMS 显示准分子离子峰 m/z 313.1045 $[M+Na]^+$ (calcd for $C_{16}H_{18}O_5Na$ 313.1051), 得出分子式为 $C_{16}H_{18}O_5$, 不饱和度 8。R 峰 3431 (br), 1656 cm^{-1} 提示存在 -OH 和 C=O 基团。HSQC 示 1H NMR 信号 δ 7.87(H, s) 未和碳相关, 应属于羟基氢信号。由碳谱上的 ^{13}C NMR 信号 δ 186.3(s) 也可证实羰基的存在。氢谱上不饱和区可见相互耦合的 1H NMR 信号 δ 6.77 和 6.66(各 2H, d $J=8.3\text{ Hz}$), 推测该化合物含对位取代苯环结构。由 HSQC 可知和其对应的 ^{13}C NMR 信号 δ 130.1、114.7, HMBC 示与其相关的另两个 ^{13}C NMR 信号 δ 155.6 和 124.6 此二碳应属于苯环上对位的两个碳, 前者应与极性基团相连, 由 HMBC 证实。此外, 氢谱上位于不饱和区的 1H NMR 信号 δ 5.44(2H, s) 对应碳谱

上的 ^{13}C NMR 信号 δ 104.5(d), 推测分别属于两个双键上的 -CH, 且相互对称; 因为是单峰, 其双键另一侧碳应为季碳。HMBC 示其与季碳信号 δ 168.1(s) 相关, 故推测 δ 168.1 可能属于两个对称的季碳, 分别与 δ 104.5 相连, 即 $(-C=CH) \times 2$ 因二者的化学位移相差很大, 考虑前者与极性基团相连。 1H NMR 信号 δ 3.84(6H, s) 对应碳谱上的 ^{13}C NMR 信号 δ 55.5(q), 说明有两个对称的甲基, 且与氧相连。HMBC 示 H δ 3.84 也与 δ 168.1 相关, 结合之前的推测, 说明两个 δ 168.1 分别与两个甲氧基相连, 即存在对称结构 $(CH_3O-C=CH) \times 2$ 。由 HMBC 所见, δ 5.44 又与 δ 186.3(s) 和 δ 80.0(s) 相关, 从上述对称结构来看, 推定此二碳分别位于上述两个双键的两端共同成环(由不饱和度可证实), 即成环己-2,5-二烯酮结构。此外, 1H NMR 信号 δ 3.15(3H, s) 对应碳谱上的 ^{13}C NMR 信号 δ 52.1(q), 提示另一个甲氧基的存在。HMBC 显示其氢信号与 δ 80.0 相关, 故此甲氧基与 δ 80.0 相连。 1H NMR 信号 δ 3.22(2H, s) 对应碳谱上的 ^{13}C NMR 信号 δ 41.6(t), 为亚甲基上的两个氢信号。HMBC 显示其与 δ 80.0, 168.1 和 124.6 均相关, 故推测与其相应的 δ 41.6 分别与 δ 80.0, 124.6 相连, δ 168.1 与 δ 80.0 相邻。基于以上推论, 确定化合物 1 结构为 4-(4-羟苄基)-3,4,5-三甲氧基环己-2,5-二烯酮(图 1), 相关数据及化学位移归属由下文列出。

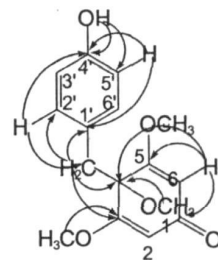


图 1 化合物 1 的 HMBC

Fig. 1 HMBC of compound 1

4-(4-羟苄基)-3,4,5-三甲氧基环己-2,5-二烯酮(1) 无色晶体(氯仿/甲醇), mp. 208~212 $^{\circ}C$ 。[α] $_D^{24} + 10.67^{\circ}$ (c 0.125 MeOH)。EIMS m/z (rel int.): 106(59), 111(24), 126(26), 141(49), 169(100), 184(85), 290(3)。R $^{\text{Br}}_{\text{max}}\text{ cm}^{-1}$: 3431 (br), 1656, 1590, 1515, 1455。UV (MeOH) λ_{max} nm: 203, 225, 242, 283。 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.87(H, s, -OH), 6.77(2H, d $J=8.3\text{ Hz}$, H-2', 6'),

6.66(2H, d, $J = 8.3 \text{ Hz}$ H-3', 5'), 5.44(2H, s, H-2), 3.84(6H, s, $-\text{OCH}_3 \times 2$), 3.22(2H, s, $-\text{CH}_2$), 3.15(3H, s, $-\text{OCH}_3$)。 ^{13}C NMR (125 MHz CD_3COCD_3) δ 186.3(C-1), 168.1(C-3, 5), 155.6(C-4'), 130.1(C-2', 6'), 124.6(C-1'), 114.7(C-3', 5'), 104.5(C-2, 6), 80.0(C-4), 55.5($-\text{OCH}_3 \times 2$) 52.1($-\text{OCH}_3$), 41.6($-\text{CH}_2$)。

Vicenin-2 (2) 黄色粉末, mp. 252~254 °C。 FAB⁺-MS m/z 593 $[\text{M}-\text{H}]^+$ 。 ^1H NMR (400 MHz CD_3SOCD_3) δ 13.68(1H, s, 5-OH), 10.50(1H, br-OH), 9.36(1H, br-OH), 8.01(2H, d, $J = 8.7 \text{ Hz}$ H-2', 6'), 6.89(2H, d, $J = 8.7 \text{ Hz}$ H-3', 5'), 6.79(1H, s, H-3), 4.79(1H, d, $J = 9.8 \text{ Hz}$ glucose H-1), 4.74(1H, d, $J = 9.8 \text{ Hz}$ glucose H-1), 3.86-3.34 (sugar H)。 ^{13}C NMR (100 MHz CD_3SOCD_3) δ 182.5(C-4), 164.3(C-2), 161.4(C-7, 4'), 158.8(C-5'), 155.3(C-9), 129.2(C-2', 6'), 121.7(C-1'), 116.0(C-3', 5'), 107.6(C-6), 105.4(C-8), 104.0(C-10), 102.8(C-3), 82.0(C-5''), 81.0(C-5 $\odot$), 78.9(C-3 $\odot$), 77.9(C-3''), 74.3(C-1''), 73.5(C-1 $\odot$), 72.1(C-2''), 71.1(C-2 $\odot$), 70.7(C-4 $\odot$), 69.2(C-4''), 61.4(C-6 $\odot$), 59.9(C-6'')。以上 NMR 谱数据与 vicenin 的数据^[7]一致。

7-羟基-2,4-二甲氧基-9,10-二氢菲 (3) 无色晶体(氯仿), mp. 128~130 °C。 FAB⁺-MS m/z : 257 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H NMR (400 MHz CDCl_3) δ 8.13(1H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$ H-5), 6.72(1H, dd, $J = 8.5 \text{ Hz}$ 2.5 Hz H-6), 6.70(1H, d, $J = 2.5 \text{ Hz}$ H-8), 6.47(1H, d, $J = 2.3 \text{ Hz}$ H-3), 6.43(1H, d, $J = 2.3 \text{ Hz}$ H-1), 3.87(3H, s, 4-OCH₃), 3.85(3H, s, 2-OCH₃), 2.74(2H, m, H-9), 2.73(2H, m, H-10)。 ^{13}C NMR (100 MHz CDCl_3) δ 158.7(C-2), 157.7(C-4), 153.5(C-7), 140.7(C-1a), 139.8(C-8a), 129.2(C-5), 125.7(C-5a), 116.6(C-4a), 114.3(C-8), 112.8(C-6), 105.0(C-1), 97.7(C-3), 55.5(2-OCH₃), 55.3(4-OCH₃), 30.8(C-10), 29.9(C-9)。以上 NMR 谱数据与报道的数据^[5]一致。

7-羟基-2-甲氧基菲-1,4-二酮 (4) 红色针晶(丙酮), mp. 293~295 °C。 ^1H NMR (500 MHz CD_3COCD_3) δ 10.17(1H, s, 7-OH), 9.42(1H, d, $J = 9.4 \text{ Hz}$ H-5), 8.01(1H, d, $J = 8.6 \text{ Hz}$ H-9), 7.99(1H, d, $J = 8.6 \text{ Hz}$ H-10), 7.33(1H, dd, $J = 9.4$ 2.4 Hz H-6), 7.25(1H, d, $J = 2.4 \text{ Hz}$ H-8), 6.20(1H,

s, H-3), 3.91(3H, s, 2-OCH₃)。 ^{13}C NMR (100 MHz CD_3COCD_3) δ 189.1(C-4), 181.0(C-1), 159.3(C-2), 158.9(C-7), 140.1(C-8a), 132.8(C-9), 130.6(C-5), 129.3(C-1a), 127.9(C-4a), 124.5(C-5a), 123.1(C-6), 122.5(C-10), 111.6(C-3), 110.5(C-8), 56.6(2-OCH₃)。以上 NMR 谱数据与报道的数据^[15]一致。

1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)丙烷-1-酮 (5) 无色晶体(丙酮), mp. 108~110 °C。 ^1H NMR (400 MHz CD_3COCD_3) δ 8.06(1H, s, OH), 7.31(2H, s, H-2', 6'), 3.88(6H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$), 2.98(2H, q, $J = 7.2 \text{ Hz}$ H-2), 1.11(3H, t, $J = 7.2 \text{ Hz}$ H-3)。 ^{13}C NMR (100 MHz CD_3COCD_3) δ 199.0(C-1), 148.5(C-3', 5'), 141.8(C-4'), 129.0(C-1'), 106.8(C-2', 6'), 56.7($\text{OCH}_3 \times 2$), 31.6(C-2), 8.8(C-3)。以上波谱数据与报道的数据^[8]一致。

正二十四饱和脂肪酸甘油酯-1 (6) 白色粉末(氯仿), mp. 86~88 °C。 EIMS m/z 411 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}]^+$ 。 ^1H NMR (500 MHz CDCl_3) δ 4.15(1H, dd, $J = 10$ 6.2 Hz H-1a), 4.21(1H, dd, $J = 10$ 4.3 Hz H-1b), 3.94(1H, m, H-2), 3.60(1H, dd, $J = 10$ 5.6 Hz H-3a), 3.70(1H, dd, $J = 10$ 3.1 Hz H-3b), 2.35(2H, t, $J = 7.6 \text{ Hz}$ H-2'), 1.63(2H, t, $J = 6.6 \text{ Hz}$ H-3'), 1.25(40H, m, H-4'-23'), 0.88(3H, t, $J = 6.6 \text{ Hz}$ H-24')。 ^{13}C NMR (100 MHz CD_3SOCD_3) δ 174.3(C-1'), 69.9(C-2), 65.0(C-1), 63.1(C-3), 34.1(C-2'), 31.8(C-3'), 29.0-29.5(C-4'-21'), 24.8(C-22'), 22.5(C-23'), 13.9(C-24')。以上 NMR 谱数据与报道的数据^[9]一致。

β -谷甾醇 (7) 无色晶体(丙酮), mp. 135~137 °C, TLC 与 β -谷甾醇对照品的 R_f 值一致。

胡萝卜苷 (8) 白色粉末(甲醇), mp. 288~289 °C, TLC 与胡萝卜苷对照品的 R_f 值一致。

参考文献

- 1 The editorial committee of 《Chinese Herbs》, State Administration of Traditional Chinese Medicine (国家中医药管理局《中华本草》编委会). Chinese Herbs (中华本草). Shanghai Science and Technology Press 1999, 8: 7802
- 2 Wan ASC, Axel RT, Nicholas HJ. Nonsaponifiable constituents of orchids arundina and cattleya. *Phytochemistry*, 1971, 10: 2267-2269.

(下转第 40 页)

形成的^[9-10]。由于目的蛋白易形成包涵体,会与杂质一起从上清中沉淀出来,不易与杂质分离,因而不分离纯化。本研究提取纯化的沙蚕激酶蛋白来自破碎细胞后的上清液。沉淀中的包涵体复性后,活性很弱。从上清中得到的沙蚕激酶蛋白在经过 GST 树脂吸附和凝血酶酶切后,很容易再形成沉淀,对进一步开展沙蚕激酶的研究增加了困难。要把沙蚕激酶应用在临床治疗血栓类疾病上,必须解决沙蚕激酶易形成包涵体沉淀的问题。

参考文献

- 1 Teng Y(滕瑜), Wang YG(王印庚), Wang CL(王彩理). Nutritional analysis and function study of *Perinereis aibuhitensis* *Advances in Marine Sci*(海洋科学进展), 2004, 22(4): 215-218
- 2 Liu XH(刘向辉), Ge F(戈峰), Pan WD(潘卫东). Analysis of nutrient composition from tissues of *Perinereis aibuhitensis* *Chin J Mar Drugs*(中国海洋药物), 2002, 2(90): 35-41
- 3 Zhang YJ(张永靖), Tong LJ(童丽娟), Zheng ZS(郑周数), et al. The biochemical compositions in *Perinereis aibuhitensis* Grube related to abundance of Benthic meiofauna in aquacultural environments *Fisheries Sci*(水产科学), 2005, 24(2): 5-8
- 4 Huang XC(黄晓春), Su XR(苏秀榕), Su YP(苏月萍). Approximate compositions of *Perinereis aibuhitensis* and *Phasoloma esculenta* *Fisheries Sci*(水产科学), 2005, 24(6): 10-11.
- 5 Shiokane Y, Nakajima M, Mizusawa K. Purification and properties of guanidinoacetate kinase from a polychaete *Perinereis* sp *Agric Bio Chem*, 1991, 55: 2235-2249
- 6 Zhang WY(张伟云), Chen Y(陈颖), Wang SJ(汪水娟), et al. Purification of fibrinolytic enzyme from *Perinereis aibuhitensis* *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2001, 32: 673-675
- 7 Sambrook J et al. Molecular Cloning: A Laboratory Manual (2nd ed). Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1989.
- 8 Maier H, Ferretti J. Streptokinase cloning, expression and secretion by *Escherichia coli* *Proc Natl Acad Sci USA*, 1984, 81: 3557-3561
- 9 Gao YG(高永贵), Guan YX(关怡新), Yao SJ(姚善泾). Refolding of genetic engineering protein expressed as inclusion bodies *Bull Sci Tech*(科技通报), 2003, 19: 10-15.
- 10 Yang XY(杨晓仪), Lin J(林键), Wu WY(吴文言). Renaturation of the inclusion bodies within recombinant protein *Life Sci Res*(生命科学研究), 2004, 8: 100-105.
- 1 Li MF(刘美凤), Han Y(韩芸), Xing DM(邢东明), et al. Chemical constituents from the rhizoma of *Arundina graminifolia*. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2004, 29: 147-149.
- 2 Li MF, Han Y, Xing DM, et al. A new stilbenoid from *Arundina graminifolia*. *J Asian Nat Prod Res*, 2004, 6: 229-232.
- 3 Li MF(刘美凤), Ding Y(丁怡), Zhang DM(张东明). Phenanthrene constituents from rhizome of *Arundina graminifolia*. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2005, 30: 353-356.
- 4 Li MF, Han Y, Xing DM, et al. One new benzyldihydrophenanthrene from *Arundina graminifolia*. *J Asian Nat Prod Res*, 2005, 7: 767-770.
- 5 Zhang ML(张嫚丽), Li ZP(李作平), Jia XM(贾湘曼). Study on chemical constituents of *Urtica cannabina* L. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2005, 17: 175-176.
- 6 Su YF, Guo DA, Cui YJ et al. A new phenolic glycoside and a new trans-clerodane diterpene from *Conyza blinii*. *J Asian Nat Prod Res*, 2001, 3: 229-233.
- 7 Kong LY(孔令义), Min ZD(闵知大), Shi JX(史剑侠), et al. Chemical constituents from roots of *Jatropha curcas* *Acta Botan Sin*(植物学报), 1996, 38: 161-166.

(上接第 7 页)