

向日葵种子的化学成分研究

费永和, 陈 重, 李笑然, 许琼明*, 杨世林

苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123

摘 要: 目的 研究向日葵 *Helianthus annuus* 种子的化学成分。方法 利用反复硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法、中压柱色谱及半制备高效液相色谱等方法分离纯化, 通过 NMR、MS 等技术鉴定化合物结构。结果 从向日葵种子甲醇提取部位中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 3, 4-二甲氧基-肉桂酸 (1)、3-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯)-1-丙酮 (2)、3-羟乙酰基吲哚 (3)、7-羟基-6-乙酰基-2, 3-二甲氧基色酮 (4)、泽兰内酯 (5)、对羟基苯甲酸 (6)、香草酸 (7)、阿魏酸 (8)、反式咖啡酸 (9)、香豆酸 (10)、烟酸 (11)、3-吲哚甲醛 (12)、3-吲哚甲酸 (13)、豆甾醇 (14)、 β -谷甾醇 (15)、 β -胡萝卜素 (16)。结论 化合物 1~3 为首次从向日葵属植物中分离得到, 化合物 4 为首次从本植物中分离得到。

关键词: 向日葵; 3, 4-二甲氧基-肉桂酸; 泽兰内酯; 3-羟乙酰基吲哚; 阿魏酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)05-0631-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.05.007

Chemical constituents from seeds of *Helianthus annuus*

FEI Yong-he, CHEN Zhong, LI Xiao-ran, XU Qiong-ming, YANG Shi-lin

College of Pharmaceutical Science, Soochow University, Suzhou 215123, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the seeds of *Helianthus annuus*. **Methods** The chemical constituents were isolated by repeated silica gel chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography, medium pressure column chromatography, and semi-preparative liquid chromatography, and their structures were elucidated by chemical properties and spectroscopic analyses. **Results** Sixteen compounds were identified as 3, 4-dimethoxycinnamic acid (1), 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-1-propanone (2), 3-(hydroxyl-acetyl)-1H-indole (3), 6-acetyl-7-hydroxy-2, 3-dimethylchromone (4), ayapin (5), *p*-hydroxybenzoic acid (6), vanillic acid (7), ferulic acid (8), *trans*-caffeic acid (9), coumaric acid (10), nicotinic acid (11), indole-3-carboxaldehyde (12), indole-3-carboxylic acid (13), stigmasterol (14), β -sitosterol (15), and β -daucosterol (16). **Conclusion** Compounds 1—3 are obtained from genus *Helianthus* L. for the first time, and compound 4 is obtained from this plant for the first time.

Key words: *Helianthus annuus* L.; 3, 4-dimethoxycinnamic acid; ayapin; 3-(hydroxyl-acetyl)-1H-indole; ferulic acid

向日葵 *Helianthus annuus* L. 为菊科 (Compositae) 向日葵属 *Helianthus* L. 植物, 味甘, 性温, 全世界广泛种植, 资源非常丰富, 价廉易得。向日葵药理作用主要表现为抗肿瘤、抗炎、抗衰老、抗心绞痛、降压等^[1]。该属植物主要含有倍半萜内酯类、二萜类、甾体类、黄酮苷元类、香豆素类等成分^[2]。本实验从向日葵种子中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 3, 4-二甲氧基-肉桂酸 (3, 4-dimethoxycinnamic acid, 1)、3-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯)-1-丙酮 [3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-1-propanone, 2]、3-羟乙酰基吲哚 [3-(hydroxyl-acetyl)-1H-indole, 3]、7-羟基-6-乙酰基-2,

3-二甲氧基色酮 (6-acetyl-7-hydroxy-2, 3-dimethylchromone, 4)、泽兰内酯 (ayapin, 5)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, 6)、香草酸 (vanillic acid, 7)、阿魏酸 (ferulic acid, 8)、反式咖啡酸 (*trans*-caffeic acid, 9)、香豆酸 (coumaric acid, 10)、烟酸 (nicotinic acid, 11)、3-吲哚甲醛 (indole-3-carboxaldehyde, 12)、3-吲哚甲酸 (indole-3-carboxylic acid, 13)、豆甾醇 (stigmasterol, 14)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 15)、 β -胡萝卜素 (β -daucosterol, 16)。其中, 化合物 1~3 为首次从向日葵属植物中分离得到, 化合物 4 为首次从该植物中分离得到。

收稿日期: 2013-11-18

作者简介: 费永和, 男, 硕士研究生。

*通讯作者 许琼明, 男, 副教授, 硕士生导师。Tel: (0512)69561421 E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn

1 仪器与材料

UNITY INOVA 500 核磁共振仪(美国瓦里安公司);半制备高效液相色谱仪(LC—20AT, SPD—20A, 日本岛津公司);C₁₈半制备色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μm, 美国 Kromsil 公司);Sephadex LH-20 凝胶(美国 GE 公司);TOF-MS(英国 Micromass 公司);XT5 显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂);Autopol IV 型旋光仪(美国鲁道夫公司);化学试剂均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司);薄层色谱硅胶板(HSGF₂₅₄, 烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂出品);各种柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。

药材于2011年9月采自黑龙江省,由苏州大学药学院李笑然教授鉴定为向日葵 *Helianthus annuus* L. 的种子。

2 提取与分离

向日葵种子200 kg,粉碎,压榨去油后,残渣经10倍量工业甲醇冷浸2次,每次48 h,合并2次提取液,200目筛滤过,所得滤液经减压浓缩,得干浸膏8.6 kg。用适量蒸馏水将浸膏分散,分别依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇多次萃取,各部分萃取液经减压浓缩,得石油醚萃取物2.63 kg、氯仿萃取物258 g、醋酸乙酯萃取物354 g、正丁醇萃取物2.84 kg。

氯仿萃取物经减压硅胶柱色谱分离,收集石油醚-醋酸乙酯(60:40)部位,经反复硅胶柱色谱,用石油醚-醋酸乙酯(80:20→40:60)梯度洗脱,结合 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱,分离得到化合物1(12 mg)、2(16 mg)、4(9 mg)、5(20 mg)、6(23 mg)、7(33 mg)、8(46 mg)、10(14 mg)、11(15 mg)、12(15 mg)、14(21 mg)、15(163 mg)、16(73 mg)。

醋酸乙酯萃取物经减压硅胶柱色谱分离,收集氯仿-甲醇(80:20)部位,经反复硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇(100:0→60:40)梯度洗脱,结合 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱,分离得到化合物3(17 mg)、9(37 mg)、13(17 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:无色结晶(甲醇),mp 181.5~182.5 °C,ESI-MS m/z : 209 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 3.85 (6H, s, -OCH₃), 6.30 (1H, d, J = 15.0 Hz, H-8), 6.82 (1H, s, J = 10.0 Hz, H-5), 7.04 (1H, s, H-2), 7.16 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-6), 7.72 (1H, d, J =

15.0 Hz, H-7);¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 125.5 (C-1), 108.4 (C-2), 148.9 (C-3), 152.7 (C-4), 113.1 (C-5), 123.3 (C-6), 170.5 (C-α), 116.0 (C-β), 148.8 (C-γ), 56.9 (-OCH₃), 56.6 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[3],故鉴定化合物1为3,4-二甲氧基-肉桂酸。

化合物2:浅黄色固体(甲醇),ESI-MS m/z : 219 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 3.14 (2H, t, J = 6.2 Hz, H-2), 3.90 (3H, s, -OCH₃), 3.93 (2H, t, J = 6.2 Hz, H-3), 6.85 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 7.54 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.57 (1H, dd, J = 8.3, 2.0 Hz, H-6');¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 198.3 (C-1), 40.2 (C-2), 57.5 (C-3), 129.1 (C-1'), 110.4 (C-2'), 152.3 (C-3'), 147.7 (C-4'), 114.4 (C-5'), 123.4 (C-6'), 54.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[4],故鉴定化合物2为3-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯)-1-丙酮。

化合物3:无色油状物(甲醇),ESI-MS m/z : 176 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 4.74 (1H, s, H-8), 7.20 (1H, m, H-5), 7.24 (1H, m, H-6), 7.46 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-7), 8.20 (1H, s, H-2), 8.23 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-4);¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 132.7 (C-1), 113.6 (C-2), 125.6 (C-3), 111.6 (C-4), 123.1 (C-5), 122.0 (C-6), 121.4 (C-7), 136.9 (C-7a), 194.7 (C-8), 65.0 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[5],故鉴定化合物3为3-羟乙酰基吡啶。

化合物4:无色针状结晶(氯仿),ESI-MS m/z : 233 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 2.10 (3H, s, H-12), 2.35 (3H, s, H-11), 2.66 (3H, s, H-14), 6.64 (1H, s, H-8), 8.22 (1H, s, H-5), 13.17 (1H, s, 7-OH);¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 145.3 (C-2), 132.2 (C-3), 181.8 (C-4), 129.0 (C-5), 116.1 (C-6), 169.7 (C-7), 99.9 (C-8), 168.0 (C-9), 116.3 (C-10), 17.3 (C-11), 20.1 (C-12), 204.0 (C-13), 26.6 (C-14)。以上数据与文献报道基本一致^[6],故鉴定化合物4为7-羟基-6-乙酰基-2,3-二甲氧基色酮。

化合物5:无色结晶(氯仿),mp 199.5 °C,ESI-MS m/z : 191 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 6.07 (2H, s, H-11), 6.28 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 6.82 (1H, s, H-8), 6.83 (1H, s, H-5), 7.58 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4);¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 161.3 (C-2), 113.4 (C-3), 143.5 (C-4), 105.0 (C-5), 144.9 (C-6), 151.3 (C-7), 98.4 (C-8), 151.3 (C-9),

112.7 (C-10), 102.3 (-CH₂-)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为泽兰内酯。

化合物 **6**: 白色针状结晶 (甲醇), mp 216.2~218.1 °C, ESI-MS m/z : 139 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.82 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 7.88 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 123.1 (C-1), 133.3 (C-2, 6), 116.3 (C-3, 5), 163.6 (C-4), 170.3 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **7**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 169 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 3.87 (3H, s, 3-OCH₃), 6.83 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 7.54 (2H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 123.5 (C-1), 116.1 (C-2), 148.9 (C-3), 152.8 (C-4), 114.0 (C-5), 125.5 (C-6), 170.0 (-COOH), 56.6 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为香草酸。

化合物 **8**: 白色针状晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 217 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 3.89 (3H, s, -OCH₃), 6.31 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 6.81 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 7.05 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 7.17 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.59 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 127.8 (C-1), 116.5 (C-2), 150.5 (C-3), 149.3 (C-4), 116.0 (C-5), 123.9 (C-6), 146.8 (C-7), 111.7 (C-8), 171.0 (C-9), 56.4 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为阿魏酸。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇), mp 185~187 °C, ESI-MS m/z : 181 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.17 (1H, d, J = 15.0 Hz, H-8), 6.77 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-5), 6.97 (1H, dd, J = 10.0, 2.5 Hz, H-6), 7.04 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-2), 7.42 (1H, d, J = 15.0 Hz, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 125.7 (C-1), 114.6 (C-2), 144.5 (C-3), 148.1 (C-4), 115.7 (C-5), 121.1 (C-6), 146.5 (C-7), 115.1 (C-8), 167.8 (-COOH)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为反式咖啡酸。

化合物 **10**: 白色针晶 (甲醇), mp 205~206 °C, ESI-MS m/z : 163 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.27 (1H, d, J = 15.0 Hz, H-8), 6.80 (2H, d, J = 5.0 Hz, H-3, 5), 7.44 (2H, d, J = 5.0 Hz, H-2, 6), 7.59 (1H, d, J = 15.0 Hz, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 127.6 (C-1), 131.4 (C-2, 6), 117.1 (C-3, 5),

161.4 (C-4), 146.9 (C-7), 116.1 (C-8), 171.5 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为香豆酸。

化合物 **11**: 白色结晶 (甲醇), mp 234~237 °C, ESI-MS m/z : 124 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.53 (1H, dd, J = 7.5, 5.0 Hz, H-5), 8.25 (1H, dd, J = 7.5, 3.0 Hz, H-4), 8.76 (1H, dd, J = 5.0, 3.0 Hz, H-6), 9.06 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 13.45 (1H, s, -COOH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 153.3 (C-2), 126.6 (C-3), 137.1 (C-4), 123.9 (C-5), 150.3 (C-6), 166.4 (-COOH)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为烟酸。

化合物 **12**: 黄色结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 146 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.25 (2H, m, H-6, 7), 7.45 (1H, dd, J = 7.0, 2.0 Hz, H-8), 8.08 (1H, s, H-2), 8.14 (1H, dd, J = 7.5, 1.5 Hz, H-5), 9.86 (1H, s, -CHO); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 140.0 (C-2), 120.4 (C-3), 123.9 (C-4), 122.7 (C-5), 125.3 (C-6), 113.4 (C-7), 126.0 (C-8), 139.2 (C-9), 187.7 (3-CHO)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为 3-吲哚甲醛。

化合物 **13**: 浅黄色晶体 (甲醇), mp 226~228 °C, ESI-MS m/z : 162 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.19 (2H, m, H-5, 6), 7.43 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-7), 7.97 (1H, s, H-2), 8.09 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-4); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 132.2 (C-2), 107.4 (C-3), 120.7 (C-4), 122.3 (C-5), 121.1 (C-6), 111.6 (C-7), 136.9 (C-8), 126.3 (C-9), 168.0 (-COOH)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为 3-吲哚甲酸。

化合物 **14**: 无色针状结晶 (石油醚-丙酮), 经 TLC 在多种体系下展开, 与豆甾醇对照品 R_f 值完全一致。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 37.3 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 42.2 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 32.0 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.7 (C-12), 42.3 (C-13), 56.9 (C-14), 24.4 (C-15), 28.9 (C-16), 55.9 (C-17), 12.1 (C-18), 19.4 (C-19), 40.5 (C-20), 21.1 (C-21), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 51.3 (C-24), 31.9 (C-25), 19.0 (C-26), 21.2 (C-27), 25.4 (C-28), 12.3 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为豆甾醇。

化合物 **15**: 白色晶体 (氯仿), mp 138~140 °C。TLC 上 10%硫酸-乙醇溶液显紫红色, Liebermann-

Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。在高效薄层色谱板上与 β -谷甾醇对照品对照, 其 Rf 值及显色行为均吻合。故鉴定化合物 **15** 为 β -谷甾醇。

化合物 **16**: 白色粉末(氯仿), mp 296~298 °C, Libermann-Burchard 反应阳性。Molish 反应阳性。与 β -胡萝卜素对照品共薄层, Rf 值相同, 混合熔点不下降。故鉴定化合物 **16** 为 β -胡萝卜素。

参考文献

- [1] 索茂荣, 杨峻山. 向日葵属植物倍半萜类化学成分及其生物活性研究概况 [J]. 中草药, 2006, 37(1): 135-140.
- [2] 梁雪钰, 陈其秀, 陈其和, 等. 向日葵化学成分和药理活性研究概况 [J]. 内蒙古医学院学报, 2006, 28(S1): 139-141.
- [3] 羊晓东, 梅双喜, 杨 蓉, 等. 云南兔耳草的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(6): 1-3.
- [4] 王俊锋, 杨 扬, 钟惠民, 等. 泰国大风子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2394-2397.
- [5] 张 飞, 覃江江, 成向荣, 等. 湖北旋覆花化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(4): 427-431.
- [6] Wu D, Zhang M, Zhang C F, *et al.* Chromones from the flower buds of *Tussilago farfara* [J]. *Biochem System Ecol*, 2008, 36: 219-222.
- [7] Adfa M, Yoshimura T, Komura K, *et al.* Antitermite activities of coumarin derivatives and scopoletin from *Protium javanicum* Burm. f. [J]. *J Chem Ecol*, 2010, 36: 720-726.
- [8] 邵泽艳, 赵娜夏, 夏广萍, 等. 芫花醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(3): 278-281.
- [9] Zhu S H, Gao Y H, Wei Z X, *et al.* A new phenylated flavone from *Melicope pteleifolia* [J]. *Chin Herb Med*, 2011, 3(2): 81-83.
- [10] 邢亚超, 汤迎湛, 潘 英, 等. 新疆阿魏树脂的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(1): 11-13.
- [11] 曾 红, 钱慧琴, 梁兆昌, 等. 云锦杜鹃枝叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(22): 3123-3126.
- [12] 黄 婷, 吴 霞, 王 英, 等. 地胆草化学成分的研究 [J]. 暨南大学学报: 自然科学版, 2009, 30(5): 553-555.
- [13] 李 微, 陈发奎, 尹相武, 等. 大青叶的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 22(1): 15-16.
- [14] 张倩睿, 梅之南, 杨光忠, 等. 白花丹化学成分的研究 [J]. 中药材, 2007, 30(5): 558-560.
- [15] 李姗姗, 戴好富, 赵友兴, 等. 海南产木薯茎化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2012, 20(2): 197-200.
- [16] 南海函, 张 偲, 吴 军. 许树化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(4): 492-494.