

# 中华苦苣菜化学成分的研究

山东中医学院天然药物研究所(济南 250014) 周宏雷\* 袁久荣

**摘 要** 自菊科植物中华苦苣菜 *Ixeris chinensis* 的全草中首次分得 5 种结晶, 经理化常数测定和波谱分析, 分别鉴定 I 为十八碳酸, II 为二十六烷醇, III 为  $\beta$ -谷甾醇, IV 为木犀草素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙, V 为洋芹素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙。

**关键词** 中华苦苣菜 木犀草素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙 洋芹素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙

中华苦苣菜 *Ixeris chinensis* (Thunb.) Nakai 系菊科苦苣菜属植物, 又名苦菜、山苦苣、小苦苣、黄鼠草等, 主要分布在北部、南部及东部省区。全草入药, 具有清热解毒、凉血消肿等功效, 用于治疗肺癰、乳癰、痢疾肠炎及无名肿痛等多种疾病<sup>[1~3]</sup>。其化学成分未见有报道, 为此对其全草的化学成分进行了研究。从该植物的石油醚部分和乙酸乙酯部分中共分得 5 种化合物, 经理化常数测定, 波谱分析及与有关图谱对照, 分别鉴定为十八碳酸(I), 二十六烷醇(II),  $\beta$ -谷甾醇(III), 木犀草素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(IV), 洋芹素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(V)。这 5 种化合物系首次由该植物中分得, 其中化合物 I 和 V 首次从苦苣菜属植物中分得, IV 和 V 的化合物结构式见图。

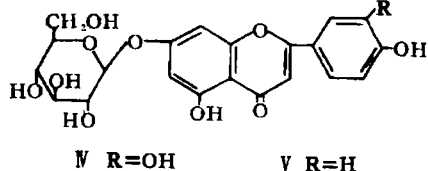


图 化合物 IV 和 V 的化学结构式

木犀草素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙对呼吸系统、心血管系统有较好疗效<sup>[4]</sup>。洋芹素类化合物对平滑肌具有中度的解痉作用<sup>[4]</sup>。

## 1 仪器和材料

X<sub>4</sub> 型显微熔点测定仪(温度计未校正); 紫外光谱仪日本岛津 UV-3000 型; 红外光谱

仪 Nicolet 750 型; 质谱仪 FINIGIN MAT 711 型; 核磁共振仪 Varian XL Genini-300 型(DMSO-d<sub>6</sub> 为溶剂, TMS 为内标)。柱层析用硅胶系青岛海洋化工厂产品; 柱层析用聚酰胺为上海警备区后勤部综合厂生产。

中华苦苣菜采集于山东济南市郊区。

## 2 提取和分离

中华苦苣菜干燥全草 3.2kg, 粉碎后用工业乙醇回流提取、过滤, 滤液减压浓缩得浸膏约 400g。浸膏加入 0.6kg 硅藻土, 拌匀干燥后装柱, 分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、无水乙醇洗脱。各洗脱液减压浓缩, 共得 4 部分浸膏。取石油醚浸膏 25g 进行硅胶柱层析, 以不同比例的石油醚-乙酸乙酯洗脱, 合并相同组分, 多次重结晶, 得晶 I、II、III。取乙酸乙酯部分浸膏 25g 进行聚酰胺常压柱层析, 以不同浓度乙醇洗脱, 得黄酮粗品。黄酮粗品采用硅胶制备薄层层析, 用氯仿-甲醇-乙酸(79:20:1)展开, 经稀乙醇反复重结晶, 得晶 IV、V。

## 3 鉴定

晶 I: 白色片状结晶, mp66~67℃。与十八碳酸标准品混合熔点不降低, 两者在同一薄层板上展开 R<sub>f</sub> 值一致, 且晶 I 与标准品 IR 图谱一致, 因此鉴定晶 I 为十八碳酸。

晶 II: 白色片状结晶, mp76~77℃, UV 在 200nm 左右有弱吸收, IR 显示在 3329.0cm<sup>-1</sup> (O-H), 1064.7cm<sup>-1</sup> (C-O), 719.2cm<sup>-1</sup>

\* Address: Zhou Honglei, Institute of Natural Materia Medica, Shandong College of Traditional Chinese Medicine, Jinan

$[(CH_2)_n, n > 4]$ , 表明晶Ⅱ是长链高级酯脂肪醇, MS $m/z$ : 381.4 (M-1), 364.4 (M-H $_2$ O), 336.3 (M-H $_2$ O-C $_2$ H $_4$ ),  $^1H$ NMR  $\delta$ ppm: 3.65 (2H, t, CH $_2$ OH), 1.25 [48H, (CH $_2$ ) $_{24}$ ], 0.88 (3H, t, CH $_3$ CH $_2$ -).  $^{13}C$ NMR 光谱显示 63.2 (-CH $_2$ OH), 32.8 (-CH $_2$ CH $_2$ OH), 31.9 (-CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ OH), 29.7 (-CH $_2$ -), 14.1 (-CH $_3$ ). 因此推断晶Ⅱ是二十六烷醇。

晶Ⅲ: 白色片状结晶, mp 140℃, 与  $\beta$ -谷甾醇标准品在同一薄层板上展开 R $_f$  值一致, 两者混合熔点不降低, 晶Ⅲ的 IR 谱与  $\beta$ -谷甾醇的 IR 谱一致, 故推断晶Ⅲ是  $\beta$ -谷甾醇。

晶Ⅳ: 棕黄色结晶(含水乙醇), mp 256~258℃, HCl-Mg 粉反应阳性, Molish 反应阳性。UV 谱数据见表 1, 示为黄酮甙类, 有 5, 3', 4'-三 OH 存在, 7-OH 被取代<sup>[5]</sup>, MS $m/z$ : 286 (甙元碎片), 258 (甙元-CO)。 $^1H$ NMR (300MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ ppm: 7.48 (1H, d, J=2.11, C $_2$ -H), 7.43 (1H, d, J=3.15, C $_6$ -H), 6.90 (1H, d, J=2.01, C $_5$ -H), 表明 B 环为 3', 4'-二 OH 取代, 6.81 (1H, d, J=2.01, C $_8$ -H), 6.76 (1H, s, C $_3$ -H), 6.46 (1H, d, J=2.07, C $_6$ -H), 表明 A 环为 5, 7 位取代, 5.11 (1H, d, J=7.14, 质子 C $_7$ -H), 结合  $^{13}C$ NMR 数据(表 2), 推断成甙位置在 7 位上, 葡萄糖基为  $\beta$  型, 与  $^{13}C$ NMR 文献<sup>[6]</sup>比较, 鉴定晶Ⅳ为木犀草素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙。

晶Ⅴ: 淡黄色结晶(含水乙醇), mp 226~228℃, HCl-Mg 粉反应阳性, Molish 反应阳性。UV 谱数据见表 1, 示为黄酮甙类, 有 4', 5-二 OH, 且 B 环无邻二 OH 存在<sup>[5]</sup>, MS $m/z$ : 270 (甙元), 242 (甙元-CO)。 $^1H$ NMR (300MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ ppm: 7.97 (2H, d, C $_2$ -H, C $_6$ -H), 6.95 (1H, s, C $_3$ ,  $s'$ -H), 表明 B 环为 C $_4$ , OH 取代; 6.89 (1H, s, C $_3$ -H), 6.84 (1H, d, J=2.07, C $_8$ -H), 6.43 (1H, d, J=2.07, C $_6$ -H), 表明 A 环 5, 7 位有取代; 5.07 (1H, d, J=7.83Hz, C $''_1$ -H), 结合  $^{13}C$ NMR 数据(表 2), 推断成甙位置在 C $_7$  位上, 葡萄糖基为  $\beta$

型, 与文献<sup>[6]</sup>比较, 鉴定Ⅴ为洋芹素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙。

表 1 晶Ⅳ和Ⅴ的紫外光谱数据( $\lambda$ , nm)

| 溶 剂                           | Ⅳ                    | Ⅴ                  |
|-------------------------------|----------------------|--------------------|
| MeOH                          | 255, 268sh, 348      | 268, 330           |
| MeOH + NaOMe                  | 262, 408             | 267, 292           |
| MeOH + AlCl $_3$              | 274, 428             | 275, 301, 349, 383 |
| MeOH + AlCl $_3$ + HCl        | 276, 295sh, 361, 389 | 276, 300, 341, 381 |
| MeOH + NaOAc                  | 270, 414             | 268, 390           |
| MeOH + NaOAc + H $_3$ BO $_3$ | 268, 395             | 268, 338           |

表 2 晶Ⅳ和Ⅴ的  $^{13}C$ NMR 光谱数据( $\delta$ ppm)

| C 位 | Ⅳ     | Ⅴ     | C 位 | Ⅳ     | Ⅴ     |
|-----|-------|-------|-----|-------|-------|
| 2   | 164.4 | 161.1 | 3'  | 145.6 | 115.8 |
| 3   | 102.9 | 103.0 | 4'  | 150.1 | 160.9 |
| 4   | 181.7 | 181.7 | 5'  | 115.8 | 115.8 |
| 5   | 160.8 | 161.1 | 6'  | 119.1 | 128.4 |
| 6   | 99.3  | 99.3  | 1'' | 99.7  | 99.8  |
| 7   | 162.8 | 162.8 | 2'' | 72.9  | 72.8  |
| 8   | 94.6  | 94.8  | 3'' | 77.0  | 76.1  |
| 9   | 156.9 | 156.8 | 4'' | 69.3  | 69.3  |
| 10  | 105.2 | 105.4 | 5'' | 76.1  | 76.9  |
| 1'  | 120.9 | 120.9 | 6'' | 60.5  | 60.3  |
| 2'  | 113.2 | 128.4 |     |       |       |

致谢: 北京中医药大学中心实验室代测  $^1H$ ,  $^{13}C$ NMR, 兵器工业部第五三所代测 MS, 本院省重点实验室代测 UV 谱及 IR 谱; 药用植物教研室丁作超教授鉴定原植物。

参 考 文 献

1 中国科学院北京植物研究所. 中国高等植物图鉴. 第四册. 北京: 科学出版社, 1975. 702  
2 中国医学科学院药用植物资源开发研究所等. 中药志. 第四册. 北京: 人民卫生出版社, 1988. 73  
3 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海人民出版社, 1972. 186  
4 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986. 698, 681, 66  
5 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981. 402  
6 Harborne J B, et al. The Flavonoids; Advances in Research. New York: Chapman and Hall, 1982. 73, 61

(1994-10-25 收稿)