

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, I)、木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷(luteolin-7-O- β -D-glucoside, II)、芹菜素(apigenin, III)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸甲酯(apigenin-7-O- β -D-glucuronide methyl ester, IV)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸乙酯(apigenin-7-O- β -D-glucuronide ethyl ester, V)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(apigenin-7-O- β -D-glucopyranuronide, VI)、 β -acetoxylean-18-ene, gemanicolacetate(gemanicyl acetate, VII)、 β -hydroxy- β , 7 α , 11 β -H-eudesm-4-en-6, 12-olide(VIII)、齐墩果酸(oleanolic acid, IX)和正二十六烷醇(1-ceroto, X)。结论: 化合物 IV~VI、VIII、X 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, I)、木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷(luteolin-7-O- β -D-glucoside, II)、芹菜素(apigenin, III)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸甲酯(apigenin-7-O- β -D-glucuronide methyl ester, IV)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸乙酯(apigenin-7-O- β -D-glucuronide ethyl ester, V)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(apigenin-7-O- β -D-glucopyranuronide, VI)、 β -acetoxylean-18-ene, gemanicol acetate(gemanicyl acetate, VII)、 β -hydroxy- β , 7 α , 11 β -H-eudesm-4-en-6, 12-olide(VIII)、齐墩果酸(oleanolic acid, IX)、正二十六烷醇(1-ceroto, X)。其中, 化合物 IV~VI、VIII、X 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); ESI-MS 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-LH-20 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 VII(50 mg)、VIII(12 mg)、IX(15 mg)、X(20 mg)、从乙酸乙酯部分得化合物 I(20 mg)、II(15 mg)、III(20 mg)从正丁醇部分得化合物 IV(20 mg)、V(15 mg)、VI(40 mg)。

2 结构鉴定

化合物 I 黄色针状结晶(甲醇), mp> 300 °C。ESI-MS

(-); m/z 285 [M-H]⁻, 相对分子质量为 286。根据¹H NMR、¹³C NMR 数据, 推测其分子式为 C₁₅H₁₀O₆。¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) 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)。¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) 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 I 鉴定为木犀草素 (luteolin)。

化合物 II 黄色粉末 (甲醇), mp 260~262 °C。ESI-MS (-); m/z 447 [M-H]⁻, 相对分子质量为 448。根据¹H NMR、¹³C NMR 数据, 推测其分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁。¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) 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 Hz, C₁'-H)。¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) 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 II 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 III 淡黄色粉末 (甲醇), mp > 300 °C。ESI-MS (-); m/z 269 [M-H]⁻, 相对分子质量为 270。根据¹H NMR、¹³C NMR 数据, 推测其分子式为 C₁₅H₁₀O₅。¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) 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)。¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) 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 III 与文献[6]波谱数据一致, 故鉴定为芹菜素 (apigenin)。

化合物 IV 淡黄色无定形粉末, 1% AlCl₃ 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、¹³C NMR 数据, 推测其分子式为 C₂₂H₂₀O₁₁。¹H NMR (300 MHz, C₅D₅N) 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, C₁'-H)。¹³C NMR (75 MHz, C₅D₅N) 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 IV 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 V 淡黄色粉末 (甲醇), mp 233~235 °C, ESI-MS (-); m/z 473 [M-H]⁻, 相对分子质量为 474。根据¹H NMR、¹³C NMR 数据, 推测其分子式为 C₂₃H₂₀O₁₁。¹H NMR (300 MHz, C₅D₅N) 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, C₁'-H)。¹³C NMR (75 MHz, C₅D₅N) 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 V 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 VI 黄色粉末 (甲醇), mp 280 °C (分解)。365 nm 荧光下显暗棕色, 1% AlCl₃ 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、¹³C NMR 数据, 推测其分子式为 C₂₁H₁₈O₁₁。¹H NMR (300 MHz, C₅D₅N) 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, C₁'-H)。¹³C NMR (75 MHz, C₅D₅N) 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 (COOH)。化合物 VI 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 VII 白色针状结晶 (石油醚/乙酸乙酯), mp 283~285 °C。TOF MS 给出碎片离子峰 409 (M⁺-CH₃COO⁻), 相对分子质量为 468。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 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)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) 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 VII 与文献 [10, 11] 波谱数据一致, 故鉴定为 β -acetoxylean-18-ene, germanicol acetate (germaniclyl acetate)。

化合物 VIII 白色针状结晶 (CHCl₃/CH₃OH), mp 179 ~ 180 °C。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 VIII 与文献 [12] 波谱数据一致, 故鉴定为 β -Hydroxy- β , 7 α , 11 β -*H*-eudesm-4-en-6, 12-olide。

化合物 IX 白色粉末, mp 279 ~ 280 °C。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 (C₁₄, 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 (C₇, 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 (C₁₅-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 IX 白色片状结晶 (CHCl₃:CH₃OH), mp 76 ~ 77 °C。I₂显色。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 3.65 (2H, t, CH₂OH), 1.25 (48H, (CH₂)₂ × 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-ceritol)。

【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] Diaa Y, August WF. Constituents of the *Egyptian centaurea scoparia*: III, 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 *Ilex 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. *stereophylla* [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 II [J]. 中国药理学杂志 (*Chin Pharm J*), 2001, **36**(4): 233-235.
- [10] Shiojima K, Suzuki H, Kodaera N, et al. Composite constituents: thirty-nine triterpenoids including two novel compounds from *Ilex 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* II [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 (I), luteolin-7-O- β -D-glucoside (II), apigenin (III), apigenin-7-O- β -D-glucuronide methyl ester (IV), apigenin-7-O- β -D-glucuronide ethyl ester (V), apigenin-7-O- β -D-glucopyranuronide (VD), germaniclyl acetate (VII), β -hydroxy- β , 7 α , 11 β -*H*-eudesm-4-en-6, 12-olide (VIII), oleanolic acid (IX) and 1-ceritol (X) from *Sonchus oleraceus*.

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