



石油菜化学成分研究

任恒春, 覃日懂, 张庆英, 程伟, 梁鸿*

(北京大学药学院天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191)

[摘要] 目的:对民间药材石油菜的化学成分进行研究。方法:用硅胶、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 等手段进行分离纯化,并通过¹H, ¹³C-NMR, MS 等波谱方法鉴定结构。结果:分离鉴定了 17 个化合物,其中酚酸类 6 个,分别为苯甲酸(benzoic acid, **1**),对羟基苯甲醛(4-hydroxy benzaldehyde, **2**),香豆酸(coumaric acid, **3**),原儿茶酸(protocatechuic acid, **4**),没食子酸(gallic acid, **5**),对羟基苯甲酸(4-hydroxy benzoic acid, **6**);含 N 化合物 6 个,分别为 3-吲哚甲醛(3-indole carboxaldehyde, **7**), 3-吲哚甲酸(3-indole carboxylic acid, **8**), 4-甲基-(1,2,3)-三唑[4-methyl-(1,2,3)-triazole, **9**], 尿嘧啶(uracil, **10**), 菸酰胺(nicotinamide, **11**), (2*S*, *E*)-*N*-[2-羟基-2-(4-羟基苯)乙酯]阿魏酰胺{(2*S*, *E*)-*N*-[2-Hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl) ethyl] ferulamide, **12**}; 5 个其他类成分, (+)-去氢催吐萝芙醇[(+)-dehydrovomifoliol, **13**], 正三十一烷(hentriantane, **14**), β-谷甾醇(β-sitosterol, **15**), 棕榈酸(palmitic acid, **16**), 胡萝卜苷(daucosterol, **17**)。结论:所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 冷水花属;石油菜;酚酸;含 N 化合物;单萜

石油菜,又名石花菜、肥奴草、冷冻草、疖积草等,为荨麻科 Urticaceae 冷水花属植物石油菜 *Pilea cavalieriei* subsp. *cavalieriei* 的全草,全年可采,鲜用或晒干,主要分布在湖南、广东、广西、贵州等地。微苦,性凉,具有清热解毒,润肺止咳,消肿止痛的功效。用于肺热咳嗽,肺结核,跌打损伤,烧烫伤,疮疖肿等病^[1]。据《广西中草药》记载,鲜石油菜一至二两,水煎服可治疗肺热咳嗽,肺结核等病;另据文献[2-3]报道,石油菜在临床上用于治疗肺结核也有一定疗效。迄今为止,其化学成分未见报道。为了阐明与其疗效相关的物质基础,本文首次对其化学成分进行研究,从石油菜药材乙醇提取物中分离鉴定 17 个化合物,均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和材料

XT-4 型显微熔点仪,温度计未校正;Finnigan TRACE MS 型质谱仪;Bruker AM 400 型核磁共振仪(TMS 做内标);Rudolph Research AA-10R 型旋光仪;Jasco MD-1501 型高效液相色谱仪;硅胶(薄层色谱和柱色谱)为青岛海洋化工厂产品;Sephadex LH-20 为 GE Healthcare 产品;MCI 为成都科普生物有限公司产品。高效液相所用试剂为色谱级,其他试剂均为分析纯。

石油菜药材于 2009 年 7 月采自广西柳江县,经广西中医药研究院覃德海教授鉴定为荨麻科冷水花属植物石油菜 *P. cavalieriei* subsp. *cavalieriei* 的全草,标本(NME20090701)存放在北京大学药学院天然药物学系。

2 提取分离

石油菜全草 10 kg 粉碎后,用 95% 乙醇渗漉提取,药渣用 50% 乙醇渗漉提取,合并提取液,浓缩干燥后得到浸膏(620 g),将浸膏悬浮于水中,依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取,回收溶剂,得到石油醚部分(235.0 g),乙酸乙酯部分(35.0 g)和正丁醇部分(175.0 g)。乙酸乙酯部分(32.0 g)经硅胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇 15:1~1:5)梯度洗脱得到 7 个流分(Fr. A~F)。Fr. A(4.2 g)经硅胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇 60:1~1:1)梯度洗脱,流分 Fr. A-12~Fr. A-14 经 HPLC 制备(25% 甲醇)得到化合物 **1**(7.3 mg), **2**(12.5 mg), **7**(2.8 mg) 和 **13**(3.3 mg);Fr. B(4.4 g)经硅胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇 30:1~1:1)梯度洗脱,流分 Fr. B-8~Fr. B-9 经 Sephadex LH-20(甲醇)纯化,后经 HPLC 制备(50% 甲醇)得到化合物 **3**(6.1 mg) 和 **8**(8.2 mg),流分 Fr. B-10~Fr. B-18 经 Sephadex LH-20(甲醇)纯化得化合物 **9**(12 mg);Fr. C(1.5 g)经硅胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇 20:1~1:1)梯度洗脱,流分 Fr. C-18 中沉淀经甲醇重结晶得化合物 **4**(11.0 mg) 和 **10**(10.0 mg),流分 Fr. C-11~Fr. C-17 经 HPLC

[稿件编号] 20120217010

[通信作者] * 梁鸿, Tel: (010) 82801592, E-mail: lianghong@bjmu.edu.cn



纯化(50% 甲醇)得到化合物 **5** (11.0 mg) 和 **11** (15.8 mg), 流分 Fr. C-19 ~ Fr. C-24 经 HPLC 纯化(50% 甲醇)得到化合物 **12** (10.3 mg); Fr. D (2.8 g) 经硅胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇 15:1 ~ 1:3) 梯度洗脱, 流分 Fr. D-6 ~ Fr. D-14 经 HPLC 制备(50% 甲醇)得到化合物 **6** (7.5 mg)。石油醚部分(230.0 g) 经硅胶柱色谱, 用石油醚-乙酸乙酯(20:1 ~ 1:5) 梯度洗脱, 得到 8 个组分 (I ~ VIII), 组分 I (21.1 g) 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 50:1 ~ 10:1) 梯度洗脱, 流分 I-1 ~ I-8 中沉淀经乙酸乙酯重结晶得化合物 **14** (60.0 mg); 组分 III (35.1 g) 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 10:1 ~ 1:1) 梯度洗脱, 流分 III-12 ~ III-20 中有白色针状结晶, 经乙酸乙酯重结晶得化合物 **15** (30.0 mg); 组分 IV (25.1 g) 经 MCI (70% ~ 100% 甲醇) 梯度洗脱, 得到 4 个流分 (IV-1 ~ IV-4), IV-2 (4.2 g) 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 8:1) 洗脱, 得化合物 **16** (20.0 mg); 组分 VIII (45.1 g) 经 MCI (50% ~ 100% 甲醇) 梯度洗脱, 得到 4 个流分 (VIII-1 ~ VIII-4), VIII-1 (7.8 g) 经硅胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇 15:1 ~ 2:1) 梯度洗脱, 得化合物 **17** (30.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 无色片状结晶(氯仿), mp 121 ~ 123 °C。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 12.66 (1H, br s, -COOH), 8.14 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2, 6), 7.63 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-4), 7.49 (2H, t, *J* = 8.0 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 172.5 (-COOH), 133.8 (C-4), 130.2 (C-2, 6), 129.3 (C-1), 128.5 (C-3, 5)。以上数据与文献[4]报道基本一致, 鉴定为苯甲酸。

化合物 **2** 白色固体。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 9.78 (1H, s, -CHO), 7.79 (2H, d, *J* = 7.7 Hz, H-2, 6), 6.94 (2H, d, *J* = 7.7 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 192.9 (-CHO), 165.2 (C-4), 133.5 (C-2, 6), 129.0 (C-1), 116.9 (C-3, 5)。以上数据与文献[5]报道一致, 鉴定为对羟基苯甲醛。

化合物 **3** 白色固体。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 7.62 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 7.47 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-2, 6), 6.83 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-3, 5), 6.30 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 171.1 (C-9), 161.2 (C-4),

146.6 (C-7), 131.1 (C-2, 6), 127.3 (C-1), 116.8 (C-3, 5), 115.8 (C-8)。以上数据与文献[6]报道一致, 鉴定为香豆酸。

化合物 **4** 白色固体。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 7.47 (1H, br s, H-2), 7.46 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6), 6.82 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 170.3 (-COOH), 151.6 (C-4), 146.1 (C-3), 124.0 (C-6), 123.1 (C-1), 117.8 (C-2), 115.8 (C-5)。以上数据与文献[7]报道基本一致, 鉴定为原儿茶酸。

化合物 **5** 白色粉末, FeCl₃ 反应呈阳性。EI-MS *m/z* 170 (M⁺); ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 6.99 (2H, s, H-2, 6)。以上数据与文献[8]报道基本一致, 鉴定为没食子酸。

化合物 **6** 白色固体。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 7.90 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2, 6), 6.83 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 170.2 (-COOH), 163.3 (C-4), 133.0 (C-2, 6), 122.9 (C-1), 116.0 (C-3, 5)。以上波谱数据与文献[9]报道一致, 鉴定为对羟基苯甲酸。

化合物 **7** 白色固体。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 9.91 (1H, s, -CHO), 8.18 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-4), 8.12 (1H, s, H-2), 7.50 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-7), 7.28 (2H, m, H-5, 6); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 187.4 (-CHO), 139.7 (C-2), 139.0 (C-9), 125.7 (C-8), 125.0 (C-6), 123.6 (C-4), 122.4 (C-5), 120.5 (C-3), 113.1 (C-7)。以上波谱数据与文献[10]报道一致, 鉴定为 3-吡啶甲酸。

化合物 **8** 白色固体。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 8.09 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-4), 7.97 (1H, s, H-2), 7.45 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-7), 7.20 (2H, m, H-5, 6); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 169.3 (-COOH), 138.2 (C-8), 133.4 (C-2), 127.6 (C-9), 123.6 (C-5), 122.4 (C-6), 122.1 (C-4), 112.9 (C-7), 108.8 (C-3)。以上波谱数据与文献[11]报道一致, 鉴定为 3-吡啶甲酸。

化合物 **9** 淡黄色油状液体。EI-MS *m/z* 83 (M⁺); ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 7.24 (1H, s, H-5), 1.87 (3H, s, 4-CH₃); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 139.1 (C-4), 110.5 (C-5), 12.1 (4-CH₃)。鉴定为 4-甲基-[1,2,3]-三唑, 本文首次报道核磁数据。



化合物 10 白色固体。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 11.01(1H, s, NH), 10.81(1H, s, NH), 7.39(1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-6), 5.45(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-5); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ: 164.3(C-4), 151.5(C-2), 142.1(C-6), 100.2(C-5)。以上数据与文献[12]报道一致, 鉴定为尿嘧啶。

化合物 11 白色固体。¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ: 9.04(1H, br s, H-2), 8.71(1H, d, *J* = 4.2 Hz, H-6), 8.31(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-4), 7.56(1H, dd, *J* = 8.0, 4.4 Hz, H-5); ¹³C-NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ: 169.8(-CONH₂), 152.9(C-2), 149.5(C-6), 137.3(C-4), 131.5(C-3), 125.1(C-5)。以上数据与文献[13]报道一致, 鉴定为菸酰胺。

化合物 12 无色油状化合物。[α]_D²⁵ + 200.3 (*c* 0.25, CH₃OH); HR-ESI-TOF-MS *m/z* 328.2293 [M - H]⁻, 352.1787 [M + Na]⁺; ¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ: 7.47(1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-7), 7.25(2H, d, *J* = 7.6 Hz, H-2', 6'), 7.14(1H, s, H-2), 7.04(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6), 6.81(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.79(2H, d, *J* = 7.6 Hz, H-3', 5'), 6.48(1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8), 4.75(1H, t, *J* = 5.2 Hz, H-7'), 3.89(3H, s, 3-OCH₃), 3.55(1H, dd, *J* = 13.6, 4.4 Hz, H-8'a), 3.48(1H, dd, *J* = 13.6, 7.6 Hz, H-8'b); ¹³C-NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ: 169.5(C-9), 158.1(C-4'), 149.9(C-3), 149.3(C-4), 142.3(C-7), 134.8(C-1'), 128.5(C-2', 6'), 128.3(C-1), 123.3(C-6), 118.7(C-8), 116.5(C-5), 116.2(C-3', 5'), 111.6(C-2), 73.5(C-7'), 56.4(3-OCH₃), 48.3(C-8')。以上数据与文献[14]报道一致, 鉴定为(2*S*, *E*)-*N*-[2-羟基-2-(4-羟基苯)乙酯]阿魏酰胺。

化合物 13 白色固体。[α]_D²⁵ + 120.3 (*c* 0.10, CH₃OH); ¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ: 7.02(1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-7), 6.45(1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8), 5.96(1H, s, H-4), 2.63(1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2a), 2.33(3H, s, H-10), 2.30(1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2b), 1.92(3H, s, H-13), 1.08(3H, s, H-11), 1.04(3H, s, H-12); ¹³C-NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ: 200.7(C-9), 200.4(C-3), 164.6(C-5), 148.3(C-7), 131.7(C-8), 128.1(C-4), 80.0(C-6), 50.5(C-2), 42.7(C-1), 27.6(C-10), 24.8(C-12), 23.5(C-11), 19.2(C-13)。以上数据与文献[15]报道一致,

鉴定为(+)-去氢催吐萝芙醇。

化合物 14 白色片状结晶(乙酸乙酯), mp 67~69 °C。EI-MS *m/z* 436 (M⁺); ¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ: 0.89(6H, t, *J* = 6.4 Hz, -CH₃ × 2), 1.27(58H, br s, -CH₂- × 29)。以上数据与文献[16]报道一致, 鉴定为正三十一烷。

化合物 15 白色片状结晶(甲醇), mp 137~138 °C, Liebermann-Burchard 反应呈现红、蓝、绿、污绿等颜色变化。EI-MS *m/z* 414 (M⁺)。与β-谷甾醇对照品共薄层, 两者 R_f 一致, 鉴定为β-谷甾醇。

化合物 16 白色粉末, 溴酚蓝反应阳性(黄色)。EI-MS *m/z* 256 (M⁺); ¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ: 2.35(2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-2), 1.64(2H, m, H-3), 1.26(24H, br s, H-4~15), 0.88(3H, t, *J* = 5.6 Hz, H-16); ¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz) δ: 179.5(C-1), 33.9(C-2), 31.9(C-14), 29.7~29.1(C-4~13), 24.7(C-3), 22.7(C-15), 14.1(C-16); 以上数据与文献[17]数据一致, 鉴定为棕榈酸。

化合物 17 白色固体, mp > 300 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。与胡萝卜苷对照品共薄层, 两者 R_f 一致, 鉴定为胡萝卜苷。

[参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 604.
- [2] 广西省卫生厅. 中草药新医疗法处方集[M]. 南宁: 广西科技出版社, 1970: 224.
- [3] 南宁市第四人民医院. 医药资料选编(3)[M]. 南宁: 南宁地区卫生局, 1972: 18.
- [4] 杨林, 邹建华, 沈光涛, 等. 天山雪莲培养物的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(增刊): 9.
- [5] 李续娥, 刘金珠, 廖森泰, 等. 何首乌的酚类成分研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2009, 17(6): 617.
- [6] 刘玉明, 杨峻山, 刘庆华. 红花化学成分研究[J]. 中药材, 2005, 28(4): 288.
- [7] 付琛, 陈程, 周光雄, 等. 阳春砂仁化学成分研究[J]. 中草药, 2011, 42(12): 2410.
- [8] 梁耀光, 徐巧林, 谢海辉, 等. 芒果核仁的化学成分及其抑菌活性[J]. 热带亚热带植物学报, 2010, 18(4): 445.
- [9] 黄洪波, 包文芳, 杨芳芳, 等. 灯笼花的化学成分研究(II)[J]. 沈阳药科大学学报, 2001, 18(4): 266.
- [10] 张倩睿, 梅之南, 杨光忠. 白花丹化学成分的研究[J]. 中药材, 2007, 30(5): 588.
- [11] 李冬利, 李晓明, 崔传明, 等. 鸭毛藻内生真菌 *Hypocreales* sp. 的化学成分研究[J]. 海洋科学, 2008, 32(11): 51.
- [12] 霍长虹, 赵玉英, 梁鸿, 等. 老鼠筋化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(10): 763.



- [13] 陈柏年,李建宽,杨官娥,等. 榭寄生中的化学成分及其抗肿瘤活性(I) [J]. 天然产物研究与开发,2009,21(3):441.
- [14] Marina D G, Lucio P, Raffaella P, et al. Cinnamic acid amides and lignanamides from *Aptenia cordifolia* [J]. Tetrahedron, 2006, 62 (12):2877.
- [15] Hisahiro K, Masaki B, Toru O. Two New Megastigmanes from the leaves of *Cucumis sativus*. [J]. Chem Pharm Bull, 2007, 55 (1):133.
- [16] 陈屏,杨峻山. 小叶云实化学成分的研究[J]. 中国药学杂志,2008,43(24):1852.
- [17] 汤海峰,易杨华,姚新生,等. 褐藻果叶马尾藻化学成分的研究[J]. 中国海洋药物,2002,90(6):11.

Chemical constituents of *Pilea cavalieriei* subsp. *cavalieriei*

REN Heng-chun, QIN Ri-dong, ZHANG Qing-ying, CHENG Wei, LIANG Hong*
(State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, School of Pharmaceutical Sciences,
Peking University, Beijing 100191, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate chemical constituents from folk herb *Pilea cavalieriei* subsp. *cavalieriei*. **Method:** The compounds were separated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 and the like. The structures were identified by spectral methods such as ^1H , ^{13}C -NMR and MS. **Result:** Seventeen compounds were isolated and identified as benzoic acid(**1**), 4-hydroxy benzaldehyde(**2**), coumaric acid(**3**), protocatechuic acid(**4**), gallic acid(**5**), 4-hydroxy benzoic acid(**6**), 3-indole carboxaldehyde(**7**), 3-indole carbo-xylicacid(**8**), 4-methyl-(1,2,3)-triazole(**9**), uracil(**10**), nicotinamide (**11**), (2*S*,*E*)-*N*-[2-hydroxy-2-(4-hydroxy-phenyl) ethyl] ferulamide(**12**), (+)-dehydrovomifoliol(**13**), hentriantane(**14**), β -sitosterol(**15**), palmitic acid(**16**), daucosterol (**17**), respectively. **Conclusion:** All compounds were obtained from the genus for the first time.

[Key words] *Pilea*; *P. cavalieriei* subsp. *cavalieriei*; phenolic acids; nitrogenous compounds; monoterpene

doi:10.4268/cjcm20121715

[责任编辑 孔晶晶]