

红凤菜化学成分研究

卓敏¹, 吕寒¹, 任冰如¹, 李维林^{1*}, 赵志强², 张涵庆^{1*}

(1. 江苏省中国科学院植物研究所 南京中山植物园, 江苏 南京 210014; 2. 江苏省科技厅, 江苏 南京 210008)

摘要: 目的 研究菊科三七草属植物红凤菜 *Gynura bicolor* DC. 地上部分的化学成分。方法 采用硅胶、凝胶柱色谱等方法分离化合物, 运用理化性质和现代光谱技术鉴定化合物的结构。结果 分离得到17个化合物, 分别鉴定为: 十八碳脂肪醇()、十一碳脂肪酸()、二十六碳脂肪酸()、三十碳脂肪酸()、己烷()、对羟基苯甲酸()、山柰酚()、山柰酚-3-O-β-D-葡萄糖苷()、高车前苷()、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(6→1)-α-L-鼠李糖苷()、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(6→1)-α-L-鼠李糖苷()、槲皮素-双-3-O-β-葡萄糖苷()、β-香树脂醇()、α-香树脂醇()、β-香树脂醇-3-O-β-葡萄糖苷()、乙酰表木栓醇()、β-谷甾醇()。结论 全部17个化合物均为首次从红凤菜中分离得到。

关键词: 三七草属; 红凤菜; 化学成分

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)01-0030-04

红凤菜 *Gynura bicolor* DC. 又名观音苋、紫背天葵、木耳菜、血皮菜、水三七, 为菊科三七草属多年生草本, 分布于江西、福建、台湾、广东、广西、四川及云南等地^[1]。喜温暖、湿润气候, 抗逆性强, 耐阴、耐旱、耐热、耐瘠薄, 但不太耐寒, 露地种植遇霜冻即全株凋萎。据记载红凤菜有清热凉血、解毒消肿作用, 主治咳血、崩漏、外伤出血、痛经等^[2]。作为一种蔬菜, 红凤菜含有丰富的矿质元素和氨基酸等营养成分^[3, 4]。目前关于该植物的化学成分研究仅报道有花青苷成分^[5]和挥发性萜类成分^[5, 6]。笔者首次对红凤菜的化学成分进行了系统分离, 从其乙醇提取物中分离得到17个化合物, 分别鉴定为: 十八碳脂肪醇()、十一碳脂肪酸()、二十六碳脂肪酸()、三十碳脂肪酸()、己烷()、对羟基苯甲酸()、山柰酚()、山柰酚-3-O-β-D-葡萄糖苷()、高车前苷()、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(6→1)-α-L-鼠李糖苷()、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(6→1)-α-L-鼠李糖苷()、槲皮素-双-3-O-β-葡萄糖苷()、β-香树脂醇()、α-香树脂醇()、β-香树脂醇-3-O-β-葡萄糖苷()、乙酰表木栓醇()、β-谷甾醇()。全部17个化合物均为首次从红凤菜中分离得到。

1 仪器与材料

熔点用 Reichert 型显微熔点测定仪测定, 紫外光谱用 Shimadzu UV-2501PC 型紫外分光光度计测定, 质谱用 Packard 1100 MSD 型质谱仪测定

(TMS 内标), 核磁共振用 Varian Inova-400 型核磁共振仪测定, 硅胶(200~300目、300~400目)为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品, 聚酰胺(100~200目)为青岛海洋化工厂产品。植物材料采自江苏省中国科学院植物研究所(南京中山植物园)苗圃, 由本所郭荣麟研究员鉴定。

2 提取和分离

8~10月采收红凤菜地上部分, 自然风干。取干样10 kg 粉碎, 过60目筛, 分别用95%、75%、60%乙醇冷浸提取, 每次7 d。提取液合并, 回收乙醇。浸膏混悬于水中, 先后用石油醚、醋酸乙酯萃取, 提取液分别减压浓缩至浸膏。

取醋酸乙酯部分(78 g)上硅胶柱色谱, 以溶剂系统CHCl₃-CH₃OH 梯度洗脱, 分为3个部分。第1部分为氯仿洗脱液, 减压浓缩后反复上硅胶柱, 以石油醚-丙酮和石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得到化合物~。第2部分为氯仿-甲醇(50:1)洗脱液, 减压浓缩后上硅胶柱, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 分别收集, 交替使用低压硅胶柱(石油醚-丙酮)、C₁₈柱(甲醇-水)和 Sephadex LH-20 凝胶柱(氯仿-甲醇-丙酮)色谱, 得到化合物~。第3部分为氯仿-甲醇(50:1以后)洗脱液, 减压浓缩后上硅胶柱, 以氯仿-甲醇洗脱, 分段收集, 再经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(氯仿-甲醇、氯仿-甲醇-醋酸乙酯)以及聚酰胺低压柱色谱(乙醇-水)和 C₁₈反相柱色谱(甲醇-水),

* 收稿日期: 2007-05-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30470190); 南京市社会发展项目(200401074-3)

作者简介: 卓敏(1978-), 女, 陕西汉中, 江苏省中国科学院植物研究所硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。

* 通讯作者 李维林 Tel: (025) 84347002 E-mail: lwlcnb@mail.cnbg.net

得到化合物 $\sim$ 。

3 结构鉴定

化合物 $\sim$: 根据理化性质及质谱数据分别鉴定为十八碳脂肪醇、十一碳脂肪酸、二十六碳脂肪酸、三十碳脂肪酸、己烷。

化合物 : 白色粉末, 易溶于甲醇、水。mp 188~190, EI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据与文献报道^[7]一致, 鉴定化合物 为对羟基苯甲酸。

化合物 : 黄色晶体, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 三氯化铝反应呈黄绿色荧光。mp > 300, EI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[8~10]一致, 鉴定化合物 为山柰酚。

化合物 : 黄色粉末, 难溶于氯仿、水, 微溶于甲醇, 易溶于甲醇-水的混合溶液。盐酸-镁粉反应为阳性, 三氯化铝反应呈亮黄色荧光, Molish 反应呈阳性。mp 168~170, TOF-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[11]一致, 鉴定化合物 为山柰酚-3-O- β -葡萄糖苷。

化合物 : 黄色粉末, 难溶于氯仿、水, 微溶于甲醇, 易溶于甲醇-水的混合溶液。盐酸-镁粉反应为阳性, 三氯化铝反应呈黄绿色荧光, Molish 反应呈阳性。mp 258, 相对分子质量498。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, TMS) δ : 3.08, 3.14, 3.18, 3.22, 3.34, 3.52, 3.54(葡萄糖质子), 6.83(1H, s, J = 9.6 Hz, H-3), 6.86(1H, s, H-8), 7.97(2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.83(2H, d, J = 9.6 Hz, H-3', 5'), 12.37(5-OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz, TMS) δ : 163.8(C-2), 101.8(C-3), 175.0(C-4), 156.3(C-5), 133.7(C-6), 160.7(C-7), 95.5(C-8), 156.3(C-9), 108.1(C-10), 121.4(C-1), 130.2(C-2), 115.0(C-3), 160.7(C-4), 115.0(C-5), 130.2(C-6)。对照文献数据^[12], 鉴定该化合物为高车前苷。

化合物 : 黄色晶体, 盐酸-谱镁粉反应呈阳性, 三氯化铝反应呈黄绿色荧光。ESI-MS (m/z): 594 (M^+), mp 232~234。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, TMS) δ : 12.46(5-OH), 8.02(2H, dd, J = 9.2 Hz, H-2', 6'), 6.88(2H, dd, J = 9.2 Hz, H-3', 5'), 6.40(1H, d, J = 2 Hz, H-8), 6.20(1H, d, J = 2 Hz, H-6), 5.30(1H, d, J = 7 Hz, H-1'), 4.33(1H, d, J = 1 Hz, H-1), 3.05~3.72(m, 糖质子), 0.98(3H, d, J = 6 Hz, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz, TMS) δ : 156.9(C-2), 133.3(C-3), 177.5(C-4), 161.3(C-5), 98.8(C-6), 164.2(C-7), 93.8(C-8), 156.6(C-9), 104.0(C-10), 121.0(C-1), 133.4(C-

2), 115.1(C-3), 160.0(C-4), 115.1(C-5), 130.9(C-6); 3-O-glu δ : 101.4(C-1'), 74.3(C-2'), 76.5(C-3'), 70.7(C-4'), 75.9(C-5'), 67.0(C-6'); 6-O-rha δ : 100.9(C-1), 70.1(C-2), 70.5(C-3), 71.9(C-4), 68.3(C-5), 17.8(C-6)。对照文献数据^[13], 鉴定化合物 为山柰酚-3-O- β -D-吡喃葡萄糖(6 $\rightarrow$ 1)- α -L-鼠李糖苷。

化合物 : 黄色晶体, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 三氯化铝反应呈黄绿色荧光。mp 195~198, TOF-MS (m/z): 610 (M^+)。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, TMS) δ : 7.55(1H, dd, J = 2.9 Hz, H-6), 7.52(1H, d, J = 2 Hz, H-2'), 6.85(1H, d, J = 9 Hz, H-5'), 6.38(1H, d, J = 2 Hz, H-8), 6.19(1H, d, J = 2 Hz, H-6), 5.34(1H, d, J = 8 Hz, H-1'), 4.38(1H, s, H-1), 12.56(5-OH), 10.78(7-OH), 9.61(3'-OH), 9.11(4'-OH), 3.05~3.72(m, 糖质子), 1.04(3H, d, J = 6 Hz, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz, TMS) δ : 156.5(C-2), 133.7(C-3), 177.3(C-4), 161.2(C-5), 98.6(C-6), 163.9(C-7), 93.5(C-8), 156.5(C-9), 103.9(C-10), 121.1(C-1), 116.2(C-2), 144.6(C-3), 148.3(C-4), 115.2(C-5), 121.5(C-6); 3-O-glu δ : 100.6(C-1'), 74.1(C-2'), 76.4(C-3'), 69.9(C-4'), 75.9(C-5'), 66.9(C-6'); 6-O-rha δ : 101.1(C-1), 70.2(C-2), 70.5(C-3), 71.7(C-4), 68.2(C-5), 17.6(C-6)。对照文献数据^[10, 14], 鉴定化合物 为槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖(6 $\rightarrow$ 1)- α -L-鼠李糖苷。

化合物 : 黄色粉末, mp 262~264, 难溶于氯仿、水, 微溶于甲醇-水的混合溶液。盐酸-镁粉反应为阳性, 三氯化铝反应呈亮黄色荧光, Molish 反应呈阳性。碳谱数据发现所有的碳峰都成对出现, 初步判断为双分子对称黄酮苷。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, TMS) δ : 9.24(s, -OH), 10.07(s, -OH), 10.70(s, -OH), 12.46(s, -OH), 3.17~4.03(m, 葡萄糖质子), 6.19(1H, d, J = 2 Hz, H-8), 6.77(1H, d, J = 2 Hz, H-6), 8.03(2H, d, J = 2 Hz, H-2', 6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz, TMS) δ : 164.02(C-2), 135.7(C-3), 176.03(C-4), 160.84(C-5), 98.32(C-6), 164.06(C-7), 93.60(C-8), 159.3(C-9), 103.20(C-10), 121.80(C-1), 115.24(C-2), 144.98(C-3), 159.3(C-4), 115.24(C-6), 103.20(C-1), 72.40(C-2), 76.4(C-3), 69.9(C-4), 75.9(C-5), 60.4(C-6)。初步鉴定化合物 为槲皮素-双-3-O- β -葡萄糖苷。

化合物 和 : 白色片晶, mp 135 , TOF-MS (m/z): 426(M^+)。Liebermann-Burchard 反应为阳性, Molish 反应为阴性。碳谱分析显示碳数大于 30, 表明可能为混合物。根据文献数据^[15, 16], 鉴定化合物 和 为 α -香树脂醇和 β -香树脂醇。

化合物 : 白色粉末, mp 290 ~ 292 , Liebermann-Burchard 反应为阳性, Molish 反应为阳性。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道^[16]一致, 鉴定化合物 为 β -香树脂醇-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 : 无色片晶, mp 282 ~ 284 , ESI-MS (m/z): 470 (M^+)。¹H-NMR ($CDCl_3$ -d₆, 400 MHz, TMS) δ : 0.80, 0.82, 0.86, 0.93, 0.94, 0.99, 1.00, 1.17 为 8 个 CH_3 质子, 1.25, 1.27, 1.28, 1.29, 1.31, 1.39, 1.42, 1.52, 1.73, 1.87 为 10 个 CH_2 质子, δ 2.03 (3H, s) 为乙酰基上的甲基 H, δ 4.88 为 3α -H。¹³C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz, TMS) δ : 16.3 (C-1), 32.8 (C-2), 74.6 (C-3), 48.1 (C-4), 36.1 (C-5), 41.7 (C-6), 17.7 (C-7), 53.2 (C-8), 37.9 (C-9), 61.0 (C-10), 35.6 (C-11), 30.7 (C-12), 38.3 (C-13), 39.2 (C-14), 32.2 (C-15), 36.1 (C-16), 29.6 (C-17), 42.8 (C-18), 35.4 (C-19), 28.4 (C-20), 32.3 (C-21), 39.3 (C-22), 11.3 (C-23), 16.4 (C-24), 18.3 (C-25), 18.6 (C-26), 20.1 (C-27), 31.7 (C-28), 35.0 (C-29), 32.1 (C-30), 170.9 (乙酰基上羰基信号), 21.4 (乙酰基上甲基信号)。根据文献数据^[17], 推断化合物 为乙酰表木栓醇。

化合物 : 白色针晶, 相对分子质量 414, 难溶于甲醇, 易溶于氯仿、热乙醇。Liebermann-Burchard 反应为阳性, Molish 反应为阴性。EI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道^[18]一致, 确定化合物 为 β -谷甾醇。

References:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 77 卷. 第 1 分册. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上册. 上海: 上海科学技术出版社, 1997.
- [3] 张菊平, 张兴志, 肖 涛. 紫背天葵的营养保健作用 [J]. 蔬菜, 2003, (2): 41-42.
- [4] 张林和, 居春燕, 于文涛, 等. 紫背天葵中营养成分及总黄酮分析 [J]. 氨基酸和生物资源, 2004, 26(3): 3-5.
- [5] Tsai T C, Chen C W, Yeh P Y. Stability study of anthocyanins: anthocyanins from *G. bicolor*, grape and hibiscus [J]. *Acta Fast Sea*, 1992, 33: 1085-1099.
- [6] 吕 晴, 秦 军, 陈 桐. 紫背天葵茎叶挥发油化学成分的研究 [J]. 贵州工业大学学报: 自然科学版, 2004, 33(2): 23-25.
- [7] Asahi Research Center. *Handbook of Proton-NMR Spectrum and Data* [M]. Vol 2. New York: Academic Press Inc., 1985.
- [8] 谢明勇, 余迎利, 王远兴, 等. 青钱柳黄酮化合物结构及含量 [J]. 南昌大学学报: 理科版, 2003, 27(1): 49-52.
- [9] 于德泉, 杨俊山. 分析化学手册 [M]. 第 7 分册. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [10] 姚新生. 天然药物化学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1999.
- [11] Ayhan U, Kathleen M, Keer T J. New 6-hydroxyflavonoids and their methyl ethers and glycosides from *Neurolanena oaxacana* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(8): 1761-1766.
- [12] Oshima Y, Kawakami Y. Antihepatotoxic principles of *Salvia plebeian* Herbs [J]. *Syoyakagaku Zasshi*, 1984, 38(2): 201-202.
- [13] 唐于平, 王 颖, 楼凤昌, 等. 银杏叶的黄酮醇苷类成分 [J]. 药科学报, 2000, 35(5): 363-366.
- [14] 张培生, 徐绥绪. 山楂叶化学成分研究 [J]. 药科学报, 2001, 36(10): 754-757.
- [15] Tamai M, Naoharu N, Someya M, *et al.* New hepatoprotective triterpenes from *Canarium album* [J]. *Planta Med*, 1989, 55(1): 44-47.
- [16] Shashi B, Mahata, Kundee P. ¹³C-NMR spectra of pentacyclic tripterpenoids: a compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1518.
- [17] 袁久志, 孙启时. 麻栎叶的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 1999, 16(1): 60-62.
- [18] 顾新宇, 张涵庆, 王年鹤. 疏叶当归根的化学成分 [J]. 植物资源与环境, 1999, 8(1): 1-5.

黑水缬草挥发油的提取方法及其化学成分研究

都晓伟, 孙 晖, 吴军凯*

(黑龙江中医药大学药学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

黑水缬草 *Valeriana amurensis* Smir. ex Kom. 为败酱科缬草属植物, 产于我国东北部^[1], 在黑龙江

省大兴安岭地区分布广泛, 资源丰富。经本实验室研究发现, 黑水缬草挥发油具有较强的镇静安神作用,

* 收稿日期: 2007-08-18

基金项目: 黑龙江省杰出青年科学基金资助项目 (JC200612)

作者简介: 都晓伟 (1962-), 女, 博士, 教授, 黑龙江中医药大学药学院药理学教研室主任, 主要从事植物药的研究和开发。

Tel: (0451) 82196324 E-mail: duxiaowei@hljucm.net