

- induced by tumor promoter 12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate [J]. *J Agri Food Chem*, 2002, 50(23): 6710-6715.
- [4] 杨秀伟, 张建业, 钱忠明. 罗汉果中一新葫芦烷型三萜皂苷——光果木鳖皂苷 I [J]. *中草药*, 2005, 36(9): 1285-1290.
- [5] Zhang J Y, Yang X W. Assignments of $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ signals of mogroside N_A [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2003, 12(4): 196-200.
- [6] 杨秀伟, 张建业, 徐 巍, 等. 山萘苷的人肠内细菌生物转化研究 [J]. *药学报*, 2005, 40(8): 717-721.
- [7] 胡喜兰, 朱 蕙, 刘存瑞, 等. 凤仙花的化学成分研究 [J]. *中成药*, 2003, 25(10): 833-834.
- [8] Li D P, Ikeda T, Matsuoka N, et al. Cucurbitane glycosides from unripe fruits of *Lo Han Kuo* (*Siraitia grosvenori*) [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54: 1425-1428.
- [9] 斯建勇, 陈迪华, 常 琪, 等. 鲜罗汉果中黄酮甙的分离及结构测定 [J]. *药学报*, 1994, 29(2): 158-160.
- [10] Takemoto T, Arihara S, Nakajima T, et al. Studies on the constituents of *Fructus Momordicae* ■. Structure of mogrosides [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1983, 103(11): 1167-1173.
- [11] Kasai R, Matsumoto K, Nie R L, et al. Sweet and bitter cucurbitane glycosides from *Hemsleya carnosiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(5): 1371-1376.
- [12] 杨秀伟. 应用 2D NMR 技术研究羌活苷的结构 [J]. *波谱学杂志*, 2006, 23(4): 429-442.

墨旱莲的化学成分研究

吴 疆^{1,2}, 侯文彬², 张铁军^{2*}, 韩英梅¹

(1. 天津中医药大学, 天津 300193; 2. 天津药物研究院, 天津 300193)

摘要:目的 研究墨旱莲的化学成分。方法 应用溶剂法进行提取, 硅胶、Sephadex LH-20 等手段反复柱色谱分离、纯化, 通过熔点、NMR 等手段确定结构。结果 从其乙醇提取物的石油醚、醋酸乙酯以及正丁醇萃取部分共得到 10 个化合物, 分别为 2, 2', 5'', 2''-三噻吩-5-羧酸 (I)、 β -谷甾醇 (II)、芹菜素 (III)、槲皮素 (IV)、木犀草素 (V)、蟛蜞菊内酯 (VI)、去甲蟛蜞菊内酯 (VII)、旱莲苷 C (VIII)、木犀草苷 (IX)、蒙花苷 (X)。结论 化合物 I 为一新天然产物, X 为首次从墨旱莲中分离得到。

关键词: 墨旱莲; 三噻吩酸; 蒙花苷; 蟛蜞菊内酯

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2008)06-0814-03

Chemical constituents of *Eclipta prostrata*

WU Jiang^{1,2}, HOU Wen-bin², ZHANG Tie-jun², HAN Ying-mei¹

(1. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China; 2. Tianjin Institute of Pharmaceutical Research, Tianjin 300193, China)

Abstract: Objective To study their chemical components of *Eclipta prostrata* and identify their chemical structures. **Methods** The compounds were isolated by chromatography, purified by Sephadex LH-20 gel, identified by spectral analyses, and compared with the published data. **Results** Ten compounds were isolated and identified as 2, 2', 5'', 2''-terthiophene-5-carboxylic acid (I), β -sitosterol (II), apigenin (III), quercetin (IV), luteolin (V), wedelolactone (VI), demethyl wedelolactone (VII), ecliptasaponin C (VIII), luteoloside (IX), and linarin (X). **Conclusion** Compound I is a new compound from nature and compound X is obtained from *E. prostrata* for the first time.

Key words: *Eclipta prostrata* L.; terthiophene acid; linarin; wedelolactone

墨旱莲为菊科植物鳢肠 *Eclipta prostrata* L. 的干燥地上部分, 为历版《中国药典》记载药材, 具有滋补肝肾、凉血止血的功效。主治牙齿松动, 须发早白, 眩晕耳鸣, 腰膝酸软, 阴虚血热, 外伤出血。现代药理研究显示, 墨旱莲及其提取物具有止血、保肝、免疫调节和抗炎、抗诱变、抗蛇毒、抗缺氧以及对心血管

系统作用等多种药理活性^[1,2]。近年国内外研究表明, 墨旱莲全草中含有多种噻吩类化合物, 如 α -三噻吩类、 α -二噻吩类等; 内酯类化合物如蟛蜞菊内酯、去甲蟛蜞菊内酯和蟛蜞菊内酯 7-O-葡萄糖苷; 多种三萜类化合物如刺藜酸、齐墩果酸、旱莲苷 A~D 等及黄酮类化合物如木犀草苷。本实验对墨旱莲干燥

地上部分进行了系统的化学研究,共分离得到10个化合物,分别为2,2',5'',2''-三噻吩-5-羧酸(I)、β-谷甾醇(II)、芹菜素(III)、槲皮素(IV)、木犀草素(V)、蟛蜞菊内酯(VI)、去甲蟛蜞菊内酯(VII)、早莲苷C(VIII)、木犀草苷(IX)、蒙花苷(X),其中化合物I为首次从天然植物中获得,其具有抗HIV活性^[3];化合物X为首次从该药材中获得。

1 药材、试剂和仪器

墨早莲原药材购于河北省安国县,经天津药物研究院张铁军研究员鉴定为菊科植物鳢肠 *Eclipta prostrata* L. 的干燥地上部分。

薄层色谱、柱色谱用硅胶(200~300目)和高效硅胶G板为青岛海洋化工厂生产;所用有机试剂均为分析纯。Bruker ARX 300、AVANCE 400型超导核磁共振仪(瑞士Bruker公司),UV BETRACHTER紫外光谱仪。

2 提取和分离

取墨早莲药材2kg,70%乙醇回流提取3次,提取液减压浓缩至无醇,分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,得到上述3个部分及水层部分。再将石油醚、醋酸乙酯、正丁醇部分分别用硅胶柱、Sephadex LH-20凝胶柱分离纯化,从石油醚部分分离得到化合物I,从醋酸乙酯部分分离得到化合物II~VI,从正丁醇部分分离得到化合物VII~X。

3 结构鉴定

化合物I:微黄色粉末,紫外光下呈强蓝色荧光,mp 237~239℃,溶于丙酮、甲醇。¹H-NMR(DMSO-d₆)δ:13.1(s,C₂-COOH),7.64(d,J=3.5 Hz,H-3),7.38(d,J=3.4 Hz,H-4),7.56(d,J=4.0 Hz,H-3'),7.32(d,J=3.4 Hz,H-4'),7.45(d,J=3.4 Hz,H-3''),7.11(dd,J=12,3.4 Hz,H-4''),7.38(d,J=3.4 Hz,H-5'');¹³C-NMR(DMSO)δ:162.6(C₂-COOH),142.3(C-2),137.2(C-5),135.7(C-5'),134.4(C-3),134.0(C-2'),132.7(C-2''),128.6(C-4''),127.0(C-4),126.3(C-5''),125.3(C-3''),124.9(C-4'),124.8(C-3')。化合物I的¹³C-NMR数据和化合物ecliptal的值^[4]相比较,二者仅在羰基连接位略有差异。根据δ124.8~142.3的12个碳信号,推测其含有3个噻吩基团,而根据其¹H-NMR谱中在δ7.11~7.69存在的7个氢信号峰及其偶合关系,证明3个噻吩基团为α位相连接。根据其¹H-NMR谱中在一个δ13.1的单峰和¹³C-NMR谱中存在δ162.6的碳信号,因此判断化合物I含有1个羧基。故推断化合物I为2,2',5'',2''-

terthiophene-5-carboxylic acid,化学结构式见图1。文献报道^[5,6]该化合物均由合成得到,检索Beilstein也未发现其从自然界中分离得到的报道,所以化合物I应为一个从植物中首次得到的新天然产物。

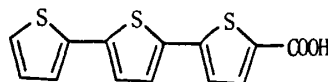


图1 2,2',5'',2''-三噻吩-5-羧酸的化学结构式
Fig.1 Structure of 2,2',5'',2''-terthiophene-5-carboxylic acid

化合物I:白色针晶(醋酸乙酯),mp 141~143℃,与β-谷甾醇对照品混合熔点不下降,共薄层Rf值相同,确定化合物I为β-谷甾醇。

化合物II:黄色粉末,mp 337~339℃。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道的芹菜素一致^[7]。

化合物III:黄色粉末,mp 314℃。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道的槲皮素一致^[8]。

化合物IV:黄色粉末,mp >300℃。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道木犀草素一致^[7]。

化合物V:淡黄色粉末,mp >300℃(分解)。¹H-NMR(DMSO-d₆)δ:10.96(1H,s),9.44(2H,d),7.24(2H,d),6.62(1H,s),6.45(1H,s),3.81(3H,s)。¹³C-NMR(DMSO-d₆)δ:162.1,158.9,157.8,155.2,154.7,148.9,145.3,144.3,113.8,104.6,101.7,98.9,98.0,96.7,93.1,55.6。根据碳谱知道共有15个碳原子,除一个甲氧基(碳谱δ55.6、氢谱δ3.81)偏高场外,其余全部位于δ90以下低场,并集中于两个段(A段δ90~110附近7个碳,B段δ140~160附近8个碳),可能含香豆素类的芳香型骨架;氢谱中δ6.5~7.2有4个芳氢,δ9.3~11.0有3个羟基,因此推断VI为蟛蜞菊内酯(wedelolactone),以上数据与文献报道一致^[9]。

化合物VI:淡灰色粉末,mp >300℃(分解)。¹H-NMR(DMSO-d₆)δ:10.38(1H,s),9.35(2H,d),9.30(2H,d),7.21(1H,s),7.13(1H,s),6.39(1H,d),6.35(1H,d)。¹³C-NMR(DMSO-d₆)δ:161.4,159.7,158.2,155.7,155.4,149.0,145.5,144.6,114.2,104.9,101.3,99.5,99.2,95.8,95.3。该化合物核磁谱与蟛蜞菊内酯很相似,只少一个甲基信号(位于蟛蜞菊内酯氢谱δ3.81,碳谱中δ55.6),因此推断为去甲蟛蜞菊内酯,鉴定化合物VI为去甲蟛蜞菊内酯,以上数据与文献报道一致^[10]。

化合物VII:白色粉末,mp 251~253℃。¹H-NMR(pyridine-d₅)δ:0.84,0.99,1.00,1.05,1.13,1.29,1.84(各3H,7×CH₃),3.40(1H,m),

3.50 (1H, br), 4.92 (1H, d), 5.30 (1H, br), 5.58 (1H, br), 6.28 (1H, d)。¹³C-NMR (pyridine-d₅) δ: 176.0, 144.5, 122.8, 106.9, 95.6, 88.9, 79.4, 78.9, 78.8, 78.3, 75.9, 74.5, 74.2, 72.0, 70.5, 63.1, 62.3, 56.0, 49.7, 49.2, 47.2, 42.1, 41.4, 40.2, 39.6, 38.9, 37.1, 36.2, 36.0, 33.5, 33.2, 32.2, 30.1, 28.3, 27.3, 26.7, 24.7, 23.9, 18.6, 17.6, 17.1, 15.7。氢谱δ 4.90, 6.28 存在2个糖端基氢, 这在碳谱δ 60~90 密集的碳信号得到验证; 碳谱显示该化合物总共有42个碳, 减去2个六碳糖, 剩下30个碳, 表明为三萜二糖苷骨架, 因此推断化合物Ⅶ为早莲苷C, 又名ecliptasaponin C。以上数据与文献报道一致^[11,12]。

化合物Ⅸ: 浅黄色粉末, mp 252~254 °C。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 12.98 (1H, s), 10.03 (1H, s), 9.43 (1H, s), 7.45 (1H, d), 7.41 (1H, d), 6.91 (1H, d), 6.78 (2H, d), 6.43 (1H, s), 5.42 (1H, s)。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ: 182.0, 164.6, 163.0, 161.3, 157.1, 150.0, 145.9, 121.5, 119.3, 116.1, 113.7, 105.4, 103.3, 100.0, 99.7, 94.8, 77.3, 76.5, 73.2, 69.6, 60.7。该化合物核磁谱与木犀草素有一定相似性, 碳数为21, 比木犀草素多出一个六个碳糖, 因此推断化合物Ⅸ为木犀草苷, 以上数据与文献报道一致^[13]。

化合物Ⅹ: 淡黄色粉末, mp 270~271 °C。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 12.91 (1H, s), 8.06 (2H, d), 7.16 (2H, d), 6.95 (1H, s), 6.78 (1H, s), 6.44 (1H, s), 5.48 (2H, s), 5.27 (1H, s), 5.07 (1H, d), 4.75 (1H, d), 4.65 (1H, d), 4.54 (2H, m), 3.84 (4H, s), 3.66 (2H, m), 3.15 (2H, s), 1.06 (3H, d)。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ: 182.2, 164.1, 163.1, 162.6, 161.3, 157.1, 128.6, 128.6, 122.8, 114.8, 114.8, 105.6, 103.9, 100.7, 100.0, 99.8, 94.9, 76.4, 75.8, 73.2, 72.2, 70.9, 70.5, 69.7, 68.5, 66.3, 55.7, 18.0。首先从氢谱δ 6.4~8.1 内有5个特征峰出现, 积分值分别为(2, 2, 1, 1, 1), 共7个氢, 按一定的偶合值进行

裂分, 推断极有可能为黄酮骨架, 其中δ 8.06 (2H, d), 7.16 (2H, d) 相互邻偶 ($J=8$ Hz), 表明B环为1, 4 对称取代, 4 位为甲氧基(δ 1.06) 取代; δ 12.91 为羟基信号, 其余信号集中在δ 3.0~5.5 内, 推测为糖信号, 该化合物可能为黄酮苷结构。碳谱共有28个碳, 在δ 60~90 内有9个碳的特征峰出现, 显示为黄酮二糖苷, 含一分子葡萄糖, 又在δ 18.0 有信号, 表明另一个为鼠李糖。碳数验证: 黄酮骨架为15个碳, 2个六碳糖(2×6个), 一个甲氧基, 正好28个碳。所以判断化合物Ⅹ为蒙花苷, 即刺槐苷, 上述数据与文献报道^[7]一致, 为首次从该属植物中得到。

参考文献:

- [1] 汤海峰, 赵建平, 蒋永培. 中药墨早莲的研究概况 [J]. 西北药学杂志, 1999, 14(1): 32-34.
- [2] 段晓春. 早莲草的研究概况 [J]. 中国临床医药实用杂志, 2004, 12(25): 59-60.
- [3] Hudson J B, Marles R J, Soucy-Breau C, et al. Photoactive terthiophenes: the influence of serum on anti-HIV (human immunodeficiency virus) activities [J]. *Photochem Photobiol*, 1994, 60(6): 591-593.
- [4] Das B, Chakravarty A K. Eclipta, a new terthienyl aldehyde from *Eclipta alba* [J]. *Indian J Chem*, 1991, 30B(11): 1052-1053.
- [5] Rossi R, Carpita A, Ciofalo M, et al. Selective and efficient syntheses of phototoxic 2, 2', 5', 2"-terthiophene derivatives bearing a functional substituent in the 3'-or the 5-position [J]. *Tetrahedron*, 1991, 47(39): 8443-8460.
- [6] Kagan J, Sudershan K, Ustunol A. 2, 2', 5', 2"-Terthiophene-5-carboxylic acid and 2, 2', 5', 2"-terthiophene-5, 5"-dicarboxylic acid [J]. *J Org Chem*, 1983, 48: 4076-4078.
- [7] 李教社, 赵玉英, 王 郇, 等. 密蒙花黄酮类化合物的分离和结构鉴定 [J]. 药学学报, 1996, 31(11): 849-854.
- [8] 陈德昌. 中药化学对照品工作手册 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2000.
- [9] 邹建平, 中山充. 墨早莲化学成分的研究 [J]. 中草药, 1993, 24(4): 174-176.
- [10] 张金生, 郭清明. 早莲草化学成分的研究 [J]. 药学学报, 2001, 36(1): 34-37.
- [11] Yahara S, Ding N, Nohara T. Oleanane glycosides from *Eclipta alba* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(6): 1336-1338.
- [12] 赵建平, 汤海峰, 蒋永培, 等. 中药墨早莲中的三萜皂苷 [J]. 药学学报, 2001, 36(9): 660-663.
- [13] 高玉敏, 穆惠军, 王名州, 等. 金奶花化学成分的研究 [J]. 中草药, 1995, 26(11): 568-569.

墨旱莲的化学成分研究

作者: [吴疆](#), [侯文彬](#), [张铁军](#), [韩英梅](#), [WU Jiang](#), [HOU Wen-bin](#), [ZHANG Tie-jun](#), [HAN Ying-mei](#)
作者单位: [吴疆, 韩英梅, ZHANG Tie-jun, HAN Ying-mei \(天津中医药大学, 天津, 300193; 天津药物研究院, 天津, 300193\)](#), [侯文彬, 张铁军, WU Jiang, HOU Wen-bin \(天津药物研究院, 天津, 300193\)](#)
刊名: [中草药](#) **ISTIC** **PKU**
英文刊名: [CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年, 卷(期): 2008, 39(6)
被引用次数: 7次

参考文献(13条)

1. [汤海峰; 赵越平; 蒋永培](#) 中药墨旱莲的研究概况[期刊论文]-[西北药学杂志](#) 1999(01)
2. [段晓春](#) 旱莲草的研究概况 2004(25)
3. [Hudson J B; Marles R J; Soucy-Breau C](#) Photoactive terthiophenes: the influence of serum on anti-HIV (human immunodeficiency virus) activities[外文期刊] 1994(06)
4. [Das B; Chakravarty A K](#) Eclipta, a new terthienyl aldehyde from *Eclipta alba* 1991(11)
5. [Rossi R; Carpita A; Ciofalo M](#) Selective and efficient syntheses of phototoxic 2,2':5',2''-terthiophene derivatives bearing a functional substituent in the 3'-or the 5-position[外文期刊] 1991(39)
6. [Kagan J; Sudershan K; Ustunol A](#) 2,2',5',2''-Terthiophene-5-carboxylic acid and 2,2',5',2''-terthiophene-5,5''-dicarboxylic acid 1983
7. [李教社; 赵玉英; 王邠](#) 密蒙花黄酮类化合物的分离和结构鉴定 1996(11)
8. [陈德昌](#) 中药化学对照品工作手册 2000
9. [邹建平; 中山充](#) 墨旱莲化学成分的研究 1993(04)
10. [张金生; 郭倩明](#) 旱莲草化学成分的研究[期刊论文]-[药学报](#) 2001(01)
11. [Yahara S; Ding N; Nohara T](#) Oleanane glycosides from *Eclipta alba* 1994(06)
12. [赵越平; 汤海峰; 蒋永培](#) 中药墨旱莲中的三萜皂苷[期刊论文]-[药学报](#) 2001(09)
13. [高玉敏; 穆惠军; 王名州](#) 金奶花化学成分的研究 1995(11)

本文读者也读过(9条)

1. [赵越平. 汤海峰. 蒋永培. 王忠壮. 易杨华. 雷其云](#) 中药墨旱莲中的三萜皂苷[期刊论文]-[药学报](#) 2001, 36(9)
2. [余建清. 于怀东. 邹国林. YU Jian-qing. YU Huai-dong. ZOU Guo-lin](#) 墨旱莲挥发油化学成分的研究[期刊论文]-[中国药学杂志](#) 2005, 40(12)
3. [赵越平. 汤海峰. 蒋永培. 王忠壮. 易杨华. 雷其云](#) 墨旱莲化学成分的研究[期刊论文]-[中国药学杂志](#) 2002, 37(1)
4. [张金生. 郭倩明. ZHANG Jin-sheng. GUO Qian-ming](#) 旱莲草化学成分的研究[期刊论文]-[药学报](#) 2001, 36(1)
5. [陈献. 王艳红](#) 墨旱莲的化学成分与药理作用研究进展[期刊论文]-[广西中医学院学报](#) 2008, 11(1)
6. [原红霞. 赵云丽. 王晓英. 唐倩. 高晓霞. 于治国. YUAN Hongxia. ZHAO Yunli. WANG Xiaoying. TANG Qian. GAO Xiaoxia. YU Zhiguo](#) 反相高效液相色谱法同时测定墨旱莲中的蟛蜞菊内酯和异去甲基蟛蜞菊内酯[期刊论文]-[色谱](#) 2007, 25(3)
7. [李娟. 王玉香](#) 墨旱莲化学成分及药理作用研究概况[期刊论文]-[中国药师](#) 2010, 13(8)
8. [汤海峰. 赵越平. 蒋永培. 王忠壮. 易杨华. 雷其云. TANG Haifeng. Zhao Yueping. Jiang Yongpei. Wang Zhongzhuang. Yi Yanghua. Lei Qiyun](#) 中药墨旱莲中的三萜皂苷[期刊论文]-[中国药学\(英文版\)](#) 2001, 10(4)
[覃华. 刘梅. 刘雪英. 包国林](#) 墨旱莲的免疫抑制作用[期刊论文]-[陕西中医](#) 2002, 23(1)

引证文献(7条)

1. 夏延哲, 韦炳华, 陈杰, 曹媛, 吴海燕, 陈孝 早莲草单体对人孕烷X受体调控CYP3A4转录表达的调节作用[期刊论文]-今日药学 2012(3)
2. 施嫣嫣, 张丽, 丁安伟 墨旱莲化学成分及药理作用研究[期刊论文]-吉林中医药 2011(1)
3. 胡俊明, 蒋晓煌, 蒋孟良 双波长薄层扫描法定量测定二至丸中齐墩果酸与熊果酸[期刊论文]-中成药 2013(6)
4. 欧阳蒲月, 梁永枢, 莫小路, 陈功锡, 沈龙强 墨旱莲提取物抑菌活性初步研究[期刊论文]-亚热带植物科学

2013(3)
5. 袁继承, 蒋永和, 沈志滨 早莲草化学成分的研究进展[期刊论文]-亚太传统医药 2009(1)
6. 程敏, 胡正海 墨旱莲的生物学和化学成分研究进展[期刊论文]-中草药 2010(12)
7. 林雄浩, 吴锦忠 中药复方二至丸的化学成分及抗骨质疏松研究进展[期刊论文]-解放军药学报 2009(5)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200806005.aspx