

壮药山风的化学成分研究

蓝鸣生^{1*}, 罗超², 谭昌恒³, 陈路¹, 韦松², 朱大元³

1. 广西药用植物园, 广西 南宁 530023

2. 广西中医药大学, 广西 南宁 530001

3. 中国科学院上海药物研究所, 上海 201203

摘要: 目的 研究壮药山风 *Blumea aromatica* 的化学成分。方法 采用柱色谱分离技术进行分离纯化, 运用 MS 和 NMR 分析鉴定化合物结构。结果 分得 12 个化合物, 分别鉴定为 1-羟基-2-甲基-4-甲氧基蒽醌 (1)、3, 7, 3', 4'-O-四甲基槲皮素 (2)、7, 3', 4'-O-三甲基木犀草素 (3)、咖啡酸乙酯 (4)、3, 7-O-二甲基槲皮素 (5)、高圣草酚 (6)、3', 4'-O-二甲基槲皮素 (7)、槲皮素 (8)、金圣草素 (9)、木犀草素 (10)、香草酸 (11) 和胡萝卜苷 (12)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。其中化合物 1、3、4 为从艾纳香属植物中首次分离得到。

关键词: 山风; 壮药; 1-羟基-2-甲基-4-甲氧基蒽醌; 7, 3', 4'-O-三甲基木犀草素; 咖啡酸乙酯

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2012)09-1708-04

Chemical constituents in *Blumea aromatica* of Zhuang medicine

LAN Ming-sheng¹, LUO Chao², TAN Chang-heng³, CHEN Lu¹, WEI Song², ZHU Da-yuan³

1. Guangxi Botanical Garden of Medicinal Plant, Nanning 530023, China

2. Guangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanning 530001, China

3. Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in *Blumea aromatica* of Zhuang medicine. **Methods** The column chromatography was used to isolate and purify the compounds and their structures were identified by MS and NMR analyses. **Results** Twelve compounds were identified as madeirin (1-hydroxy-2-methyl-4-methoxyanthraquinone, 1), 3, 7, 3', 4'-O-tetramethylquercetin (2), 7, 3', 4'-O-trimethylquercetin (3), ethyl caffeate (4), 3, 7-O-dimethylquercetin (5), homoeriodictyol (6), 3', 4'-O-dimethylquercetin (7), quercetin (8), chrysoeriol (9), luteolin (10), vanillic acid (11), and daucosterol (12). **Conclusion** All the above compounds are first obtained from the title plant, and compounds 1, 3, and 4 are reported to be obtained from the plants in *Blumea* DC. for the first time.

Key words: *Blumea aromatica* (Wall.) DC.; Compositae; Zhuang medicine; 1-hydroxy-2-methyl-4-methoxyanthraquinone; 7, 3', 4'-O-trimethylquercetin; ethyl caffeate

山风 *Blumea aromatica* (Wall.) DC. 为菊科艾纳香属多年生草本植物, 学名馥芳艾纳香, 又名香艾等。山风为广西的道地壮族用药, 全草药用, 味辛、微苦, 性温, 气香, 有祛风除湿、消肿止痛、通经活络的功效, 民间常用于治疗风寒湿痹、关节疼痛、风疹、湿疹、皮肤瘙痒, 外用外伤出血等症^[1-3]。尽管山风在广西民间运用广泛且有较长的历史, 但对其系统的化学研究开展得甚少。为了进一步揭示山风药理活性的化学物质基础, 开发其活性成分, 本实验对山风的化学成分进行了系统研究, 从山风中

分得 12 个化合物, 通过理化性质和光谱数据分别鉴定为 1-羟基-2-甲基-4-甲氧基蒽醌 (1-hydroxy-2-methyl-4-methoxyanthraquinone, madeirin, 1)、3, 7, 3', 4'-O-四甲基槲皮素 (3, 7, 3', 4'-O-tetramethylquercetin, 2)、7, 3', 4'-O-三甲基木犀草素 (7, 3', 4'-O-trimethylquercetin, 3)、咖啡酸乙酯 (ethyl caffeate, 4)、3, 7-O-二甲基槲皮素 (3, 7-O-dimethylquercetin, 5)、高圣草酚 (homoeriodictyol, 6)、3', 4'-O-二甲基槲皮素 (3', 4'-O-dimethylquercetin, 7)、槲皮素 (quercetin, 8)、金圣草素 (chrysoeriol, 9)、木犀草

收稿日期: 2012-06-01

基金项目: 广西卫生厅 2010 年医疗卫生重点科研课题 (重 2010107)

作者简介: 蓝鸣生 (1957—), 男, 副主任药师, 主要从事中药产品研发及中药化学研究工作。E-mail: lanmingsheng@126.com

素 (luteolin, **10**)、香草酸 (vanillic acid, **11**) 和胡萝卜苷 (daucosterol, **12**)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到。其中, 化合物 **1**、**3**、**4** 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

UV—Vis 8500 型紫外-可见分光光度计 (上海天美科学仪器有限公司); Breeze 高效液相色谱仪 (Waters 公司); Avance II—600 型核磁共振仪 (Bruker 公司); MAT—95 型磁式质谱仪 (Finigan); Q—Tof Micro 型四极杆飞行时间质谱仪 (英国 Micromass 公司); XT—4_A 型熔点测定仪; SC10+1 超临界萃取仪 (德阳四创科技有限公司); 硅胶 (H60 型或 200~300 目, 青岛海洋化工厂); GF254 硅胶色谱板 (烟台汇友硅胶开发有限公司); 溶剂均为分析纯 (中国国药集团化学试剂公司)。

药材山风采自广西上林县, 由广西中医药大学韦松基教授鉴定为菊科艾纳香属植物馥芳艾纳香 *Blumea aromatica* (Wall.) DC. 的全草。

2 提取与分离

山风药材粗粉 10 kg, 用 CO₂ 超临界萃取除去低极性部分, 然后用 80% 乙醇回流提取, 合并提取液, 减压浓缩、水浴蒸发、低温烘干后, 依次用乙醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇回流提取, 各提取液回收溶剂、低温减压干燥, 分别得乙醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇提取部位。取乙醚部位 50 g, 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮梯度洗脱 (100:1→0:1), 所得馏份反复用硅胶柱和 Sephadex LH-20 柱分离, 得化合物 **1** (13 mg)、**2** (20 mg)、**3** (14 mg)、**4** (14 mg)、**5** (16 mg)、**6** (12 mg)、**7** (21 mg)、**8** (10 mg)、**9** (19 mg)、**10** (22 mg)、**11** (12 mg)、**12** (35 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色针晶 (甲醇), mp 291~293 °C, 分子式 C₁₆H₁₂O₄, ESI-MS *m/z*: 269 [M+H]⁺, 267 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.1 (1H, brs, 1-OH), 8.16 (1H, m, H-5), 8.10 (1H, m, H-8), 7.82 (1H, m, H-6), 7.91 (1H, m, H-7), 7.50 (1H, s, H-3), 3.79 (3H, s, 4-OCH₃), 2.16 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 182.6 (C-9), 180.2 (C-10), 161.6 (C-1), 160.2 (C-4), 135.0 (C-8a), 134.6 (C-7), 134.5 (C-2), 133.8 (C-6), 133.3 (C-4a), 133.0 (C-10a), 126.7 (C-8), 126.1 (C-5), 108.9 (C-3), 108.9 (C-9a), 60.5 (-OCH₃), 9.1 (C-11)。以上数据与文献报

道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为 1-羟基-2-甲基-4-甲氧基蒽醌。

化合物 **2**: 淡黄色针晶 (氯仿), mp 158~159 °C, 分子式 C₁₉H₁₈O₇。ESI-MS *m/z*: 359 [M+H]⁺, 357 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 12.64 (1H, s, 5-OH), 7.74 (1H, dd, *J* = 8.9, 2.0 Hz, H-6'), 7.72 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.01 (1H, d, *J* = 8.9 Hz, H-5'), 6.98 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.40 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 3.88, 3.87, 3.86, 3.33 (各 3H, s, 7, 4', 3', 3-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 178.1 (C-4), 165.2 (C-7), 160.9 (C-5), 156.4 (C-9), 155.5 (C-2), 151.3 (C-4'), 148.5 (C-3'), 138.3 (C-3), 122.2 (C-1'), 122.1 (C-6'), 111.6 (C-2'), 111.3 (C-5'), 105.3 (C-10), 97.8 (C-6), 92.5 (C-8), 59.7 (3-OCH₃), 56.1 (7-OCH₃), 55.7 (3'-OCH₃), 55.6 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为 3, 7, 3', 4'-O-四甲基蒽皮素。

化合物 **3**: 黄色针晶 (丙酮), mp 172~174 °C, 分子式 C₁₈H₁₆O₇。ESI-MS *m/z*: 345 [M+H]⁺, 343 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 12.04 (1H, s, 5-OH), 7.72 (1H, dd, *J* = 9.0, 2.0 Hz, H-6'), 7.68 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.06 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-5'), 6.46 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.38 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 3.98, 3.97, 3.89 (各 3H, s, 7, 4', 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 175.4 (C-4), 165.7 (C-7), 160.6 (C-5), 156.8 (C-9), 150.8 (C-2), 148.8 (C-4'), 145.8 (C-3'), 136.0 (C-3), 123.5 (C-1'), 121.5 (C-6'), 110.9 (C-2'), 110.7 (C-5'), 104.0 (C-10), 97.6 (C-6), 92.2 (C-8), 56.1 (3'-OCH₃), 56.0 (7-OCH₃), 55.9 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 7, 3', 4'-O-三甲基木犀草素。

化合物 **4**: 白色晶体 (丙酮), mp 149~150 °C, 分子式 C₁₁H₁₂O₄。ESI-MS *m/z*: 209 [M+H]⁺, 207 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ: 7.54 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 7.18 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 7.03 (1H, dd, *J* = 1.8, 8.1 Hz, H-2), 6.87 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 6.28 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 5.10 (1H, s, 4-OH), 5.08 (1H, s, 3-OH), 4.17 (2H, q, *J* = 7.1 Hz, H-1'), 1.26 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, H-2'); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ: 167.5 (C-9), 148.5 (C-7), 148.5 (C-3), 145.5 (C-4), 127.5 (C-1), 122.4 (C-6), 116.3 (C-8), 115.6 (C-5), 115.1 (C-2), 60.5 (C-1'), 14.6 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴

定化合物 **4** 为咖啡酸乙酯。

化合物 **5**: 黄色固体, mp 252~254 °C, 分子式 $C_{17}H_{14}O_7$ 。ESI-MS m/z : 331 $[M+H]^+$, 329 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 12.15 (1H, s, 5-OH), 7.83 (1H, dd, $J = 8.6, 2.0$ Hz, H-6'), 7.80 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.12 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 6.73 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 6.32 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 3.94 (3H, s, 3-OCH₃), 3.78 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, acetone- d_6) δ : 175.1 (C-4), 162.2 (C-7), 159.9 (C-5), 153.4 (C-9), 152.5 (C-2), 150.3 (C-4'), 145.5 (C-3'), 135.3 (C-3), 120.1 (C-1'), 120.1 (C-6'), 109.6 (C-2'), 109.3 (C-5'), 102.3 (C-10), 97.8 (C-6), 92.5 (C-8), 59.7 (3-OCH₃), 58.9 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 3, 3'-O-二甲基槲皮素。

化合物 **6**: 淡黄色粉末, mp 220~221 °C, 分子式 $C_{16}H_{14}O_6$ 。ESI-MS m/z : 303 $[M+H]^+$, 301 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 12.16 (1H, s, 5-OH), 8.10 (1H, s, 4'-OH), 8.09 (1H, s, 7-OH), 7.04 (1H, brd, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.88 (1H, brd, $J = 1.6$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, brs, H-5'), 6.06 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 6.04 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 5.42 (1H, dd, $J = 12.8, 3.0$ Hz, H-2), 3.85 (3H, s, 7-OCH₃), 3.18 (1H, dd, $J = 17.0, 12.8$ Hz, H-3b), 2.75 (1H, dd, $J = 17.0, 3.0$ Hz, H-3a); ^{13}C -NMR (100 MHz, acetone- d_6) δ : 196.7 (C-4), 167.9 (C-7), 164.1 (C-5), 163.2 (C-9), 145.5 (C-3'), 145.1 (C-4'), 130.6 (C-1'), 118.3 (C-6'), 115.1 (C-5'), 113.8 (C-2'), 102.8 (C-10), 94.5 (C-6), 93.6 (C-8), 79.1 (C-2), 55.3 (3'-OCH₃), 42.6 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为高圣草酚。

化合物 **7**: 黄色晶体 (丙酮), mp 230~233 °C, 分子式 $C_{17}H_{14}O_7$ 。ESI-MS m/z : 331 $[M+H]^+$, 329 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 12.73 (1H, s, 5-OH), 7.85 (1H, dd, $J = 7.9, 2.1$ Hz, H-6'), 7.65 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.12 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.52 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 6.28 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 3.96 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, acetone- d_6) δ : 175.8 (C-4), 165.9 (C-7), 160.9 (C-5), 156.8 (C-9), 146.7 (C-2), 146.5 (C-4'), 146.2 (C-3'), 136.1 (C-3), 122.3 (C-1'), 120.3 (C-6'), 97.6 (C-6), 91.7 (C-8), 104.0 (C-10), 115.6 (C-2'), 111.2 (C-5'), 55.7 (3'-OCH₃), 55.6

(4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为 3', 4'-O-二甲基槲皮素。

化合物 **8**: 黄色晶体 (丙酮), mp 313~314 °C, 分子式 $C_{15}H_{10}O_7$ 。ESI-MS m/z : 303 $[M+H]^+$, 301 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 7.79 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd, $J = 8.3, 2.1$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.52 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.25 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, acetone- d_6) δ : 175.9 (C-4), 164.1 (C-7), 160.7 (C-9), 156.1 (C-5), 147.0 (C-4'), 146.8 (C-2), 145.2 (C-3'), 135.7 (C-3), 129.1 (C-1'), 119.9 (C-6'), 115.6 (C-5'), 115.1 (C-2'), 103.0 (C-10), 98.2 (C-6), 93.3 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为槲皮素。

化合物 **9**: 黄色针晶 (丙酮), mp 266~268 °C, 分子式 $C_{16}H_{12}O_6$ 。ESI-MS m/z : 301 $[M+H]^+$, 299 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 3.96 (3H, s, 7-OCH₃), 6.36 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.65 (1H, s, H-3), 6.73 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 7.03 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 7.50 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, acetone- d_6) δ : 184.0 (C-4), 168.1 (C-2), 166.8 (C-7), 163.3 (C-9), 159.6 (C-5), 153.6 (C-4'), 152.1 (C-3'), 120.7 (C-6'), 123.72 (C-1'), 116.9 (C-2'), 114.2 (C-5'), 105.4 (C-10), 104.9 (C-3), 99.9 (C-6), 95.1 (C-8), 56.3 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为金圣草素。

化合物 **10**: 黄色针晶 (丙酮), mp 328~330 °C, 分子式 $C_{15}H_{10}O_6$ 。ESI-MS m/z : 287 $[M+H]^+$, 285 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 7.51 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.46 (1H, dd, $J = 8.7, 2.1$ Hz, H-6'), 7.00 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5'), 6.59 (1H, s, H-3), 6.54 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.27 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, acetone- d_6) δ : 183.9 (C-4), 166.4 (C-7), 166.1 (C-2), 163.5 (C-9), 159.5 (C-5), 154.6 (C-4'), 151.1 (C-3'), 123.1 (C-1'), 120.3 (C-6'), 116.8 (C-2'), 114.2 (C-5'), 105.7 (C-10), 103.9 (C-3), 100.2 (C-6), 95.2 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为木犀草素。

化合物 **11**: 白色晶体 (丙酮), mp 210~211 °C, 分子式 $C_8H_8O_4$ 。ESI-MS m/z : 169 $[M+H]^+$, 167 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 7.57 (1H, dd, $J = 9.0, 2.0$ Hz, H-6), 7.49 (1H, d, $J = 2.0$ Hz,

H-2), 7.04 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 3.93 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-d₆) δ : 170.7 (-COOH), 152.7 (C-4), 148.6 (C-3), 125.4 (C-6), 123.8 (C-1), 116.0 (C-2), 112.6 (C-5), 55.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 11 为香草酸。

化合物 12: 白色粉末, mp 285~286 °C, 分子式 C₃₅H₆₀O₆。Libermann-Burchard 反应呈阳性, Salkowski 反应呈阳性, 醋酐-浓硫酸反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。与胡萝卜苷对照品共薄层, 10% 硫酸-乙醇显色, R_f 值与显色行为与对照品一致, 故鉴定化合物 12 为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 广西中药材标准 [S]. 1992.
- [2] 黄泰康, 丁志遵, 赵守训, 等. 现代本草纲目 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2000.
- [3] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (第7册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [4] Arrebola M L, Ringbom T, Verpoorte R. Anthraquinones from *Isoplexis isabelliana* cell suspension cultures [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(7): 1283-1286.
- [5] 关 玲, 权丽辉, 徐丽珍, 等. 广藿香化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1994, 19(6): 355-356.
- [6] 彭 可, 梅文莉, 吴 娇, 等. 白木香树干中的黄酮类成分 [J]. 热带亚热带植物学报, 2010, 18(1): 97-100.
- [7] 陈伊蕾, 谭俊杰, 陆露璐, 等. 肾茶水溶性成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 689-693.
- [8] 赵 鑫, 朱瑞良, 姜 标, 等. 胡颓子有效部位化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 31(6): 472-474.
- [9] 王学贵, 沈丽淘, 曾芸芸, 等. 珍珠莲中的黄酮类化学成分 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 526-529.
- [10] 杨小唯, 黄敏珠, 赵卫权, 等. 中药鬼针草化学成分的研究 [J]. 解放军药理学学报, 2009, 25(4): 293-296.
- [11] 张小坡, 张俊清, 裴月湖, 等. 黄槿化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(3): 440-443.
- [12] 陈广通, 高慧媛, 郑 健, 等. 留兰香活性部位化学成分的研究 III [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(7): 560-562.
- [13] 沈 进, 梁 健, 彭树林, 等. 星状凤毛菊的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(5): 391-394.
- [14] 张小坡, 裴月湖, 刘明生, 等. 海杧果叶中有机酸类成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(11): 1763-1765.