

中华苦蕒菜化学成分研究

王晓飞, 王晓静*

(山东省医学科学院药物所, 山东 济南 250062)

中华苦蕒菜 *Ixeris chinensis* (Thunb.) Nakai 别名山苦菜、小苦菜, 属菊科苦蕒菜属植物。富含维生素C, 既可食用又可药用, 全草入药, 性寒味苦, 在我国山东、河南、新疆等省区作“败酱草”药用, 具有解热、镇痛、消炎等作用。现代药理研究表明, 中华苦蕒菜具有保肝抗炎、抗氧化、抗烟碱、抗病毒、抗白血病等作用。为了深入研究中华苦蕒菜药理活性的物质基础, 本实验对中华苦蕒菜的化学成分进行了系统研究, 分离并鉴定了9个化合物, 它们分别为: 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛 (3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde, I)、3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛 (3,5-dimethoxy-4-hydroxy benzaldehyde, II)、丁二酸 (Butanedioic acid, III)、3-甲氧基-4-羟基苯甲酸 (3-methoxy-4-hydroxy benzoic acid, IV)、3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酸 (3,5-dimethoxy-4-hydroxy benzoic acid, V)、木犀草素 (luteolin, VI)、木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷 (luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside, VII)、芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖苷 (apigenin-7-O-β-D-glucopyranoside, VIII)、木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷乙酸酯 (luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside acetate, IX)。化合物 I ~ V、IX 均为首次从该种植物中分得。

1 仪器和材料

Agilent Trap VL 型质谱仪; Bruker Avance 600 型核磁共振仪; X4 型显微熔点测定仪, (温度计未校正); 薄层色谱硅胶 G 和柱色谱硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品; 所用试剂均为分析纯。中华苦蕒菜于 2005 年 4 月采自于山东省章丘市, 由山东大学药学院生药学研究所陈永林教授鉴定为中华苦蕒菜 *I. chinensis* (Thunb.) Nakai 全草。

2 提取与分离

取中华苦蕒菜全草 14 kg, 剪碎, 10 倍量乙醇浸泡 2 h, 加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 减压回流得浓缩液, 自然挥至无醇味, 加适量水混悬, 混悬液依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收萃取液

得石油醚萃取物 20 g、氯仿萃取物 32 g、醋酸乙酯萃取物 43 g、正丁醇萃取物 186 g。氯仿部位和醋酸乙酯部分用 200~300 目硅胶柱色谱分离, 分别以石油醚 (60~90 °C)-丙酮 (100:0~0:100), 氯仿-甲醇 (100:0~0:100) 进行梯度洗脱, 成分相似流份合并, 反复硅胶柱色谱分离重结晶得化合物 I、II (氯仿部位)、III~IX (醋酸乙酯部位)。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针状结晶, mp 80~82 °C, 由 ESI-MS 得相对分子质量为 152, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR, 确定分子式为 C₈H₈O₃。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 9.84 (1H, s, -CHO), 7.44 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-5), 7.43 (1H, s, H-2), 7.05 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 6.23 (1H, s, -OH), 3.97 (3H, s, 3-OCH₃)。 ¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 190.9 (醛羰基), 151.6 (C-3), 147.1 (C-4), 129.9 (C-1), 127.6 (C-2), 114.3 (C-5), 108.7 (C-6), 56.1 (3-OCH₃)。以上数据与 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛^[1]一致, 鉴定化合物 I 为 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛。

化合物 II: 无色针状结晶, mp 112~114 °C, ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道的 3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛^[2]一致, 鉴定化合物 II 为 3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛。

化合物 III: 无色羽状结晶, mp 123~125 °C, 与丁二酸对照品共薄层, R_f 值和斑点颜色均一致。鉴定化合物 III 为丁二酸。

化合物 IV: 淡黄色针状结晶, mp 197~199 °C, 由 ESI-MS 得相对分子质量为 168, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR, 确定分子式为 C₉H₈O₄。¹H-NMR (MeOD, 600 MHz) δ: 7.57 (2H, 多重峰, H-2, 6), 6.85 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 3.91 (3H, s, 3-OCH₃)。 ¹³C-NMR (MeOD, 150 MHz) δ: 170.3 (羰基), 152.9 (C-3), 148.9 (C-4), 125.5 (C-6), 123.3 (C-1), 116.0 (C-5), 114.0 (C-2), 56.6 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道的 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸^[3]一致, 鉴定

收稿日期: 2006-11-08

作者简介: 王晓飞, 药物化学在读研究生。

* 通讯作者 王晓静 E-mail: xiaojing6@gmail.com

化合物Ⅳ为3-甲氧基-4-羟基苯甲酸。

化合物Ⅴ:无色针状结晶,mp 213~214℃,ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酸^[4]一致,鉴定化合物Ⅴ为3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酸。

化合物Ⅵ:黄色粉末,盐酸-镁粉反应阳性,示为黄酮类化合物。ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据(表1)与文献报道的木犀草素^[5]一致,鉴定化合物Ⅵ为木犀草素。

化合物Ⅶ:黄色粉末,盐酸-镁粉反应阳性,示为黄酮类化合物。由ESI-MS得相对分子质量为448,结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$,确定分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 600 MHz) δ : 7.45(1H, dd, $J=8.4, 2.3$ Hz, H-6'), 7.41(1H, d, $J=2.3$ Hz, H-2'), 6.90(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.78(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.76(1H, s, H-3), 6.44(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表1。以上数据与文献报道的木犀草素-7- O - β -D-葡萄糖苷^[5]一致,故鉴定化合物Ⅶ为木犀草素-7- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物Ⅷ:黄色粉末,盐酸-镁粉反应阳性,示为黄酮类化合物。由ESI-MS得相对分子质量为432,结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$,确定分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 600 MHz) δ : 7.96(2H, d, $J=8.3$ Hz, H-3', 6'), 6.94(2H, d, $J=8.2$ Hz, H-2', 5'), 6.88(1H, s, H-3), 6.83(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 6.45(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表1。以上数据与文献报道的芹菜素-7- O - β -D-葡萄糖苷^[5]一致,故鉴定化合物Ⅷ为芹菜素-7- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物Ⅸ:黄色针状结晶,盐酸-镁粉反应阳性,示为黄酮类化合物。由ESI-MS得相对分子质量为490,结合 $^{13}\text{C-NMR}$,确定分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表1。与化合物Ⅶ的光谱数据对比,在 δ 170.4(羰基)和 δ 20.4($-\text{CH}_3$),且Glu-5向高场移动 δ 3.3, Glu-6向低场移动 δ 2.9,证明Glu-6乙酰化,故鉴定化合物Ⅸ为木犀草素-7- O - β -D-葡萄糖苷乙酸酯。

表1 化合物Ⅵ~Ⅸ的 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 150 MHz)光谱数据

Table 1 $^{13}\text{C-NMR}$ Data of compounds Ⅵ-Ⅸ (DMSO-d_6 , 150 MHz)

碳位	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ
2	164.0	164.4	164.6	164.6
3	103.0	103.3	103.3	103.3
4	181.8	182.2	182.1	182.1
5	161.6	163.1	163.1	162.8
6	99.0	99.7	100.0	99.7
7	164.3	161.5	161.3	161.3
8	94.0	95.0	94.9	94.8
9	157.4	157.1	157.1	157.1
10	103.8	105.5	105.5	105.5
1'	121.6	121.2	121.5	121.5
2'	113.5	128.8	113.7	113.7
3'	145.9	116.2	145.9	145.9
4'	149.9	161.3	150.1	150.1
5'	116.2	161.2	116.1	116.1
6'	119.2	128.8	119.3	119.3
Glu-1		100.0	99.7	99.7
Glu-2		73.2	73.3	73.2
Glu-3		76.6	76.5	76.3
Glu-4		69.7	69.7	69.9
Glu-5		77.3	77.3	74.0
Glu-6		60.7	60.7	63.6
羰基				170.4
$-\text{CH}_3$				20.8

致谢:核磁共振图谱由山东大学药学院马斌、任健代测。

References:

- [1] Zhang G G, Yeying Z B, Li Q H, *et al.* Isolation and identification of the chemical constituents from *Morus alba* L. [J]. *Chin J Med Chem* (中国药物化学杂志), 2005, 15(1): 31-34.
- [2] Liu D L, Pang F G, Zhang J X, *et al.* Studies on chemical constituents of *Bulbophyllum odoratissimum* Lindl. [J]. *Chin J Med Chem* (中国药物化学杂志), 2005, 15(2): 103-107.
- [3] Ren D M, Lou H X, Ji M. Studied on constituents of *Dracocephalum rupestra* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2005, 40(22): 1695-1696.
- [4] Wang Y C, Zhou J. Chemical constituents of *Curved flower chasalis* bark (*Chasalis curviflora*). [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30(9): 644-645.
- [5] Ren Y L, Yang J S. Studies on chemical constituents of *Saussurea tridac-tyla* Sch-Bip [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2001, 36(9): 590-593.