

苦苣菜的化学成分

徐燕, 梁敬钰*

(中国药科大学天然药物化学教研室, 南京 210038)

【摘要】目的:研究苦苣菜的化学成分。方法:利用各种色谱技术进行分离纯化,根据化合物的理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果:分离得到 10 个化合物,分别为:木犀草素(luteolin,)、木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷(luteolin-7-O- β -D-glucoside,)、芹菜素(apigenin,)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸甲酯(apigenin-7-O- β -D-glucuronide methyl ester,)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸乙酯(apigenin-7-O- β -D-glucuronide ethyl ester,)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(apigenin-7-O- β -D-glucopyranuronide,)、3 β -acetoxylean-18-ene, germanicol acetate (germanicyl acetate,)、3 β -hydroxy-6 β ,7 α ,11 β -Hudesn-4-en-6,12-olide ()、齐墩果酸(oleanolic acid,)和正二十六烷醇(1-ceritol,)。结论:化合物 ~ 、 、 均为首次从苦苣属植物中分得。

【关键词】苦苣菜;木犀草素;芹菜素

【中图分类号】R284.1;R284.2 【文献标识码】A 【文章编号】1000-5048(2005)05-0411-03

苦苣菜(*Sonchus oleraceus* L.)系菊科(Compositae)苦苣属(*Sonchus*) 1~2 年生的草本植物。味苦,性寒。具有清热解毒,凉血止血等作用。主治肠炎、痢疾、黄疸、咽喉肿痛、吐血、尿血等症^[1]。苦苣菜的水提液对动物耐缺氧和急性心肌缺血具有明显的保护作用^[2]。苦苣菜总黄酮对实验性肝损伤具有明显的保护作用,苦苣菜酸性提取物具有抗肿瘤作用^[3]。民间常将其用于治疗黄疸性肝炎,而且资源丰富。为进一步开发利用该植物资源,研究苦苣菜中具有保肝和抗癌作用的有效成分,本文对苦苣菜的化学成分进行了研究,从中分离得到 10 个化合物,分别鉴定为:木犀草素(luteolin,)、木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷(luteolin-7-O- β -D-glucoside,)、芹菜素(apigenin,)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸甲酯(apigenin-7-O- β -D-glucuronide methyl ester,)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸乙酯(apigenin-7-O- β -D-glucuronide ethyl ester,)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(apigenin-7-O- β -D-glucopyranuronide,)、3 β -acetoxylean-18-ene, germanicol acetate (germanicyl acetate,)、3 β -hydroxy-6 β ,7 α ,11 β -Hudesn-4-en-6,12-olide ()、齐墩果酸(oleanolic acid,)、正二十六烷醇(1-ceritol,)。其中,化合物 ~ 、 、 均为首次从苦苣属植物中分得。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂及药材

X-4 型双目镜视显微熔点测定仪(未校正);Bruker ACF-300 核磁共振仪(TMS 为内标);ESFMS 用 HP1100LC/API/MSD System。D101 型大孔树脂(天津农药厂),所用薄层色谱、柱色谱硅胶、硅胶 GF254 及高效 GF254 薄层板均为烟台化学研究所生产;Sephadex-LH20 柱层析材料(Pharmacia 公司);其他试剂均为分析纯。苦苣菜于 2003 年 9 月采自安徽大别山区,经中国药科大学标本馆宋学华副教授鉴定为苦苣菜 *Sonchus oleraceus* L.。标本现存于中国药科大学天然药物化学教研室。

1.2 提取和分离

苦苣菜全草 10 kg,80%乙醇回流提取,减压回收溶剂得乙醇提取物,用热水分散,依次用石油醚、乙酸乙酸、正丁醇萃取。用多种柱层析方法,从石油醚部分得化合物 (50 mg)、(12 mg)、(15 mg)、(20 mg)、从乙酸乙酯部分得化合物 (20 mg)、(15 mg)、(20 mg)从正丁醇部分得化合物 (20 mg)、(15 mg)、(40 mg)。

2 结构鉴定

化合物 黄色针状结晶(甲醇),mp > 300。ESFMS

($-$): m/z 285 $[M - H]^-$, 相对分子质量为 286。根据 ^1H NMR、 ^{13}C NMR数据,推测其分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 。 ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 10.01 (1H, s, 4'-OH), 9.72 (1H, s, 3'-OH), 7.39 (1H, s, 2'-H), 7.39 (1H, d, J = 8.4 Hz, 6'-H), 6.89 (1H, d, J = 8.4 Hz, 5'-H), 6.65 (1H, br. s, 8-H), 6.45 (1H, s, 3-H), 6.19 (1H, br. s, 6-H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 163.8 (C-2), 102.7 (C-3), 181.5 (C-4), 157.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.4 (C-7), 93.6 (C-8), 161.3 (C-9), 103.8 (C-10), 121.5 (C-1), 113.4 (C-2'), 145.6 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.4 (C-5'), 119.2 (C-6')。上述数据与文献[4]波谱数据一致,故化合物 鉴定为木犀草素(luteolin)。

化合物 黄色粉末(甲醇), mp 260 ~ 262。ESI-MS ($-$): m/z 447 $[M - H]^-$, 相对分子质量为 448。根据 ^1H NMR、 ^{13}C NMR数据,推测其分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ 。 ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 9.81 (1H, s, 4'-OH), 9.62 (1H, s, 3'-OH), 7.36 (1H, s, 2'-H), 7.42 (1H, d, J = 8.7 Hz, 6'-H), 6.90 (1H, d, J = 8.7 Hz, 5'-H), 6.88 (1H, br. s, 8-H), 6.75 (1H, s, 3-H), 6.44 (1H, br. s, 6-H), 5.11 (1H, d, J = 7.2, C_1 H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.6 (C-2), 103.4 (C-3), 182.1 (C-4), 161.3 (C-5), 99.7 (C-6), 163.1 (C-7), 94.9 (C-8), 157.1 (C-9), 105.5 (C-10), 121.6 (C-1), 113.7 (C-2'), 145.9 (C-3'), 150.1 (C-4'), 116.1 (C-5'), 119.3 (C-6'), 100.1 (C-1'), 73.3 (C-2'), 77.4 (C-3'), 69.7 (C-4'), 76.6 (C-5'), 60.8 (C-6')。化合物与文献[5]波谱数据一致,故鉴定为木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷(luteolin-7-O- β -D-glucoside)。

化合物 淡黄色粉末(甲醇), mp > 300。ESI-MS ($-$): m/z 269 $[M - H]^-$, 相对分子质量为 270。根据 ^1H NMR、 ^{13}C NMR数据,推测其分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.20 (1H, br. s, 6-H), 6.52 (1H, br. s, 8-H), 6.77 (1H, br. s, 3-H), 6.93 (2H, d, J = 8.2 Hz, 3'-H and 5'-H), 7.94 (2H, d, J = 8.2 Hz)。 ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.3 (C-2), 102.6 (C-3), 181.5 (C-4), 161.7 (C-5), 98.8 (C-6), 163.8 (C-7), 94.2 (C-8), 157.3 (C-9), 103.5 (C-10), 120.9 (C-1), 128.2 (C-2' and C-6'), 116.2 (C-3' and C-5'), 160.8 (C-4')。化合物与文献[6]波谱数据一致,故鉴定为芹菜素(apigenin)。

化合物 淡黄色无定形粉末, 1% AlCl_3 喷雾显黄色荧光, Molish 反应显阳性。ESI-MS ($-$): m/z 459 $[M - H]^-$, 相对分子质量为 460。根据 ^1H NMR、 ^{13}C NMR数据,推测其分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ 。 ^1H NMR (300 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.76 (1H, s, 3-H), 6.47 (1H, br. s, 6-H), 6.79 (1H, br. s, 8-H), 6.90 (2H, d, J = 8.2, 3'-H and 5'-H), 7.79 (2H, d, J = 8.2, 2'-H and 6'-H), 5.97 (1H, d, C_1 H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 164.9 (C-2), 103.9 (C-3), 182.7 (C-4), 157.7 (C-5), 101.6 (C-6), 163.5 (C-7), 95.2 (C-8), 162.6 (C-9), 106.7 (C-10), 122.0 (C-1), 128.8 (C-2'), 116.7 (C-3'), 162.7 (C-4'), 116.7 (C-5'), 128.8 (C-6')。糖部分: 100.4

(C-1'), 74.3 (C-2'), 77.3 (C-3'), 72.6 (C-4'), 77.1 (C-5'), 170.0 (C-6'), 51.9 (C-OCH₃)。化合物与文献[7]波谱数据一致,故鉴定为芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸甲酯(apigenin-7-O- β -D-glucuronide methyl ester)。

化合物 淡黄色粉末(甲醇), mp 233 ~ 235, ESI-MS ($-$): m/z 473 $[M - H]^-$, 相对分子质量为 474。根据 ^1H NMR、 ^{13}C NMR数据,推测其分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 。 ^1H NMR (300 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.78 (1H, s, 3-H), 6.46 (1H, br. s, 6-H), 6.78 (1H, br. s, 8-H), 6.92 (2H, d, J = 8.2, 3'-H and 5'-H), 7.81 (2H, d, J = 8.2, 2'-H and 6'-H), 5.98 (1H, d, C_1 H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 164.8 (C-2), 103.8 (C-3), 182.6 (C-4), 157.6 (C-5), 101.5 (C-6), 163.4 (C-7), 95.3 (C-8), 162.6 (C-9), 106.7 (C-10), 122.0 (C-1), 128.7 (C-2'), 116.5 (C-3'), 162.6 (C-4'), 116.8 (C-5'), 128.7 (C-6')。糖部分: 100.2 (C-1'), 74.2 (C-2'), 77.3 (C-3'), 72.5 (C-4'), 77.0 (C-5'), 170.2 (C-6'), 61.2, 13.9 (C-OCH₂CH₃)。化合物与文献[8]波谱数据一致,故鉴定为芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸乙酯(apigenin-7-O- β -D-glucuronide ethyl ester)。

化合物 黄色粉末(甲醇), mp 280 (分解)。365 nm 荧光下显暗棕色, 1% AlCl_3 喷雾显黄色荧光。ESI-MS ($-$): m/z 445 $[M - H]^-$, 相对分子质量为 446。根据 ^1H NMR、 ^{13}C NMR数据,推测其分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ 。 ^1H NMR (300 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.79 (1H, s, 3-H), 6.50 (1H, br. s, 6-H), 6.80 (1H, br. s, 8-H), 6.91 (2H, d, J = 8.2, 3'-H and 5'-H), 7.83 (2H, d, J = 8.2, 2'-H and 6'-H), 5.96 (1H, d, C_1 H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 164.7 (C-2), 103.8 (C-3), 182.9 (C-4), 157.5 (C-5), 101.7 (C-6), 163.6 (C-7), 95.1 (C-8), 162.7 (C-9), 106.5 (C-10), 122.2 (C-1), 128.7 (C-2'), 116.6 (C-3'), 162.5 (C-4'), 116.8 (C-5'), 128.6 (C-6')。糖部分: 100.2 (C-1'), 74.4 (C-2'), 77.4 (C-3'), 72.5 (C-4'), 77.2 (C-5'), 172.0 (C-COOH)。化合物与文献[9]波谱数据一致,故鉴定为芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(apigenin-7-O- β -D-glucopyranuronide)。

化合物 白色针状结晶(石油醚/乙酸乙酯), mp 283 ~ 285。TOF MS 给出碎片离子峰 409 ($M^+ - \text{CH}_3\text{COO}$), 相对分子质量为 468。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.845 (3H, s, 23-H), 0.848 (3H, s, 24-H), 0.905 (3H, s, 25-H), 1.079 (3H, s, 26-H), 0.733 (3H, s, 27-H), 1.017 (3H, s, 28-H), 0.937 (3H, s, 29-H), 0.944 (3H, s, 30-H), 4.483 (1H, dd, 3-H), 4.862 (1H, s, 19-H), 2.044 (3H, s, -OCOCH₃)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 38.4 (C-1), 23.7 (C-2), 81.0 (C-3), 37.8 (C-4), 55.6 (C-5), 18.2 (C-6), 34.6 (C-7), 40.9 (C-8), 51.2 (C-9), 37.2 (C-10), 21.1 (C-11), 26.2 (C-12), 38.7 (C-13), 43.4 (C-14), 27.5 (C-15), 37.7 (C-16), 34.4 (C-17), 142.7 (C-18), 129.8 (C-19), 32.4 (C-20), 33.4 (C-21), 37.4 (C-22), 27.9 (C-23), 16.5 (C-24), 16.1 (C-25), 16.8 (C-26), 14.5 (C-27), 25.3 (C-28), 31.3 (C-29), 29.2 (C-30), 171.0,

21.3(-COCH₃)。化合物 与文献[10,11]波谱数据一致,故鉴定为 3 β -acetoxylean-18-ene, germanicol acetate (germanicyl acetate)。

化合物 白色针状结晶(CHCl₃/CH₃OH), mp 179~180。ESI-MS(-): *m/z* 249 [M-H]⁻, 231[M-H-H₂O]⁻, 相对分子质量为250。根据¹H NMR、¹³C NMR数据,推测其分子式为C₁₅H₂₂O₃。¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ : 1.11(3H, s, 14-H), 1.22(3H, d, *J* = 6.9 Hz, 13-H), 1.85(3H, br. s, 15-H), 3.52(1H, br. t, *J* = 7 Hz, 3-H), 4.59(1H, br. d, *J* = 11.0 Hz, 6-H)。¹³C NMR(75 MHz, CDCl₃) δ : 12.4(C-13), 18.5(C-14), 19.7(C-15), 24.5(C-1), 27.1(C-7), 32.2(C-2), 38.3(C-9), 41.1(C-11), 41.9(C-1), 52.9(C-7), 77.6(C-3), 83.0(C-6), 125.9(C-5), 128.8(C-4), 178.8(C-12)。化合物 与文献[12]波谱数据一致,故鉴定为 3 β -Hydroxy-6 β , 7 α , 11 β -Hudesm-4-en-6, 12-olide。

化合物 白色粉末, mp 279~280。ESI-MS(-): *m/z* 455.4[M-H]⁻, 相对分子质量为456。¹H NMR(C₅D₅N, ppm) δ : 5.50(C₁₂-H), 5.20(C₃-OH), 0.91(s, CH₃), 0.96(s, CH₃), 1.02(s, CH₃), 1.03(s, CH₃), 1.04(s, CH₃), 1.25(s, CH₃), 1.29(s, CH₃)。¹³C NMR(C₅D₅N, ppm) δ : 15.4(C₂₅-CH₃), 16.4(C₂₄-CH₃), 17.3(C₂₆-CH₃), 18.7(C₆-CH₂), 23.6(C_{11,16}-CH₂, C₃₀-CH₃), 26.0(C₂₇-CH₃), 28.0(C₂-CH₃), 28.2(C₁₅-CH₂), 28.6(C₂₃-CH₃), 30.8(C₂₀-C), 33.1(C_{7,22}-CH₂, C₂₉-CH₃), 34.1(C₂₁-CH₂), 37.3(C₁₀-C), 38.8(C₁-CH₂), 39.2(C₄-C), 39.6(C₈-C), 41.9(C₁₈-CH), 42.1(C₁₄-C), 46.4(C₁₉-CH₂), 46.6(C₁₇-C), 48.0(C₉-CH), 55.7(C₅-CH), 78.0(C₃-CH), 122.4(C₁₂-CH), 144.7(C₁₃-C), 180.0(C₂₈-COOH)。以上数据与文献报道[13,14]一致,故此化合物鉴定为齐墩果酸(oleanolic acid)。

化合物 白色片状结晶(CHCl₃:CH₃OH), mp 76~77。I₂显色。¹H NMR(300 MHz, CDCl₃): 3.65(2H, t, CH₂OH), 1.25[48H, (CH₂)₂₄], 0.88(3H, t, CH₃CH₂)。 ¹³C NMR(75 MHz, CDCl₃): 63.2(-CH₂OH), 32.8(-CH₂CH₂OH), 31.9(-CH₂CH₂CH₂OH), 29.7(-CH₂-), 14.1(-CH₃)。以上数据与文献[5]报道基本一致,故此化合物鉴定为正二十六烷醇(1-erotol)。

【参考文献】

[1] 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, 1986. 1286.

- [2] 卢新华(Lu XH), 黄晓梅(Huang XM), 彭礼硕(Peng LS). 苦菜水提液对动物耐缺氧和急性心肌缺血的保护作用[J]. 中医药研究(Res Tradit Chin Med), 1998;14(2):32-34.
- [3] 卢新华(Lu XH), 陈虎云(Chen HY), 戴俊(Dai J), 等. 苦菜总黄酮对实验性肝损的保护作用[J]. 中国现代医学杂志(China Mod Med), 2002;2:22-24.
- [4] Diao Y, August WF. Constituents of the Egyptian centaurea scoparia; phenolic constituents of the aerial parts [J]. Plant Med, 1995, 61:570-573.
- [5] 周宏雷(Zhou HL), 袁久荣(Yuan JR). 中华苦苣菜化学成分的研究[J]. 中草药(Chin Tradit Herb Drugs), 1996;27(5):267-268.
- [6] Itokawa H, Sueo K, Takeya K. Studies on a novel *p*-coumaroyl glucoside of apigenin and on other flavonoids isolated from Patchouli (Labiatae) [J]. Chem Pharm Bull, 1981;29(1):254.
- [7] Feng XZ, Xu SS, Dong M, et al. Two novel flavonoids from Ixeris sonchifolia [J]. J Chin Pharm Sci, 2000;9(3):134-136.
- [8] Kaneda N, Kuraishi T, Yamasaki K. Flavones, sesquiterpene lactones and glucosides isolated from Centaurea aspera var. stenophylla [J]. Phytochemistry, 1984;23(9):1995-1997.
- [9] 张卫东(Zhang WD), 陈万生(Chen WS), 王永红(Wang YH), 等. 灯盏细辛化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志(Chin Pharm J), 2001;36(4):233-235.
- [10] Shiojima K, Suzuki H, Kōdera N, et al. Composite constituents: thirty-nine triterpenoids including two novel compounds from Ixeris chinensis [J]. Chem Pharm Bull, 1996;44(3):509-514.
- [11] Antonio G, Gonzalez Braulio M, et al. ¹³C NMR spectra of olean-18-ene derivatives [J]. Phytochemistry, 1981;20(8):1919-1921.
- [12] Toshio Miyase, Seigo Fukushima. Studies on sesquiterpene glycosides from Sonchus oleraceus L [J]. Chem Pharm Bull, 1987;35(7):2869-2874.
- [13] 陈德昌(Chen DC). 碳谱及其在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1991. 320.
- [14] 龚运淮(Gong YH). 天然有机化合物的C核磁共振化学位移 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1986. 131.

Chemical Constituents of Sonchus oleraceus L.

XU Yan, LIANG Jing-Yu

(Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China)

【ABSTRACT】 Ten compounds were isolated and elucidated as luteolin (), luteolin-7-O- β -D-glucoside (), apigenin (), apigenin-7-O- β -D-glucuronide methyl ester (), apigenin-7-O- β -D-glucuronide ethyl ester (), apigenin-7-O- β -D-glucopyranuronide (), germanicyl acetate (), 3 β -hydroxy-6 β , 7 α , 11 β -Hudesm-4-en-6, 12-olide (), oleanolic acid () and 1-erotol () from Sonchus oleraceus.

【KEY WORDS】 Sonchus oleraceus L.; Luteolin; Apigenin