

· 化学成分 ·

羽芒菊化学成分研究

徐润生^{1,2}, 袁珂^{1*}, 殷明文³, 方磊杰¹, 毛浓浓¹

(1. 浙江林学院 天然药物研发中心, 浙江 临安 311300; 2. 浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004;

3. 郑州大学 化学系, 河南 郑州 450052)

摘要:目的 研究羽芒菊 *Tridax procumbens* 的化学成分。方法 利用 Diaion HP-20、MCI Gel CHP-20、Sephadex LH-20 及硅胶等柱色谱法对羽芒菊中的化学成分进行分离纯化, 根据理化性质和波谱技术 (¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT、¹H-¹H COSY、HSQC、HMBC、ESI-MS、IR) 鉴定化合物的结构。结果 从中分离鉴定了 5 个化合物: 8, 3'-二羟基-3, 7, 4'-三甲氧基-6-O-β-D-葡萄糖黄酮苷-6''-乙酸酯()、豆甾醇()、β-谷甾醇()、邻苯二甲酸二-(2-乙基)己酯()、芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖苷()。结论 化合物 为新化合物, 命名为羽芒菊苷 A (tridprocumoside A), 化合物 ~ 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 羽芒菊; 化学成分; 羽芒菊苷 A

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)07-1015-04

Chemical constituents in *Tridax procumbens*XU Run-sheng^{1,2}, YUAN Ke¹, YIN Ming-wen³, FANG Lei-jie¹, MAO Nong-nong¹

(1. Research and Development Center of Natural Medicine, Zhejiang Forestry University, Lin'an 311300, China;

2. College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China;

3. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract : Objective To study the chemical constituents in *Tridax procumbens* from Hainan Province.

Methods The constituents were separated and purified by column chromatography with macroporous adsorption resin Diaion HP-20, MCI Gel CHP-20, Sephadex LH-20, and normal phase silica gel. Their structures were identified on the basis of physiochemical properties and spectral methods (¹H-NMR, ¹³C-NMR, DEPT, ¹H-¹H COSY, HSQC, HMBC, ESI-MS, and IR). **Results** Five compounds were isolated and identified as: 8, 3'-dihydroxy-3, 7, 4'-trimethoxy-6-O-β-D-flavone glycoside-6''-acetate (), stigmasterol (), β-sitosterol (), bis (2-ethylhexyl) phthalate (), apigenin-7-O-β-D-glucoside ().

Conclusion Compound is a new compound, named tridprocumoside A, the other compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Tridax procumbens* L.; chemical constituents; tridprocumoside A

羽芒菊 *Tridax procumbens* L. 为菊科羽芒菊属 (长柄菊属) 多年生草本植物^[1]。原产于美洲热带地区, 后传播于印度、中南半岛及印度尼西亚等国。我国引入广东、台湾及海南等地。甘微, 苦寒^[2]。羽芒菊叶和花有抗菌消炎的作用, 经常用于割伤、擦伤、创伤伤口止血, 同时还可以有效阻止脱发^[3]。为探讨其中的药效物质基础及阐明药效, 合理开发利用这一药用植物资源提供科学依据, 笔者对羽芒菊全草进行了化学成分研究, 从 70% 乙醇提取物的醋酸乙酯部位

分离鉴定了 5 个化合物: 8, 3'-二羟基-3, 7, 4'-三甲氧基-6-O-β-D-葡萄糖黄酮苷-6''-乙酸酯()、豆甾醇()、β-谷甾醇()、邻苯二甲酸二-(2-乙基)己酯()、芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖苷()。其中化合物 为新化合物, 命名为羽芒菊苷 A (tridprocumoside A), 另外 4 个化合物为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

羽芒菊采自海南三亚, 由海南大学药用植物学专业黄世满教授鉴定为菊科长柄菊属植物羽芒菊

* 收稿日期: 2009-02-28

基金项目: 浙江省森林培育重中之重学科开放基金项目 (200607)

* 通讯作者 袁珂 Tel: (0571) 63743607 E-mail: yuan_ke001@163.com

T. procumbens L.。标本存于本实验室。

WRS—1B 型数字熔点测定仪(上海精密科学仪器有限公司);Bruker Daltonics 质谱仪;Bruker DPX—400 核磁共振仪(TMS 为内标);真空薄膜浓缩装置^[4](自装)。

柱色谱填料 Diaion HP-20、MCF Gel CHP-20(日本三菱公司产品)、Sephadex LH-20 凝胶(Pharmacia Biotech 产品)。柱色谱硅胶(160~200 目)、薄层色谱用硅胶 G 和 GF₂₅₄ 均系青岛海洋化工厂产品。

2 提取和分离

取干燥的羽芒菊粗粉 10 kg,用 3 倍量 70%乙醇冷浸提取 3 次。滤过。合并滤液,用真空薄膜浓缩装置进行减压浓缩至无醇味,得浓缩后的总浸膏 0.8 kg。将总浸膏加入适量水超声分散,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,将所得各部分萃取液进行减压浓缩得到乙醚部位(85 g)、醋酸乙酯部位(260 g)、正丁醇部位(210 g)和水部位(450 g)。将所得石油醚萃取部位 85 g 上硅胶(160~200 目)柱色谱,用石油醚-醋酸乙酯溶剂系统梯度洗脱,从中分离得到化合物 (20 mg)与 (16 mg)。将所得醋酸乙酯部位取 130 g 超声分散于水中,通过大孔吸附树脂 Diaion HP-20 柱,依次用 H₂O, 10%、20%、40%、60% 甲醇,70% 丙酮洗脱,其中 Diaion 柱的 40% 甲醇洗脱部分通过 Sephadex LH-20 和 MCF Gel CHP-20 柱色谱,以甲醇-水溶剂系统反复分离纯化,从中分得化合物 (38 mg)、(56 mg)、(18 mg)。

3 结构鉴定

化合物:淡黄色粉末,mp 287~288,易溶于甲醇和丙酮中,FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显蓝色,与 HCl-Mg 反应显红色,Molish 反应显阳性,表明该化合物为黄酮苷类。ESI-MS[M-H]⁻m/z 563,确定化合物相对分子质量为 564,结合¹³C-NMR 及 DEPT 谱确定化合物的分子式为 C₂₆H₂₈O₁₄。IR ν_{max}^{KBr}(cm⁻¹): 3 380(醇-OH), 1 650, 1 560(C=O), 1 625, 1 590, 1 500(苯环)。¹H-NMR(400 MHz, MeOH)谱中显示芳香区共有 4 个 H,其中 δ 7.67(1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz)、7.62(1H, d, J = 2.0 Hz)、7.06(1H, d, J = 8.0 Hz)为一苯环三取代的 ABX 系统存在,芳香区的另外一个 δ 6.91(1H, s)是独立未偶合 H。除此之外 δ 3.81、3.88、3.94 分别出现 3 个三氢单峰,提示含有 3 个甲氧基存在。δ 2.00 出现的一个 3 氢宽单峰提示分子中可能有一

甲基存在。另外在 δ 3.40~5.11 出现 7 个 H,提示可能存在一个糖。将化合物用 1% H₂SO₄ 水解,将水解液浓缩后经纸色谱鉴定为葡萄糖(Rf = 0.21)。δ 5.11(1H, d, J = 7.4 Hz)为糖的端基 H 信号,由葡萄糖端基 H 的偶合常数确定该葡萄糖为 β 构型。¹³C-NMR(100 MHz, MeOH)谱共给出 26 个 C 信号,除黄酮母核 15 个 C 信号和 3 个甲氧基 C 信号外,还有 8 个碳信号。其中 6 个应为糖上 C 信号,另外还有两个碳信号。δ 101.9, 61.5, 71.2, 74.7, 78.9, 78.4 是葡萄糖上的 C 信号,其中 δ 101.9 为葡萄糖的端基 C 信号,δ 180.0、139.5 为黄酮醇类化合物 4 位羰基和 3 位 C 的特征信号。另外推测 δ 173.0 的羰基 C 特征信号与 δ 20.9 的饱和 C 特征信号可能构成一个乙酰基。DEPT135 中存在 1 个 CH₂, 3 个 OCH₃ 和 1 个 CH₃。由于 HSQC, ¹H-¹H COSY 谱确定了各 C 和 H 的归属。HMBC 谱显示 δ 5.11(Gluc-H₁)与 δ 157.2(C-6)有交叉峰,说明葡萄糖 C-1 直接与黄酮母核 C-6 形成氧苷。δ 3.81(OCH₃-H)与 δ 139.5(C-3)有交叉峰,δ 3.88(OCH₃-H)与 δ 133.9(C-7)有交叉峰,δ 3.94(OCH₃-H)与 δ 151.9(C-4')有交叉峰表明 3 个甲氧基分别与黄酮母核 C-3、C-7、C-4'直接相连。δ 2.00(CH₃-H)与 δ 173.0 有交叉峰说明存在乙酰基,δ 3.54(Gluc-H₆)与 δ 173.0 的相关进一步说明此乙酰基连在葡萄糖末端羟基上,且在葡萄糖末端形成了乙酸酯。化合物详细的一维及二维 NMR 波谱数据见表 1,结构式见图 1、2。经文献检索,未见报道,证实为一新化合物,命名为羽芒菊苷 A(tridprocumoside A, 8,3'-二羟基-3,7,4'-三甲氧基-6-O-β-D-葡萄糖黄酮苷-6''-乙酸酯)。

化合物:白色针晶,遇 10%硫酸-乙醇溶液显粉红色。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 3.52(m, H-6), 5.34(m, H-6), 5.02(dd, J = 8.0, 16.0 Hz, H-23), 5.16(dd, J = 8.8, 16.0 Hz, H-23)。¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 37.2(C-1), 31.6(C-2), 71.8(C-3), 42.2(C-4), 140.7(C-5), 121.7(C-6), 31.9(C-7), 31.6(C-8), 51.2(C-9), 36.5(C-10), 21.0(C-11), 39.6(C-12), 42.2(C-13), 56.8(C-14), 24.3(C-15), 28.9(C-16), 55.9(C-17), 11.8(C-18), 19.4(C-19), 40.5(C-20), 21.2(C-21), 138.3(C-22), 129.2(C-23), 50.1(C-24), 31.9(C-25), 21.1(C-26), 21.2(C-27), 25.4(C-28), 12.2(C-29)。以上光谱数据与文献报道的数据^[5]基本一致,鉴定该化合物为豆甾醇。

表 1 化合物 的一维及二维氢谱和碳谱波谱数据(400 MHz, MeOD)

Table 1 ^{13}C -NMR and ^1H -NMR Spectral data of compound (400 MHz, in MeOD)

编号	^{13}C -NMR δ	^1H -NMR δ	DEPT	HMBC	^1H - ^1H COSY
Aglycone					
2	158.4		C		
3	139.5		C		
4	180.0		C		
5	95.6	6.91 (1H, s)	CH	112.3, 133.9, 153.4, 157.2, 180.0	
6	157.2		C		
7	133.9		C		
8	153.6		C		
9	153.4		C		
10	112.3		C		
1'	124.6		C		
2'	116.0	7.62 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	CH	122.7, 147.1, 151.9, 158.4	
3'	147.1		C		
4'	151.9		C		
5'	112.0	7.06 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	CH	124.6, 147.1	7.67
6'	122.7	7.67 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz)	CH	116.0, 151.9	7.06
3-OCH ₃	60.5	3.81 (3H, s)	CH ₃	139.5	
7-OCH ₃	61.4	3.88 (3H, s)	CH ₃	133.9	
4'-OCH ₃	56.4	3.94 (3H, s)	CH ₃	151.9	
D-glu					
1''	101.9	5.11 (1H, d, $J = 7.4$ Hz)	CH	157.2, 173.0	3.49
2''	74.7	3.50 (1H, d, $J = 8.8$ Hz)	CH	101.9, 78.9	5.11
3''	78.9	3.53 (1H, br, s)	CH	74.7, 71.2	3.42
4''	71.2	3.42 (1H, t, $J = 9.2$ Hz)	CH	78.4	3.53
5''	78.4	3.40 (1H, m)	CH	61.5	3.54
6''	61.5	3.54 (1H, d, $J = 6.0$ Hz)	CH ₂	78.4	3.56
		3.56 (1H, br, s)		173.0	3.54
1'''	173.0		C		
2'''	20.9	2.00 (3H, br, s)	CH ₃	173.0	

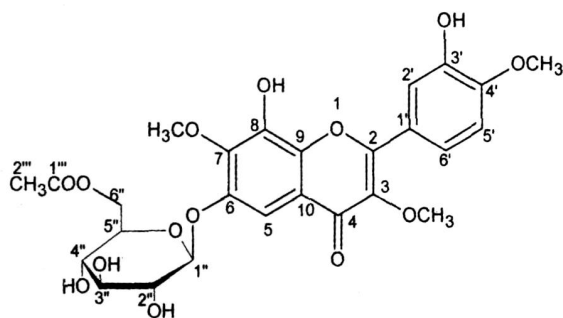


图 1 化合物 的化学结构式

Fig 1 Chemical structure of compound

化合物 : 白色针晶, mp 140 ~ 142 , 难溶于甲醇, 易溶于氯仿, 10 % 硫酸-乙醇显粉红色。Liebermann-Burchard 反应为阳性。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.2 (C-1), 26.2 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.2 (C-5), 121.7 (C-6), 33.3 (C-7), 31.6 (C-8), 50.3 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.7 (C-14), 24.3 (C-15), 28.5 (C-16), 56.0 (C-17), 19.6 (C-18), 11.9 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 31.9 (C-22), 28.2 (C-23), 45.8 (C-24), 29.6 (C-25), 12.0 (C-26), 19.8 (C-27),

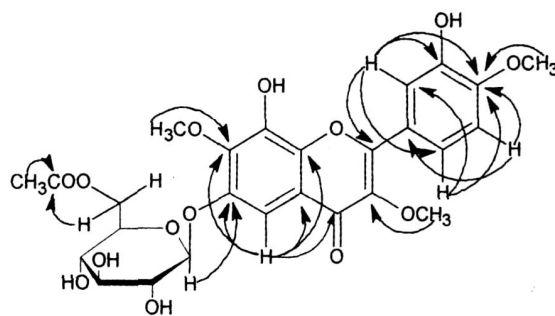


图 2 从 HMBC 谱找到的化合物 的重要相关

Fig 2 Key correlations of compound found from its HMBC spectrum

23.8 (C-28), 19.3 (C-29)。将以上碳谱数据与文献对照^[6]基本一致, 且薄层色谱与 β -谷甾醇的对照品对照 Rf 值相同, 样品与对照品混合熔点测定不下降, 鉴定化合物 为 β -谷甾醇。

化合物 : 白色粉末, 遇 10 % 硫酸-乙醇显粉红色。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.91 ~ 0.99 (3H, H-CH₃), 1.25 ~ 1.46 (8H, H-CH₂), 7.51 (2H, dd, $J = 6.0, 3.0$ Hz, H-3'), 7.70 (2H, d, $J = 6.0$ Hz, H-2')。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ :

132.3(C-1',6'), 128.8(C-2',5'), 130.9(C-3',4'), 167.7(C-7',8'), 65.5(C-1), 34.0(C-2), 30.6(C-3), 29.2(C-4), 22.7(C-5), 14.1(C-6)。以上光谱数据与文献报道的数据^[7]基本一致,鉴定该化合物为邻苯二甲酸二-(2-乙基)己酯。

化合物 :黄色针状结晶,紫外灯下呈现黄褐色荧光。遇 $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色。 HCl-Mg 反应及 Molish 反应均显阳性。酸水解检出葡萄糖。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOH) δ : 13.3(1H, s, 5-OH), 8.10(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2',6'), 7.03(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3',5'), 6.66(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.44(1H, d, $J=1.6$ Hz, H-8), 6.45(1H, s, H-3), 5.58(1H, d, $J=15.0$ Hz, Glc-H-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOH) δ : 165.3(C-2), 103.4(C-3), 183.5(C-4), 162.7(C-5), 95.7(C-6), 162.0(C-7), 105.8(C-8), 156.2(C-9), 108.8(C-10), 123.5(C-1'), 130.0(C-2',6'), 116.6(C-3',5'),

163.3(C-4'), 99.8(C-1''), 73.0(C-2''), 74.3(C-3''), 68.0(C-4''), 77.2(C-5''), 56.7(C-6'')。以上光谱数据与文献报道^[8]基本一致,鉴定该化合物为芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

参考文献:

- [1] 安 锋, 阚丽艳, 谢贵水, 等. 海南外来植物入侵的现状与对策 [J]. 西北林学院学报, 2007, 22(5): 193-197.
- [2] 严岳鸿, 何祖霞, 余书生, 等. 香港东北角吉澳群岛入侵植物调查 [J]. 植物研究, 2005, 25(2): 242-247.
- [3] 李宝强, 宋启示. 云南蕊木枝叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(9): 1299-1301.
- [4] 袁 珂, 俞 莉. 真空薄膜浓缩装置的研制及应用研究 [J]. 分析化学, 2005, 33(9): 1358-1360.
- [5] Jensen S R. Cyanogenic glucosides in *Sambucus nigra* L. [J]. *Acta Chem Scand*, 1973, 27: 2661-2667.
- [6] 袁 珂, 吕洁丽, 贾 安. 含羞草化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2006, 41(17): 1293-1295.
- [7] 钱 浩, 胡巧玲. 中药广枣化学成分研究 [J]. 现代应用药学, 1992, 9(3): 212-213.
- [8] 陈金瑞, 王叶富, 邱林刚. 藏药雪莲花的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1989, 11(3): 271-273.

短柱肖菝葜中的一个新 β -吡喃酮苷

秦文杰^{1,2}, 高 寒², 王钢力³, 林瑞超^{3*}

(1. 中药复方新药开发国家工程研究中心, 北京 100075; 2. 河南省中医药研究院, 河南 郑州 450004; 3. 中国药品生物制品检定所, 北京 100050)

摘要:目的 对短柱肖菝葜 *Heterosmilax yunnanensis* 的化学成分进行研究。方法 应用多种色谱技术进行分离纯化, 通过理化方法和波谱数据进行结构鉴定。结果 分离和鉴定出一种新化合物。结论 该化合物为 1,3,6,7-四羟基- β -吡喃酮-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷, 命名为肖菝葜苷 A (heterosmioside A)。

关键词:短柱肖菝葜; 化学成分; 肖菝葜苷 A

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)07-1018-03

A new flavone glycoside of *Heterosmilax yunnanensis*

QIN Wen-jie^{1,2}, GAO Han², WANG Gang-li³, LIN Rui-chao^{3*}

(1. National Engineering Research Center for R & D of Compound New Drugs of Chinese Materia Medica, Beijing 100075, China; 2. Henan Academy of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450004, China; 3. National Institute for Control of Pharmaceutical and Biological Products, Beijing 100050, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Heterosmilax yunnanensis*. **Methods** The compound was isolated and repeatedly purified with chromatography and the structure was elucidated by physico-chemical properties and spectral analysis. **Results** A new compound was isolated and identified. **Conclusion** This compound is a novel compound with structure of 1,3,6,7-tetrahydroxy-xanthone-3-O- β -D-glucopyranoside, named heterosmioside A.

* 收稿日期: 2009-03-03

基金项目: 北京市科技计划项目 (D0206001043491)

作者简介: 秦文杰 (1971—), 女, 博士, 主要研究方向为中药新药开发、中药化学成分及质量控制。

Tel.: (010) 87632624 E-mail: zzwjenqin@yahoo.com.cn

*通讯作者 林瑞超 Tel: (010) 67095307 E-mail: Linrch307@sina.com