

文章编号: 1006-2858(2008)08-0630-03

苍耳子的化学成分

代英辉, 崔征, 王东, 李建林

(沈阳药科大学 中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 目的 研究苍耳子的化学成分。方法 应用多种色谱方法进行分离和纯化, 并利用 NMR 和 MS 等方法解析化合物结构。结果 从苍耳子的乙酸乙酯提取物中分离得到 7 个化合物, 它们的结构分别被鉴定为: - 谷甾醇(1)、胡萝卜苷(2)、丁二酸(3)、阿魏酸(4)、3-甲氧基-4-羟基桂皮醛(5)、咖啡酸(6)、5-O-咖啡酰奎宁酸甲酯(7)。结论 化合物 5 和 7 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 苍耳子; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R 284.2 文献标志码: A

菊科(Compositae)苍耳属(*Xanthium* L.)植物, 全世界约有 25 种, 主要分布于美洲的北部和中部、欧洲、亚洲及非洲北部, 我国有 3 种及 1 个变种^[1], 即苍耳(*Xanthium sibiricum*)、蒙古苍耳(*X. mongolicum*)、偏基苍耳(*X. inaequilatum* DC.)以及稀刺苍耳(变种)(*X. sibiricum* var. *subinerme*)。另刺苍耳(*X. spinosum*)原产美洲, 现河南郸城县等地有栽培, 并已归化^[2]。目前在 我国供药用的主要是苍耳(*X. sibiricum*)的成熟带总苞果实, 收载于《中华人民共和国药典》。苍耳子具有祛风散热、解毒杀虫之功效。中医用于治疗头风、头晕、湿痹拘挛、目赤、目翳、风癩、疗肿、热毒疮疡、皮肤瘙痒等^[3]。为研究苍耳子的有效成分, 作者对苍耳子的化学成分进行了研究, 应用多种色谱法从苍耳子乙酸乙酯提取物中分离得到 7 个化合物, 经波谱解析分别鉴定为 - 谷甾醇(1)、胡萝卜苷(2)、丁二酸(3)、阿魏酸(4)、3-甲氧基-4-羟基桂皮醛(5)、咖啡酸(6)、5-O-咖啡酰奎宁酸甲酯(7)。其中化合物 5 和 7 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

MP-S3 显微熔点测定仪(温度未校正, 日本 Yanaco 公司), Bruker ARX-300 型和 Bruker AV-600 型核磁共振光谱仪(TMS 为内标, 瑞士 Bruker 公司), Finnigan LCQ 液相-质谱联用仪(美国 Finnigan 公司)。

Sephadex LH-20(美国 Sigma 公司), 薄层色谱硅胶 G(10~40 μm)和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂), 其他所用试剂均为分析纯(山东禹王公司)。

苍耳子(10 kg)购于辽宁省沈阳市, 经沈阳药科大学中药学院崔征教授鉴定, 原植物为菊科植物苍耳(*Xanthium sibiricum* Patr. ex Widder)。

2 提取分离

苍耳子(10 kg)干燥后粉碎成粗粉, 用体积分数为 70% 的乙醇溶液加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 过滤, 回收滤液, 减压干燥, 得到乙醇浸膏 800 g, 所得浸膏依次用石油醚(60~90 °C)、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 各部分经减压浓缩后得浸膏分别为石油醚部分 26 g, 乙酸乙酯部分 70 g 和正丁醇部分 180 g。经反复硅胶柱色谱、凝胶色谱以及反相色谱分离, 从乙酸乙酯部分得到化合物 1(200 mg)、2(800 mg)、3(12 mg)、4(15 mg)、5(3 mg)、6(10 mg)、7(7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色晶体(CHCl₃), C₂₉H₄₈O, mp 140~142 °C, ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d₆): 5.34(1H, t, J = 5.1 Hz, H-6)、3.47(1H, m, H-3)、1.01(3H, s, 19-CH₃)、0.97(3H, d, J = 6.9 Hz, H-21)、0.83(3H, d, J = 6.3 Hz, H-26)、0.81(3H, d, J = 6.0 Hz, H-27)、0.79(3H, d, J =

收稿日期: 2007-11-05

作者简介: 代英辉(1975-), 女(汉族), 黑龙江萝北人, 博士研究生, 主要从事天然药物化学研究, E-mail yhdai2008@yahoo.com.cn; 崔征(1942-), 男(朝鲜族), 吉林扶余人, 教授, 博士, 主要从事生药资源的研究、生药及生药制剂的质量控制研究, Tel. 024-23986466, E-mail cuizheng11@yahoo.com.cn。

6.6 Hz, H⁻ 29)、0.69 (3H, s, 18⁻ CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) : 37.2 (C⁻ 1)、31.8 (C⁻ 2)、71.7 (C⁻ 3)、39.7 (C⁻ 4)、140.7 (C⁻ 5)、121.6 (C⁻ 6)、31.8 (C⁻ 7)、31.6 (C⁻ 8)、50.0 (C⁻ 9)、36.4 (C⁻ 10)、21.0 (C⁻ 11)、39.7 (C⁻ 12)、42.2 (C⁻ 13)、57.1 (C⁻ 14)、24.2 (C⁻ 15)、28.2 (C⁻ 16)、56.8 (C⁻ 17)、12.0 (C⁻ 18)、19.3 (C⁻ 19)、36.1 (C⁻ 20)、19.0 (C⁻ 21)、33.9 (C⁻ 22)、26.0 (C⁻ 23)、45.7 (C⁻ 24)、29.0 (C⁻ 25)、21.0 (C⁻ 26)、19.3 (C⁻ 27)、23.0 (C⁻ 28)、11.8 (C⁻ 29)。以上数据与文献[4]对照基本一致,故鉴定化合物 1 为 β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物 2: 白色粉末, C₃₅H₆₀O₆, mp 280 ~ 282 °C, ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) : 5.34 (1H, t, *J* = 4.5 Hz, H⁻ 6)、4.21 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H⁻ 1)、3.08~3.66 (5H, m, H⁻ glc)、0.96 (3H, s, H⁻ 19)、0.91 (3H, d, *J* = 6.3 Hz, H⁻ 21)、0.82 (3H, d, *J* = 6.3 Hz, H⁻ 26)、0.81 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H⁻ 27)、0.79 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H⁻ 29)、0.66 (3H, s, H⁻ 18); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) : 37.7 (C⁻ 1)、30.1 (C⁻ 2)、77.8 (C⁻ 3)、39.2 (C⁻ 4)、141.3 (C⁻ 5)、122.1 (C⁻ 6)、32.3 (C⁻ 7)、32.2 (C⁻ 8)、50.5 (C⁻ 9)、37.1 (C⁻ 10)、21.5 (C⁻ 11)、39.6 (C⁻ 12)、42.7 (C⁻ 13)、57.1 (C⁻ 14)、24.7 (C⁻ 15)、28.7 (C⁻ 16)、56.3 (C⁻ 17)、12.5 (C⁻ 18)、19.8 (C⁻ 19)、36.3 (C⁻ 20)、19.5 (C⁻ 21)、34.2 (C⁻ 22)、26.3 (C⁻ 23)、46.0 (C⁻ 24)、29.6 (C⁻ 25)、20.6 (C⁻ 26)、20.0 (C⁻ 27)、23.5 (C⁻ 28)、12.7 (C⁻ 29)、101.7 (C⁻ 1)、74.3 (C⁻ 2)、77.6 (C⁻ 3)、71.0 (C⁻ 4)、77.7 (C⁻ 5)、62.0 (C⁻ 6)。以上数据与文献[5]对照基本一致,鉴定化合物 2 为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物 3: 无色针晶(CH₃OH), 溴甲酚绿反应阳性, 提示为羧酸类化合物。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) 12.18 (2H, s) 和 2.42 (4H, s)。推测其为对称结构, 分子式为 C₄H₆O₄。与丁二酸对照品共薄层 R_f 值一致, 故鉴定为丁二酸(succinic acid)。

化合物 4: 无色针晶(CH₃OH), C₁₀H₁₀O₄, mp 172 ~ 173 °C, ¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) : 7.50 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H⁻ 1)、7.02 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H⁻ 2)、6.91 (1H, dd, *J* = 1.9, 8.1 Hz, H⁻ 6)、6.75 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H⁻ 5)、6.22 (1H, d,

J = 15.9 Hz, H⁻ 4)、3.75 (3H, s, - OCH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) : 170.7 (C=O)、150.2 (C⁻ 4)、149.1 (C⁻ 3)、146.7 (C⁻ 1)、130.9 (C⁻ 6)、127.6 (C⁻ 1)、123.8 (C⁻ 1)、116.3 (C⁻ 2)、115.9 (C⁻ 5)、56.3 (- OCH₃), 与文献[6]中数据基本一致, 故鉴定该化合物为阿魏酸(ferulic acid)。

化合物 5: 黄色晶体(CH₃OH), C₉H₈O₃, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : 9.77 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, CHO)、7.51 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H⁻ 1)、7.24 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.8 Hz, H⁻ 6)、7.19 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H⁻ 2)、7.08 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H⁻ 5)、6.68 (1H, dd, *J* = 15.9, 7.8 Hz, H⁻ 4)、4.07 (3H, s, - OCH₃)。该化合物光谱数据与文献报道[7]的桂皮醛数据进行对照, 鉴定该化合物为 3-甲氧基-4-羟基桂皮醛(3-methoxyl-4-hydroxy cinnamaldehyde)。

化合物 6: 无色针晶(CH₃OH), C₉H₈O₄, mp 219 ~ 221 °C, ¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) : 7.07 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H⁻ 1)、6.59 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H⁻ 2)、6.47 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.8 Hz, H⁻ 6)、6.28 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H⁻ 5)、5.78 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H⁻ 4); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) : 169.7 (C=O)、149.5 (C⁻ 4)、146.9 (C⁻ 3)、146.7 (C⁻ 1)、127.6 (C⁻ 1)、122.9 (C⁻ 1)、116.4 (C⁻ 5)、115.1 (C⁻ 6)、114.8 (C⁻ 2)。其光谱数据与文献[8]中咖啡酸数据对照基本一致, 故鉴定该化合物为咖啡酸(caffeic acid)。

化合物 7: 淡黄色粉末, mp 113 ~ 115 °C。ESI-MS 给出分子离子峰 *m/z*: 369 [M + H]⁺, 推测其分子量为 368。由 ¹H-NMR、¹³C-NMR 和 ESI-MS 推测其分子式为 C₁₇H₂₀O₉, 计算其不饱和度为 8。¹³C-NMR 谱显示含有 2 个羰基碳信号 173.8、165.6。¹H-NMR 谱揭示该化合物中含有 1 个咖啡酰取代基 : 7.36 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H⁻ 1)、7.01 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H⁻ 2)、6.95 (1H, dd, *J* = 1.6, 8.1 Hz, H⁻ 6)、6.75 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H⁻ 5)、6.08 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H⁻ 4)。结合 ¹³C-NMR 谱, 剩余信号为 1 个甲氧基(52.0), 1 个羰基(173.8), 2 个亚甲基碳(35.2、37.4), 3 个次甲基碳(67.0、69.4、71.2) 和 1 个季碳(73.2)。由此可以推测化合物 7 中还含有 1 个环状结构, 结合文献[9]推测该环为一奎宁酸酯类结构。由 ¹H-¹H COSY 谱可知, 5.00 (1H, dd,

$J = 5.6, 9.3$ Hz, $H^- 5$) 与 1.91 (1H, dd, $J = 3.1, 13.6$ Hz, $H^- 6$) 和 3.57 (1H, dd, $J = 2.9, 5.6$ Hz, $H^- 4$) 相关, 说明 71.2 ($C^- 5$) 与 69.4 ($C^- 4$)、 35.2 ($C^- 6$) 相连; 3.86 (1H, ddd, $J = 3.1, 2.9, 9.3$ Hz, $H^- 3$) 与 3.57 (1H, dd, $J = 2.9, 5.6$ Hz, $H^- 4$) 和 1.74 (1H, dd, $J = 9.4, 13.5$ Hz, $H^- 2$) 相关, 说明 67.0 ($C^- 3$) 与 69.4 ($C^- 4$) 和 37.4 ($C^- 2$) 相连; 由 HMBC 谱可知 5.00 ($H^- 5$) 与 165.5 ($C=O$) 相关; 而 173.8 的羰基不仅与甲氧基 (3.55) 相关, 而且与 2 个亚甲基 (2, 6 位) 也相关, 而季碳 (73.2) 也与 2 个亚甲基相关, 进一步证明咖啡酰氧基与 71.2 ($C^- 5$) 相连, 该化合物为 5-*O*-咖啡酰奎宁酸甲酯 (5-*O*-caffeoyl quinic acid methyl ester)。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编写委员会. 中国植物志: 第七十五卷[M]. 北京: 科学出版社, 1979: 325.
- [2] 候海宫, 吕益涛, 苏耀海, 等. 苍耳属一新变种——室苍耳[J]. 木本植物研究, 2000, 20(3): 249.
- [3] 江苏新医学院. 中药大辞典: 上册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977: 1070.
- [4] KIM K S, KANG S S, RYU S N, et al. Quantitative analysis of lignans from fruits of *Schizandra chinensis* [J]. *Kor J Pharmacogn*, 2002, 33(4): 272 - 276.
- [5] DU S J, PIERLUIGI G, GIANCARLO J, et al. Constituents of shashen (*Adenophora axilliflora*) [J]. *Planta Medica*, 1986, 4: 317 - 320.
- [6] 何春年, 王春兰, 郭顺星, 等. 福建金线莲的化学成分研究 II[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(10): 761 - 763.
- [7] 赵沛基, 珠娜, 沈月毛. 滑桃树种壳化学成分的鉴定[J]. 中国药物化学杂志, 2004, 14(5): 287 - 290.
- [8] 郑晓珂, 李钦, 冯卫生. 冬凌草中酚酸类化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2004, 39(5): 335 - 336.
- [9] 张卫东, HA. Thi Bang Tam, 陈万生, 等. 中药灯盏细辛中酚酸类化合物的结构与活性研究[J]. 中国药学杂志, 2002, 37(8): 579 - 582.

Chemical constituents from the fruits of *Xanthium sibiricum*

DAI Ying-hui, CUI Zheng, WANG Dong, LI Jian-lin

(School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of the fruits of *Xanthium sibiricum* Patr. ex Widder. **Methods** The compounds were isolated by many kinds of chromatography methods and identified on the basis of physico-chemical characters and spectroscopic analysis. **Results** Seven compounds were obtained from the EtOAc extract of the fruits of *X. sibiricum*, and their structures were identified as β -sitosterol (1), daucosterol (2), succinic acid (3), ferulic acid (4), 3-methoxy-4-hydroxycinnamaldehyde (5), caffeic acid (6), 5-*O*-caffeoyl quinic acid methyl ester (7). **Conclusions** Compounds 5 and 7 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Xanthium sibiricum*; chemical constituent; structure identification