

·中药化学·

本文引用:赵碧清,何雨晴,卢辛甜,冯曦,袁志鹰,许光明.黄瓜根化学成分分离与鉴定[J].湖南中医药大学学报,2019,39(8):1015-1017.

黄瓜根化学成分分离与鉴定

赵碧清,何雨晴,卢辛甜,冯曦,袁志鹰,许光明*
(湖南中医药大学,湖南长沙410208)

【摘要】目的 研究黄瓜根的化学成分。方法 采用乙醇提取、不同极性溶剂萃取法初步分离,再采用大孔吸附树脂、正相硅胶、反相硅胶(RP-18)、Sephadex LH-20凝胶等柱色谱技术对黄瓜根化学成分进行分离纯化,根据理化性质、波谱数据和文献比对,鉴定出所得化合物的结构。结果 从黄瓜根不同提取物中分离得到8个化合物,分别鉴定为反式对羟基桂皮醛(1)、4-hydroxy-4-(3-oxo-1-butenyl)-3,5,5-trimethylcyclohex-2-en-1-one(2)、loliolide(3)、ligballinol(4)、对甲氧基苯酚(5)、3-吲哚甲醛(6)、3-氨基吲哚(7)、3-吲哚甲酸甲酯(8)。结论 化合物2、3、4、5、7为首次从该植物中分离得到。

【关键词】 黄瓜根;化学成分;结构鉴定

【中图分类号】R284.2 **【文献标志码】**A **【文章编号】**doi:10.3969/j.issn.1674-070X.2019.08.019

Study on Chemical Constituents of the Roots of *Cucumis sativus* L.

ZHAO Biqing, HE Yuqing, LU Xintian, FENG Xi, YUAN Zhiying, XU Guangming*
(Hunan University of Chinese Medicine, Changsha, Hunan 410208, China)

【Abstract】 Object To Study the chemical constituents of the roots of *Cucumis sativus* L. **Methods** The chromatographic separation and purification of the ethyl acetate and n-butyl alcohol parts of the roots of *Cucumis sativus* L. were carried out on normal phase silica gel, reversed phase silica gel (RP-18), and Sephadex LH-20 column chromatography, their structures were identified by the analysis of spectral data and chemical properties. **Results** Eight compounds were obtained at the parts of the ethyl acetate and n-butyl alcohol from the roots of *Cucumis sativus* L, which were elucidated as *trans-p*-coumaryl aldehyde(1), 4-hydroxy-4-(3-oxo-1-butenyl)-3,5,5-trimethylcyclohex-2-en-1-one(2), Loliolid(3), ligballinol(4), *p*-methoxy phenol(5), indole-3-carboxaldehyde (6), 3-amine-1H-indol(7), methyl-3-indolecarboxylate(8). **Conclusion** Compounds 2, 3, 4, 5, 7 were isolated from this plant for the first time.

【Keywords】 the roots of *Cucumis sativus* L.; chemical components; structure identification

葫芦科植物黄瓜(*Cucumis sativus* L.)在我国各地均有栽培,不仅可作水果、蔬菜食用,而且其果实、瓜秧、瓜皮、根可用于治疗惊风抽搐、高血压、水肿、热痢、咽喉肿痛、筋伤骨折^[1]。现代药理学研究表明黄瓜籽制品及其生品对于急性支气管炎导致的咳嗽有一定的抑制作用^[2]。

黄瓜根为黄瓜的干燥根,具有清热解毒、利尿止泻的功效,可用于治疗肝炎、痢疾、腹泻、尿痛等。在《本草纲目》《日华子本草》等历代本草中均有记载^[3],且黄瓜根也是少数民族习用药,如哈尼族常用黄瓜根治胸腹胀痛,月经不调,跌打损伤^[1],但目前关于黄瓜根药效物质基础研究的报道较少。本研究对黄瓜根

【收稿日期】2019-03-25

【基金项目】湖南省中药饮片标准化及功能工程技术研究中心开放基金资助项目(BG201705);湖南中医药大学中药学一流学科开放基金项目(2018ZYX01);湖南中医药大学中药学一流学科项目资助。

【作者简介】赵碧清,女,副教授,研究方向:中药活性成分研究与质量分析。

【通讯作者】*许光明,男,博士,副教授,E-mail:1052262329@qq.com。

的化学成分进行分离与鉴定, 以期为充分利用并开发黄瓜根这一丰富的药用资源提供实验依据。

1 仪器与材料

Agilent 1200 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司); Bruker Avance III 600 MHz 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); Eyela N-1300 旋转蒸发仪(东京理化器械株式会社); Sephadex LH-20(美国 Amersham Biosciences 公司); Rp-18 反相硅胶(40-63 μm , 日本 Daiso 公司); D101 大孔吸附树脂(天津允开公司); 色谱硅胶(200~300 目)、硅胶 H 和薄层色谱硅胶 GF254(青岛海洋化工厂); 所用试剂均为分析纯。

黄瓜根于 2016 年 9 月采自湖南省长沙市岳麓区含浦周边, 经湖南中医药大学药植资源教研室刘叶蔓副教授鉴定为葫芦科植物黄瓜 *Cucumis sativus* L. 的干燥根。

2 提取与分离

黄瓜根干燥药材 6.7 kg, 切碎后加 8 倍量 70% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 提取液减压浓缩至无醇味的含水悬浊液, 将其依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 浓缩得各部分浸膏, 其中乙酸乙酯部位浸膏重 35.8 g, 正丁醇部位浸膏重 190.3 g。

乙酸乙酯萃取部位浸膏经硅胶柱色谱, 以石油醚-乙酸乙酯(10:1 \rightarrow 0:1)梯度洗脱, 得到 11 个流分(*Fr.1*~*Fr.11*)。其中 *Fr.6* 经 D101 大孔吸附树脂柱层析, 乙醇-水(30%~100%)梯度洗脱, 得到 6 个流分(*Fr.6-1*~*Fr.6-6*)。将 *Fr.6-4* 经 Sephadex LH-20 柱层析, 以甲醇洗脱, 再经制备液相色谱(ODS 柱)制备纯化, 乙腈-水(18:82)为流动相, 分离得到化合物 **1**(9.2 mg)。

Fr.7 经硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-丙酮(25:1 \rightarrow 10:1)梯度洗脱, 得到 3 个流分(*Fr.7-1*~*Fr.7-3*)。其中 *Fr.7-2* 经反相硅胶(RP-18)层析柱, 以甲醇-水(20:80 \rightarrow 80:20)梯度洗脱, 得到 7 个流分(*Fr.7-2-1*~*Fr.7-2-7*)。将 *Fr.7-2-1* 经 Sephadex LH-20 柱层析, 以甲醇洗脱, 再经制备液相色谱(ODS 柱)反复制备纯化, 甲醇:水(28:72)为流动相, 分离并收集得到化合物 **2**(2.5 mg)、化合物 **3**(3.4 mg)。

Fr.10 经硅胶柱色谱, 以石油醚-乙酸乙酯(7:1 \rightarrow 0:1)梯度洗脱, 得到 12 个流分(*Fr.10-1*~*Fr.10-12*)。将 *Fr.10-9* 经硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-丙酮(15:1 \rightarrow 6:1)梯度洗脱, 得到 4 个流分(*Fr.10-9-1*~*Fr.10-9-4*)。将 *Fr.10-9-3* 经 Sephadex LH-20 柱层

析, 以甲醇洗脱, 再经制备液相色谱(ODS 柱)制备纯化, 以乙腈-水(28:72)为流动相洗脱, 分离得到化合物 **4**(4.1 mg)。

正丁醇萃取部位浸膏经 D101 大孔吸附树脂柱层析, 乙醇-水(30%~100%)梯度洗脱, 得到 5 个流分(*Fr.(B.1*~*B.5)*)。

Fr.B3 经硅胶柱色谱, 以石油醚-乙酸乙酯(10:1 \rightarrow 2:1)梯度洗脱, 得到 5 个流分(*Fr.B3-1*~*B3-5*)。将 *B.3-1* 经制备液相色谱(ODS 柱)制备纯化, 以甲醇-水(40:60)为流动相洗脱, 分离得到化合物 **5**(1.8 mg)。将 *Fr.B3-4* 经制备液相色谱(ODS 柱)制备纯化, 以甲醇:水(38:62)为流动相洗脱, 得到化合物 **6**(1.6 mg)。将 *Fr.B4* 经硅胶柱色谱, 以石油醚-乙酸乙酯(2:1)等度洗脱, 得到流分 *Fr.B4-1*, 将其经 Sephadex LH-20 柱层析, 以甲醇洗脱, 再经液相色谱(ODS 柱)制备纯化, 以甲醇:水(43:57)为流动相洗脱, 分离并收集得到化合物 **7**(1.6 mg)、化合物 **8**(1.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 淡黄色针晶(甲醇)。分子式 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 9.56 (1H, d, $J=7.9$ Hz, CHO), 7.58 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7), 7.54 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3, 5), 6.61 (1H, dd, $J=15.7, 7.9$ Hz, H-8); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 196.2 (C-9), 162.7 (C-4), 156.1 (C-7), 132.0 (C-2, C-6), 126.9 (C-1), 126.7 (C-8), 117.2 (C-3, C-5)。以上数据与文献^[4]一致, 鉴定为反式对羟基桂皮醛。

化合物 **2** 无色针晶(甲醇)。分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.99 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-1'), 6.44 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-2'), 5.93 (1H, s, H-2), 2.59 (1H, d, $J=17.0$ Hz, H-6a), 2.31 (3H, s, H-4'), 2.28 (1H, d, $J=17.5$ Hz, H-6b), 1.89 (3H, s, H-9), 1.06 (3H, s, H-8), 1.01 (3H, s, H-7); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 200.8 (C-1), 200.4 (C-3'), 164.7 (C-3), 148.4 (C-1'), 131.8 (C-2'), 128.0 (C-2), 79.9 (C-4), 50.5 (C-6), 42.6 (C-5), 27.1 (C-4'), 24.7 (C-7), 23.5 (C-9), 19.2 (C-8)。以上数据与文献^[5]报道一致, 鉴定为 4-hydroxy-4-(3-oxo-1-butenyl)-3,5,5-trimethylcyclohex-2-en-1-one。

化合物 **3** 无色油状物, 易溶于甲醇。分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.75 (1H, s, H-7), 4.22 (1H, m, H-3), 2.42 (1H, tt, $J=13.6$,

2.8 Hz, H-4b), 1.99 (1H, tt, $J=14.4$, 2.6 Hz, H-2b), 1.76 (3H, s, H-11), 1.73 (1H, m, H-4a), 1.53 (1H, dd, $J=14.4$, 3.7 Hz, H-2a), 1.47 (3H, s, H-9), 1.28 (3H, s, H-10); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 185.7 (C-6), 174.4 (C-8), 113.3 (C-7), 89.0 (C-5), 67.2 (C-3), 48.0 (C-2), 46.4 (C-4), 37.2 (C-1), 31.0 (C-10), 27.4 (C-11), 27.0 (C-9)。以上数据与文献^[6]报道一致, 鉴定为 Loliolide。

化合物**4** 白色粉末, 易溶于甲醇。分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.20 (4H, d, $J=8.6$ Hz, H-2, 2', 6, 6'), 6.77 (4H, d, $J=8.5$ Hz, H-3, 3', 5, 5'), 4.70 (2H, d, $J=4.3$ Hz, H-7, 7'), 4.20 (2H, dd, $J=6.8$, 9.0 Hz, H-9a, 9'a), 3.80 (2H, dd, $J=3.5$, 9.2 Hz, H-9b, 9'b), 3.12 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 158.3 (C-4, 4'), 133.0 (C-1, 1'), 128.7 (C-2, 2', 6, 6'), 116.2 (C-3, 3', 5, 5'), 87.4 (C-7, 7'), 72.5 (C-9, 9'), 55.3 (C-8, 8')。以上数据与文献^[7]报道一致, 确定该化合物为 ligballinol。

化合物**5** 白色粉末, 易溶于甲醇。分子式 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.86 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2, H-6), 6.81 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3, H-5), 3.84 (3H, s, OCH_3)。以上数据与文献^[8]报道一致, 鉴定为对甲氧基苯酚。

化合物**6** 淡黄色固体, 易溶于甲醇。分子式 $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 9.89 (1H, s, H-8), 8.16 (1H, dd, $J=7.8$, 1.1 Hz, H-4), 8.10 (1H, s, H-2), 7.48 (1H, dd, $J=8.0$, 1.0 Hz, H-7), 7.28 (1H, m, H-5), 7.23 (1H, m, H-6); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 187.4 (C-8), 139.7 (C-2), 138.9 (C-7a), 125.7 (C-3a), 125.0 (C-4), 123.6 (C-6), 122.4 (C-5), 120.1 (C-3), 113.1 (C-7)。以上数据与文献^[9]报道一致, 鉴定为 3-吡啶甲醛。

化合物**7** 白色固体, 易溶于甲醇。分子式 $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.94 (1H, s, H-2), 7.64 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H-4), 7.51 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-7), 7.29 (1H, m, H-6), 7.25 (1H, m, H-5); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 137.0 (C-7a), 134.5 (C-2), 128.5 (C-3a), 124.7 (C-6), 122.9 (C-5), 119.7 (C-4), 117.2 (C-3), 113.6 (C-7)。以上数据与文献^[10]报道基本一致, 鉴定为 3-amine-1H-indol。

化合物**8** 黄色粉末, 易溶于甲醇。分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.05 (1H, m, H-4), 7.96 (1H, s, H-2), 7.44 (1H, m, H-7), 7.19 (2H, m, H-5, 6), 3.88 (3H, s, OCH_3); ^{13}C NMR

(150 MHz, CD_3OD) δ : 167.8 (C-8), 138.1 (C-7a), 133.2 (C-2), 127.3 (C-3a), 123.7 (C-6), 122.5 (C-5), 121.9 (C-4), 113.0 (C-7), 108.3 (C-3), 51.4 (OCH_3)。以上数据与文献^[11]报道基本一致, 鉴定为吡啶-3-甲酸甲酯。

4 讨论

本研究从黄瓜根 70%乙醇提取物中分离得到 8 个化合物, 其中包括 3 个生物碱类化合物(**6**、**7**、**8**)、2 个苯环衍生物类化合物(**1**、**5**)、1 个萜类化合物(**2**)、1 个木脂素类化合物(**4**)、1 个内酯类化合物(**3**)。其中化合物**2-5**、**7**为首次从黄瓜根中分离得到。

为考察从黄瓜根中分离得到化合物是否具有抗炎活性, 本研究采用脂多糖(LPS)诱导小鼠巨噬细胞 RAW264.7 炎症模型评价化合物抑制 NO 产生的活性。

实验结果显示, 4-hydroxy-4-(3-oxo-1-butenyl)-3,5,5-trimethylcyclohex-2-en-1-one(**2**)、Loliolide(**3**)和 3-amine-1H-indol(**7**)有极微弱的抑制 NO 产生的活性, 其半数抑制浓度(IC_{50})分别为 136.0、154.7、140.4 $\mu\text{mol/L}$ 。

参考文献

- [1] 贾敏如, 李星炜. 中国民族药志要[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2005:195.
- [2] 郝艳娟, 高江悦, 蔡瑜, 等. 黄瓜籽的研究进展[J]. 吉林医药学院学报, 2017, 38(5):366-368.
- [3] 米子良. 内蒙古食疗药[M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 1997: 155-156.
- [4] 吴锦玉, 吴岩斌, 易骏, 等. 凹叶厚朴叶的化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44(21):2965-2968.
- [5] 孙占平, 桂丽萍, 郭远强, 等. 金疮小草化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 29(10):758-764.
- [6] 曾仁韬, 何毅仁, 沈云亨. 贡山三尖杉枝叶中倍半萜类化学成分研究[J]. 中草药, 2015, 46(3):320-324.
- [7] CHAU V M, NGUYEN X N, HOANG T Y, et al. Chemical constituents of *Trichosanthes kirilowii* and their cytotoxic activities[J]. Archives Pharmacal Research, 2015, 38(8):1443-1448.
- [8] 吕旭辉, 李振麟, 刘书霞, 等. 石崖茶的化学成分研究(II)[J]. 中草药, 2018, 49(6):1272-1276.
- [9] 李火云, 焦珂, 张鹏, 等. 拟缺香茶菜化学成分研究[J]. 中草药, 2014, 45(2):154-160.
- [10] BAHEKAR R H, JAIN M R, Goel A, et al. Design, synthesis, and biological evaluation of substituted- N-(thieno [2,3-b]pyridine-3-yl)-guanidines, N-(1H-pyrrolo [2,3-b]pyridin-3-yl)-guanidines, and N-(1H-indol-3-yl)-guanidines[J]. Bioorganic Medicinal Chemistry, 2007, 15(9): 3248-3265.
- [11] 申海艳, 罗应, 唐双阳, 等. 阔叶丰花草的化学成分研究[J]. 中药材, 2017, 40(7):1611-1613.

(本文编辑 苏维)