

多舌飞蓬化学成分的研究[△]

中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室(650204)

李 波* 赵映梅**

林中文 孙汉董

摘 要 从菊科植物多舌飞蓬 *Erigeron multiradiatus* 中分得 7 个化合物,通过光谱分析鉴定为芹菜素-7-氧-葡萄糖醛酸丁酯(I)、芹菜素(II)、山奈酚(III)、山奈酚-7-氧-鼠李糖苷(IV)、山奈酚-3-氧-葡萄糖-7-氧-鼠李糖苷(V)、合欢酸(VI)、豆甾醇葡萄糖苷(VII)。其中 I 为一新化合物。

关键词 多舌飞蓬 飞蓬属 芹菜素-7-氧-葡萄糖醛酸丁酯

Studies on the Chemical Constituents of Multiradiate Fleabane (*Erigeron multiradiatus*)

Li Bo, Zhao Yingmei, Lin Zhongwen, *et al.* (Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract Seven compounds were isolated from *Erigeron multiradiatus* (Wall.) Benth.. They were identified as apigenin-7-*O*- β -D-glucuronide butyl ester (I), apigenin (II), kaempferol (III), kaempferol-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (IV), kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (V), echinocystic acid (VI), and stigmasterol glucoside (VII), on the basis of spectral methods. Among them, I was a new compound.

Key words *Erigeron multiradiatus* (Wall.) Benth. apigenin-7-*O*- β -D-glucuronide butyl ester

多舌飞蓬 *Erigeron multiradiatus* (Wall.) Benth. 系菊科飞蓬属多年生草本植物。分布于我国西藏、云南、四川等地^[1]。民间用作治疗脑偏瘫后遗症药物灯盏花^[2]的代用品。有关该植物的化学成分研究未见详细报道。我们从云南丽江产多舌飞蓬全草的丙酮-水提取物中分离得到 7 个化合物,分别鉴定为芹菜素-7-氧-葡萄糖醛酸丁酯(I)、芹菜素(II)、山奈酚(III)、山奈酚-7-氧-鼠李糖苷(IV)、山奈酚-3-氧-葡萄糖-7-氧-鼠李糖苷(V)、合欢酸(VI)、豆甾醇葡萄糖苷(VII)。其中化合物 I 以前未见文献报道。

化合物 I, mp 237℃~240℃, 由质谱及¹³CNMR 谱推知其分子式为 C₂₅H₂₆O₁₁ (M⁺ 502)。比较 I 和已知化合物芹菜素-7-氧-葡萄糖苷的¹H 及¹³CNMR 谱可以推知 I 为芹菜素-7-氧-葡萄糖醛酸苷类化合物^[3]。由于 I 的光谱中有一组正丁氧基的信号: δ_{H} 0.69 (3 H, t, 7.4), 1.25 (2 H, m), 1.50 (2 H, m), 4.18 (2 H, t, 6.6); δ_{C} 13.7, 19.2, 30.8 和 65.2。另外 I 的¹³C NMR 谱中葡萄糖醛酸羰基信号的高场位移(δ_{C} 169.8)以及 IR 谱中 1729 cm⁻¹ 的吸收等,表明分子中有一个正丁氧基以葡萄糖醛酸丁酯的形式存在。HMBC

* Address: Li Bo, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming

李 波 男, 34 岁, 药理学博士, 1986 年毕业于上海医科大学药学专业, 现任中国科学院昆明植物研究所副研究员。主要从事植物中有生物活性化学成分的提取分离, 结构鉴定, 化学转化及应用等方面的研究。曾对地衣、红豆杉、灯盏花等植物的化学成分进行了深入系统的研究。已在国内外刊物上发表学术论文 10 余篇。

** 云南省中医学院九八届毕业生

[△] 云南省应用基础研究基金, 中国科学院留学择优基金, 云南省中青年学术和技术带头人后备人才第三层次人选培养基金联合资助。

谱中观察到的 C₆和 H-1^m, C₇ 和 H-1ⁿ的相关信号也进一步证明了葡萄糖醛酸丁酯的存在以及葡萄糖醛酸丁酯在芹菜素 C₇ 位的连结。¹HNMR 谱中 δ_H6.02(d, J=7.4 Hz, H-1ⁿ)的信号表明了葡萄糖醛酸的 β-构型。化合物 I 的¹H 和¹³CNMR 光谱数据表 1。

表 1 化合物 I 的¹H 和¹³CHMR 数据(C₅D₅N)

Position	δC(DEPT)	δH(J)	Position	δC(DEPT)	δH(J)
2	165.0(C)		1 ⁿ	101.9(CH)	6.02(1H,d,7.4)
3	104.1(CH)	6.89(1H,s)	2 ⁿ	74.5(CH)	4.42(1H,m)
4	182.9(C)		3 ⁿ	77.7(CH)	4.47(1H,m)
5	162.9(C)		4 ⁿ	72.8(CH)	4.63(1H,t,9.3)
6	100.7(CH)	6.86(1H,d,2.1)	5 ⁿ	77.4(CH)	4.91(1H,d,9.7)
7	163.7(C)		6 ⁿ	169.8(C)	
8	95.4(CH)	7.12(1H,d,2.0)	1 ^r	65.2(CH ₂)	4.18(1H,t,6.6)
9	157.9(C)		2 ^r	30.8(CH ₂)	1.50(2H,m)
10	106.8(C)		3 ^r	19.2(CH ₂)	1.25(2H,m)
1 ^r	122.0(C)		4 ^r	13.7(CH ₃)	0.69(3H,t,7.4)
2 ^r ,6 ^r	129.0(CH)	7.83(2H,d,8.8)			
3 ^r ,5 ^r	116.9(CH)	7.20(2H,d,8.5)			
4 ^r	162.7(C)				

以上光谱数据根据 HH-COSY,CH-COSY,及 HMBC 谱进行全指定。

根据以上光谱数据分析推断化合物 I 的结构式见图 1。

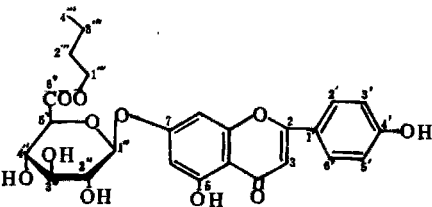


图 1 化合物 I 的化学结构式

1 仪器

熔点用 XRC-1 型显微熔点测定仪测定,温度未校正;红外光谱用岛津 IR-435 型红外光度计测定;核磁共振谱用 Bruker AM-400 及 DRX-500 型波谱仪测定,TMS 为内标;质谱用 VG Autospec-3000 型质谱仪测定;硅胶薄板及柱层析硅胶为青岛海洋化工厂出品。

2 提取和分离

多舌飞蓬干燥全草 2.6 kg 粉碎后用丙酮-水(6:4)浸提 4 次,滤液合并,滤渣继续用水回流提取 3 h,滤液合并,回收丙酮,浓

缩物用石油醚萃取除去脂溶性杂质后继续用 EtOAc 萃取,蒸干溶剂后得 EtOAc 部分 51.5 g。残余物用 *n*-BuOH 萃取得 *n*-BuOH 部分 58.5 g。EtOAc 部分上 MCI gel CHP20P 柱脱色,用甲醇洗脱得甲醇部分 30.5 g。上硅胶柱层析,用 MeOH-CHCl₃ 洗脱得芹菜素(31 mg, II)、山奈酚(8 mg, III)、山奈酚-7-氧-鼠李糖苷(344 mg, IV)及豆甾醇葡萄糖苷(62 mg, VI)。*n*-BuOH 部分硅胶柱层析,用 MeOH-CHCl₃ 洗脱得芹菜素-7-氧-葡萄糖醛酸丁酯(105 mg, I)、山奈酚-3-氧-葡萄糖-7-氧-鼠李糖苷(25 mg, V)及合欢酸(95 mg, VI)。

3 鉴定

化合物 I:淡黄色粉末状结晶,mp 237℃~240℃(MeOH),C₂₅H₂₆O₁₁,FABMS m/z:593(M+Gly-H)⁺,501(M-H)⁺,269(M-GluCA butyl ester-H)⁺。IR_{vmax}(KBr) cm⁻¹:3 382,2 963,1 729,1 659,1 603,1 494,1 340,1 244,1 177,1 067,835,622。¹H 和¹³C NMR 数据见表 1。

化合物 II:土黄色粉末状结晶,mp 319℃~321℃(MeOH),C₁₅H₁₀O₅,FABMS m/z:361(M+Gly-H)⁺,269(M-H)⁺,¹H 和¹³CNMR 数据和文献报道芹菜素的一致^[3]。

化合物 III:橙黄色针晶,mp 267℃~270℃(MeOH),C₁₅H₁₀O₆,FABMS m/z:377(M+Gly-H)⁺,285(M-H)⁺,¹H 和¹³CNMR 数据和文献报道山奈酚的一致^[3]。

化合物 IV:黄色针晶,mp 229℃~232℃(MeOH),C₂₁H₂₀O₁₀,FABMS m/z:523(M+Gly-H)⁺,431(M-H)⁺,285(M-Rha-H)⁺。¹H 和¹³CNMR 数据和文献报道山奈酚-7-氧-鼠李糖苷的一致^[4]。

化合物 V:淡黄色针晶,mp 259℃~261℃(MeOH),C₂₇H₃₀O₁₅,FABMS m/z:594(M)⁺。¹H 和¹³CNMR 数据和文献报道山奈酚-3-氧-葡萄糖-7-氧-鼠李糖苷的一致^[3]。

化合物 VI:白色针晶,mp 270℃~273℃
(下转第 594 页)

连续给药 60 d 后,每鼠眼眶取血 10 μ L,用双蒸水稀释至 1.0 mL;同时选 2 月龄健康 NIH 小鼠雌雄各 5 只作青年小鼠对照组,每鼠眼眶取血 10 μ L,用双蒸水稀释至 1.0 mL。GSH-Px 活性测定采用 DTNS 直接比色法^[5,6],结果见表 3。

表 2 鲤鱼精巢 DNA 对 POD 活性的影响
($\bar{x}\pm s, n=10$)

组别	剂量 (mg/kg)	POD 活性 (U/mL)	提高率 (%)
青年小鼠空白对照	—	413.1 $\pm$ 25.6***	—
老年小鼠空白对照	—	271.7 $\pm$ 20.5	—
老年鼠 DNA 高剂量	120	361.1 $\pm$ 22.7***	32.9
老年鼠 DNA 低剂量	60	348.6 $\pm$ 21.2***	28.3
老年小鼠 Vit E	120	355.2 $\pm$ 23.4***	30.7

与老年小鼠空白对照组比较:*** $P<0.001$

表 3 鲤鱼精巢 DNA 对 GSH-Px 活性的影响
($\bar{x}\pm s, n=10$)

组别	剂量 (mg/kg)	GSH-Px 活性 (U/mL)	提高率 (%)
青年小鼠空白对照	—	28.3 $\pm$ 2.1***	—
老年小鼠空白对照	—	16.3 $\pm$ 1.8	—
老年鼠 DNA 高剂量	120	22.9 $\pm$ 1.9***	40.5
老年鼠 DNA 低剂量	60	21.4 $\pm$ 1.8***	31.3
老年小鼠 Vit E	120	22.7 $\pm$ 2.2***	39.3

与老年小鼠空白对照组比较:*** $P<0.001$

由表 3 可见,老龄小鼠血中 GSH-Px 活性比青年小鼠明显降低,其活力只有青年小鼠的 57.6%,老龄小鼠服用鲤鱼精巢 DNA 或 Vit E 后,其 GSH-Px 活力明显提高。

3 讨论

SOD、CAT、POD、GSH-Px 是动物机体内的抗氧化酶,其作用是清除自由基,防止自由基对细胞结构的损伤,它们的活性随着年龄的增长而下降,因此是老化负相关酶,测定

它们的活性可以反映动物的衰老状况。随着年龄的增长,抗氧化酶清除活性氧自由基的能力逐渐下降,从而引起活性氧自由基及脂质过氧化产物日益增多,最终导致机体衰老和老年性疾病的发生^[7]。抗氧化酶的增龄性失活可能是由于编码抗氧化酶的基因及抗氧化酶本身受到自由基损伤所致^[8,9],老龄动物机体内由于抗氧化酶活力不足,细胞生命活动过程中产生的自由基不能得到有效的清除,自由基不断损伤细胞的结构,损伤的不断积累最终导致细胞衰亡和动物机体的衰老。老龄小鼠服用鲤鱼精巢 DNA 一段时期以后,其体内的 SOD、CAT、POD、GSH-Px 活性均显著提高,因而其衰老的速度得到一定程度的遏制。鲤鱼精巢 DNA 提高老龄小鼠体内抗氧化酶的活性的机制,可能是它能直接清除自由基,减少自由基对抗氧化酶的损伤,也可能是增加了抗氧化酶的表达,其具体作用机制正在研究之中。

参考文献

1 唐孝礼,等. 中山大学学报(自然科学版),1998,37(增刊):74
2 唐孝礼,等. 中山大学学报(自然科学版),1998,37(4):125
3 唐孝礼,等. 中国老年学杂志,1999,19(2):101
4 陈 勤主编. 抗衰老研究实验方法. 北京:中国医药科技出版社,1996:458,501
5 荣征星,等. 生物化学与生物物理进展,1994,21(4):362
6 柯雪红,等. 中国老年学杂志,1997,17(4):205
7 Jung K, et al. Free Radic Biol Med, 1996,20(4):613
8 Hayakawa M, et al. Biochem Biophys Res Commun, 1996,226(2):369
9 Filser N, et al. Biochem Biophys Res Commun, 1997, 233(1):102

(1999-03-28 收稿)

(上接第 562 页)
(MeOH-CHCl₃), C₃₀ H₄₈ O₄, FABMS m/z: 471(M-H)⁺. ¹H 和 ¹³C NMR 数据和文献报道合欢酸的一致^[5]。

化合物 VII:无色块状结晶, mp272℃~274℃(MeOH),经薄层层析对照和已知标准品豆甾醇葡萄糖苷一致。

参考文献

1 中国植物志编委会. 中国植物志. 第七十四卷. 北京:科学出版社,1985:296
2 郭济贤,等. 中成药研究,1987,8:30
3 Markham K R, et al. Tetrahedron, 1978,34:1389
4 Farkas L, et al. Phytochemistry, 1976,15:215
5 Akai E, et al. Chem Pharm, Bull 1985,33(9):3715

(1998-11-18 收稿)