

裂叶苣荬菜黄酮成分的研究

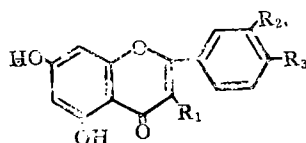
河南师范大学(新乡 453002) 渠桂荣* 刘建** 李新新

沈阳药学院天然药物研究室 王素贤 吴立军 李锐

摘要 从裂叶苣荬菜干燥全草的乙酸乙酯提取物中分得5个黄酮化合物,经化学性质和光谱特征分析分别鉴定为:金合欢素(acacetin, I)、山柰素(kaempferol, II)、柯伊利素(chrysoeriol, III)、木犀草素(tuteolin, IV)和异鼠李素(isorhamnetin, V)。其中I、II、III是首次从该植物中分离鉴定。

关键词 裂叶苣荬菜 黄酮

裂叶苣荬菜 *Sonchus arvensis* L. 为菊科苦苣菜属多年生草本植物,我国盛产于东北、西北和华北地区,资源十分丰富,世界上很多国家均盛产。李时珍的《本草纲目》记载它有清热解毒、化痰排脓之功效,作者发现它有治疗肝炎的药效,并通过药理实验和临床病例确证它对肝炎有显著疗效,为寻找其治疗肝炎的有效成分,我们对它进行了详细的化学成分研究。前文^[1,2]分别报道了它的三萜类、内酯类及黄酮类化学成分。今从干燥裂叶苣荬菜全草的乙酸乙酯萃取物中又分得8个黄酮甙元,经化学性质和波谱特征分析鉴定了其中5个,它们分别是:金合欢素(acacetin, I),山柰素(kaempferol, II),柯伊利素(chrysoeriol, III),木犀草素(tuteolin, IV)和异鼠李素(isorhamnetin, V)。其中I、II和III是首次从该植物中分得。它们的化学结构式见图。



- I $R_1=R_2=H$ $R_3=OCH_3$
II $R_1=R_3=OH$ $R_2=H$
III $R_1=H$ $R_2=OCH_3$ $R_3=OH$
IV $R_1=H$ $R_2=R_3=OH$
V $R_1=R_3=OH$ $R_2=OCH_3$

1 仪器和试剂

实验用药材采于河南省南乐县。紫外光

图 化合物I~V的化学结构式

谱测定用Perkin-Elmer Lambda-17;红外光谱测定用Pye Unicam SP-300;质谱用Jed-ld-300;核磁共振仪用F_x-500Q;元素分析用PE 2400型C、H、N元素分析仪。柱层析硅胶为青岛海洋化工厂生产,薄层用硅胶为Merck公司产,其它试剂均为分析纯。

2 分离和提取

干燥裂叶苣荬菜全草2.3kg,用70%乙醇热回流提取3次,每次2h。提取液用旋转蒸发器低温减压浓缩至浓膏,然后依次用苯、乙酸乙酯、正丁醇萃取。乙酸乙酯萃取液回收溶剂后得乙酸乙酯膏5.6g,用适量甲醇溶解后再用9g(100目)硅胶拌样,然后用130g(200~300目)硅胶柱层析,以氯仿,氯仿-甲醇,甲醇梯度洗脱。按先后次序分别得到化合物I~V的粗品,其中粗品I~III分别用小柱硅胶层析后以甲醇重结晶分别得到纯化合物I~III。粗品IV和V用硅胶制备薄层层析(展开剂:苯-甲醇75:25)后,甲醇重结晶分别得到IV和V。

*Address: Qu Guirong, Department of Chemistry, Henan Normal University, Xinxiang

**河南省郑州纺专进修学生

3 鉴定

化合物 I：浅黄色粉末，mp259~262℃ (MeOH)，HCl-Mg粉反应阳性，AlCl₃荧光加强，提示该化合物为黄酮类物质^[4]。元素分析实测值(%)：C 67.55，H 4.22；MS m/z (%)：284 (M⁺, 100)，256 (M-28, 57)，153 (2)，152 (6)，132 (15)。故其分子式应为C₁₆H₁₂O₅。UVλ_{max}nm：268，303 (sh)，329 (MeOH)；276，295，364 (NaOMe)。与甲醇中UV谱相比，带 I 红移35nm，证明B环上无4'-OH，或4'-OH被取代。260，277，292，302，344，382 (AlCl₃) 示分子中有3位或5位羟基或邻二酚羟基。279，294，300，338，379 (AlCl₃/HCl) 与AlCl₃中的UV谱相比几乎不变化说明分子中仅有3位或5位羟基而无邻二酚羟基。267，297，358 (NaOAe) 与甲醇UV光谱相比，带 II 红移8nm，示A环上有7-OH，269，309，331 (NaOAc/H₃BO₃) 也证明无邻二酚羟基。¹H和¹³CNMR数据见表1，2。综合以上数据推断该化合物为4'-甲氧基-5，7-二羟基黄酮即金合欢素。其波谱数据与文献^[5]报道的金合欢素一致。

表 1 化合物 I ~ V 的¹HNMR数据 (DMSO-d₆, δppm)

碳位	I	II	III	IV	V
3	6.55(1H,s)		6.40(1H,s)	6.69(1H,d)	
6	6.22(1H,d)	6.29(1H,d)	6.21(1H,d)	6.20(1H,d)	6.19(1H,d)
8	6.64(1H,d)	6.55(1H,d)	6.43(1H,d)	6.46(1H,d)	6.48(1H,d)
2'	7.88(1H,d)	8.20(1H,d)	7.70(1H,d)	7.04(1H,d)	7.74(1H,d)
3'	7.03(1H,d)	7.00(1H,d)	3.97(3H,s,OCH ₃)		3.83(3H,s,OCH ₃)
4'	3.90(3H,s,OCH ₃)				
5'	7.03(1H,d)	7.00(1H,d)	6.83(1H,d)	6.90(1H,d)	6.93(1H,d)
6'	7.88(1H,d)	8.20(1H,d)	7.80(1H,d)	7.44(1H,dd)	7.68(1H,dd)

表 2 化合物 I ~ V 的¹³CNMR数据 (DMSO-d₆, δppm)

碳位	I	II	III	IV	V
2	160.4	146.0	163.7	164.5	146.9
3	107.0	135.4	103.6	103.3	135.8
4	175.3	175.4	181.0	182.2	175.9
5	159.0	156.0	157.1	157.9	156.2
6	96.1	98.1	98.6	99.1	98.1
7	162.1	163.8	164.2	164.6	164.0
8	95.1	93.1	94.1	94.2	93.2
9	160.0	160.2	161.6	162.0	160.5
10	106.0	102.6	103.3	104.2	103.0
1'	121.5	121.7	120.4	119.2	122.1
2'	127.7	129.2	110.2	113.8	115.2
3'	115.8	115.3	150.8	146.1	147.1
4'	160.6	159.0	148.1	150.1	147.6
5'	115.8	115.3	115.8	116.4	115.7
6'	127.7	129.2	121.7	122.1	120.1

存在。加入NaOAc后：274，示有7-OH，加入NaOAc/H₃BO₃后，267，294 (sh)，369证明无邻二酚羟基。化合物 II 的化学性质与波谱特征与文献^[6]报道的3，5，7，4-四羟

化合物 I：淡黄色针晶，mp275~278℃ (MeOH)，HCl-Mg粉反应阳性，FeCl₃反应阳性，二氧化锆反应呈黄色，加柠檬酸后黄色不退，Molish反应阴性，示为黄酮甙元^[4]。元素分析实测值(%)：C 62.96，H 4.01，EI-MS m/z (%)：286 (M⁺, 100)，285 (M⁺-1, 37)，153 (A₁ + H, 6)，121 (B₂, 15)。推测其分子式为C₁₅H₁₀O₆。IRν_{max}^{KBr}cm⁻¹：3300 (ν_{OH})，1655 (ν_{C=O})，1608，1600，1503 (Ar)。¹H和¹³CNMR数据见表1，2。UVλ_{max}nm：266，366 (MeOH)，277，320，408 (NaOMe) 示有4'-OH，268，303 (sh)，350，424 (AlCl₃)，268，303 (sh)，348，424 (AlCl₃/HCl) 示有3，5-二羟基

基黄酮即山柰素一致。

化合物Ⅲ：金黄色片晶， $mp > 320^{\circ}\text{C}$ (MeOH)，HCl-Mg粉反应显粉红色， AlCl_3 荧光加强，Molish反应阴性，示为黄酮类化合物。元素分析实测值(%)：C 64.03，H 4.06。EI-MS m/z (%)：300 (M^+ , 100)，152 (A_1 , 8)，148 (B_2 , 18) 示B环上有-OH和-OCH₃取代，推测其分子式可能为 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。UV λ_{max} ：240，269，346 (MeO-H)；264，328，403 (NaOMe)，比甲醇中带I红移57nm，且强度不变，示B环上有4'-OH；262，274，296，390 (AlCl_3) 示有3,5-羟基或邻二酚羟基；259，276，294，353，386 (AlCl_3/HCl)，与 AlCl_3 中相比几乎无变化，排除了邻二酚羟基的存在。271，321，391 (NaOAc) 示有7-OH，268，394 (NaOAc/ H_3BO_3) 也证明无邻二酚羟基存在。其 ^1H 和 ^{13}C NMR数据见表1，2，与文献^[7]报道的5，7，4'-三羟基3'-甲氧基黄酮(柯伊利素)的NMR数据一致，故化合物Ⅲ鉴定为柯伊利素。

化合物Ⅳ：黄色针晶， $mp > 320^{\circ}\text{C}$ (MeOH)，HCl-Mg粉和 AlCl_3 反应阳性，证明是黄酮类化合物，元素分析与MS数据推测分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8$ ，UV诊断试剂证明为5，7，3'，4'-四羟基取代，其 ^1H 和 ^{13}C NMR与5，7，3'，4'-四羟基黄酮即木犀草素的文献值^[7,8]一致，故化合物Ⅳ鉴定为木犀草素。

化合物Ⅴ：黄色针晶， $mp\ 304\sim 306^{\circ}\text{C}$ (MeOH)，其化学性质和 ^1H 和 ^{13}C NMR、MS、IR及UV各种诊断试剂下的波谱数据均与文献^[9]报道的3，5，7，4'-四羟基3'-甲氧基黄酮即异鼠李素一致，故化合物Ⅴ鉴定为异鼠李素。

致谢：原植物由河南师大生物系张名哲教授鉴定；IR谱由河南师大测试中心汤俊明同志测定； ^1H 和 ^{13}C NMR由化工部感光材料科技开发中心李文测定；MS由辽宁省分析测试中心质谱室测定。

参 考 文 献

- 1 Antt A. Weeds Weed Control, 1983, 24(1): 343
- 2 渠桂荣, 等. 中国中药杂志, 1993, 18(2): 101
- 3 渠桂荣, 等. 中草药, 1992, 23(8): 412
- 4 中科院上海药物研究所. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学技术出版社, 1981.
- 5 Reed R I, et al. J Chem Soc (C), 1963, 5945
- 6 谭鸣鸿, 等. 中草药, 1990, 21(8): 6
- 7 于德泉, 等. 分析化学手册. 第五分册. 1989. 212、735、738、758
- 8 陈 杰, 等. 中草药, 1987, 18(2): 7
- 9 陈 燕, 等. 中草药, 1990, 21(2): 2

(1993-07-17收稿)

(上接第232页)

数 $J = 7.0\text{Hz}$ ，表明 β -甙键的存在^[7]。故推定Ⅶ的结构为豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖甙。 ^{13}C NMR、 ^1H NMR数据见表1、表2。

参 考 文 献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上海: 上海人民出版社, 1977. 1496
- 2 CA 1975, 83: 11087s
- 3 Rubinstein I, et al. Phytochem, 1976, 15: 195
- 4 Ogunkoga L, et al. Phytochem, 1981, 20: 125
- 5 Budzikiewicz H, et al. J Amer Chem Soc, 1963, 85: 3663
- 6 Razdan T K, et al. Phytochem, 1988, 27: 1890
- 7 徐文豪. 药学学报, 1987(11): 869

(1993-08-01收稿)