

文章编号:1001-6880(2014)1-0050-03

蒙药芥菜的化学成分研究

王青虎*,那音台,乌恩奇

内蒙古民族大学蒙医药学院,通辽 028000

摘要:对芥菜乙醇提取物进行了研究,利用反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 和 HPLC 等手段分离得到 10 个化合物,并根据化合物的理化性质分析、波谱解析、对照品比较及与文献报道对比鉴定了 10 个化合物的化学结构,化合物分别为:苯甲酸(1);对羟基苯甲酸(2);香草醛(3);芹菜素(4),尿嘧啶(5);腺嘌呤(6);尿苷(7);腺苷(8);木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷(9);芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖苷(10)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词:芥菜;化学成分;核磁共振谱

中图分类号:R284. 2

文献标识码:A

Study on Chemical Constituents of *Capsella bursa-pastoris*

WANG Qing-hu*, NA Yin-tai, WU En-qi

College of traditional mongolian medicine, Inner mongolia university for nationalities, Tongliao 028000, China

Abstract: The systematic investigation on alcohol extract of *Capsella bursa-pastoris* resulted in the isolation of 10 compounds by column chromatography on silica gel, Sephadex LH-20 and HPLC. Structural elucidation of 10 compounds were aided by chemical evidences and spectral analysis. Their structures were identified as benzoic acid (1), *p*-hydroxybenzoic acid (2), vanillic acid (3), Apigenin (4), guanine (5), adenine (6), uridine (7), adenosine (8), luteolin-7-O- β -D-glucopyranoside (9), apigenin-7-O- β -D-glucopyranoside (10). All compounds were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medic.; chemical constituents; NMR

芥菜,蒙古名阿布嘎,系十字花科芥菜属植物芥菜 *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medic.,以全草入药。春末夏初采集,晒干。本品味辛、甘,性平,效柔、固、重。具有止吐,止血,利尿之功效。主治呕吐,呕血,血崩,产后流血过多,尿潴留,肾热,水臌等症^[1,2]。为了充分阐明其药效物质基础,开发和利用芥菜药用资源,本实验对芥菜进行了系统的化学成分研究,分离并鉴定了 10 个化合物,它们分别为:苯甲酸(1);对羟基苯甲酸(2);香草醛(3);芹菜素(4),尿嘧啶(5);腺嘌呤(6);尿苷(7);腺苷(8);木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷(9);芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖苷(10)。

1 实验仪器与材料

1.1 仪器

核磁共振谱采用 Bruker ARX-600 型核磁共振

谱仪测定;AUW220D 型电子天平(日本岛津);HH-S26S 型水浴锅(金坛市大地自动化仪器厂);RE52-2 型旋转蒸发器(上海沪西分析仪器厂);KQ-100 型系列超声波冲洗器(昆山市超声仪器有限公司);UV-2501PC 型分光光度计(日本岛津);半制备高效液相色谱仪(LC6-AD 输液泵, SPD-10Avp 检测器, SCL-10Avp 工作站)。

1.2 材料

硅胶(青岛海洋化工厂,200~300 目);Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司);氘代试剂为 Cambridge Isotope Laboratories, InC;柱色谱试剂均为分析纯。芥菜采集于内蒙古通辽市,由内蒙古民族大学蒙医药学院蒙药生药学教研室主任布和巴特尔教授鉴定为十字花科芥菜属植物芥菜 *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medic. 的全草。芥菜 *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medic 标本(No. 20100528)保存于内蒙古民族大学蒙医药学院蒙药化学教研室。

2 提取与分离

芥菜 3.0 kg, 加 95% 乙醇 30 L, 回流提取 2 h, 滤过。药渣再用 95% 乙醇 20 L 分两次提取, 每次 10 mL, 滤过, 合并滤液。滤液减压回收乙醇, 得总提取物约 400 g。提取物分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取。氯仿萃取部分(20 g)加 8 g 硅胶(160~200 目)拌样, 充分干燥, 上硅胶柱色谱分离, 氯仿-丙酮梯度(50:1~10:1)洗脱, 经薄层检查合并为 8 个流份。流份 3(120 mg)再拌样上硅胶柱色谱, 以氯仿-丙酮(30:1)洗脱, 得化合物 1(10 mg)和化合物 2(8 mg); 流份 5(80 mg)以氯仿-丙酮(20:1)洗脱, 得化合物 3(12 mg); 流份 6(100 mg)以氯仿-丙酮(10:1)洗脱, 得化合物 4(16 mg)、化合物 5(20 mg)和化合物 6(18 mg)。乙酸乙酯萃取部分(80 g), 拌样, 上硅胶色谱柱, 氯仿-甲醇梯度洗脱(40:1~10:1), 经薄层检查合并为 4 个流份。流份 2 以甲醇为洗脱液, 经反复 LH-20 柱色谱分离得化合物 7(20 mg), 同时母液经反相 ODS 柱色谱, 甲醇-水(25:75)洗脱, 得化合物 8(11 mg); 流份 3 经 LH-20 柱色谱后, 再经反相 ODS 柱色谱, 甲醇-水(21:79)洗脱, 得化合物 9(15 mg)和化合物 10(20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无色结晶(丙酮), 易溶于甲醇, 紫外光下显暗斑, 在¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) 谱中: δ 7.46 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-3, 5), 7.60 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-4), 8.11 (2H, d, *J* = 7.2 Hz, H-2, 6)。¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ 130.3 (C-1), 129.0 (C-2), 128.3 (C-3), 133.6 (C-4), 128.3 (C-5), 129.0 (C-6), 171.8 (C-7)。以上数据与文献^[3]中报道的苯甲酸数据一致, 因此鉴定化合物 1 为苯甲酸。

化合物 2 无色结晶(甲醇), 易溶于甲醇, 紫外光下显暗斑。在¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) 谱中: δ 10.92 (1H, br s, COOH), 9.73 (1H, br s, 4-OH), 7.89 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.90 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3, 5)。以上波谱数据与文献^[4]一致, 故化合物 2 鉴定为对羟基苯甲酸。

化合物 3 无色结晶(丙酮), 易溶于甲醇。在¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) 谱中: δ 3.87 (3H, s, OCH₃), 6.81 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 7.21 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, H-6), 7.39 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2)。¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz): δ

113.3 (C-5), 115.4 (C-2), 123.3 (C-1), 125.6 (C-6), 148.3 (C-4), 152.3 (C-3), 169.8 (C = O), 56.1 (OCH₃)。以上数据与文献^[5]中报道的香草酸数据一致, 因此鉴定化合物 3 为香草酸。

化合物 4 黄色结晶(甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性, 推测为黄酮类化合物, 在¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) 谱中给出质子信号: δ 6.77 (1H, s, H-3), 6.18 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 6.46 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 7.90 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 12.9 (1H, s, 5-OH)。其数据与文献^[6]中谱学数据基本一致, 故鉴定 4 为芹菜素。

化合物 5 白色粉末(甲醇), 溶于甲醇, 在¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) 谱中: δ 11.04 (1H, br s, NH), 10.85 (1H, br s, NH), 7.36 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-6), 5.42 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5)。¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz): δ 164.4 (C-4), 151.1 (C-2), 142.3 (C-6), 100.7 (C-5)。以上数据与文献^[7]中报道的尿嘧啶数据一致, 因此鉴定化合物 5 为尿嘧啶。

化合物 6 淡棕色粉末(甲醇), 紫外光下显暗斑, 在¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) 谱中: δ 7.11 (2H, br s, NH₂), 8.10 (1H, br s, H-8), 8.17 (1H, s, H-2), 12.78 (1H, s, H-9)。¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz): δ 118.7 (C-5), 139.1 (C-8), 150.3 (C-4), 152.7 (C-2), 156.1 (C-6)。以上数据与文献^[8]中报道的腺嘌呤数据一致, 因此鉴定化合物 6 为腺嘌呤。

化合物 7 灰白色粉末(甲醇), 在¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) 谱中: δ 8.29 (1H, s, NH)、5.61 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5), 7.86 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-6), 5.36 (1H, H-1')。¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz): δ 150.5 (C-2), 163.0 (C-4), 101.3 (C-5), 140.3 (C-6), 156.1 (C-6); 糖部分: 87.6 (C-1'), 69.9 (C-2'), 73.5 (C-3'), 84.8 (C-4'), 60.8 (C-5')。以上数据与文献报道^[9]的尿苷相符合。

化合物 8 白色粉末(甲醇), 在¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) 谱中: δ 8.33 (1H, s, H-2), 8.10 (1H, s, H-8), 7.31 (2H, d, NH₂), 5.85 (1H, d, *J* = 6.6 Hz, H-1'), 5.40 (1H, d, *J* = 6.6 Hz, OH-2'), 5.16 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, OH-3'), 4.61 (1H, dd, *J* = 10.8, 5.6 Hz, H-2'), 4.13 (1H, m, H-3'), 3.95 (1H, m, H-4'), 3.66 (1H, m, Ha-5'), 3.55 (1H,

$m, H_b - 5')$ 。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz): δ 156.3 (C-6), 152.6 (C-2), 149.3 (C-4), 140.2 (C-8), 119.7 (C-5), 88.2 (C-1'), 86.3 (C-4'), 73.7 (C-2'), 71.2 (C-3'), 62.2 (C-5')。以上数据与文献报道^[10]的腺苷相符合。

化合物 9 黄色粉末(甲醇),薄层喷以 $AlCl_3$ 试剂紫外灯下显黄色荧光,盐酸-镁粉反应为阳性,Molish 反应为阳性,提示该化合物为一黄酮苷,在 1H NMR 谱中,给出了质子信号 6.43 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.78 (1H, s, 3-H), 7.42 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), δ 6.89 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), δ 7.45 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6')及 5 位酚羟基特征质子信号 δ 12.98 (1H, s);结合 ^{13}C NMR 谱给出的 15 个芳香碳信号,分别是 δ 164.7 (C-2)、 δ 103.4 (C-3)、 δ 182.1 (C-4)、 δ 163.1 (C-5)、 δ 99.7 (C-6)、 δ 161.3 (C-7)、 δ 94.9 (C-8)、 δ 157.1 (C-9)、 δ 105.5 (C-10)、 δ 121.6 (C-1')、 δ 113.8 (C-2')、 δ 145.9 (C-3')、 δ 150.1 (C-4')、 δ 116.2 (C-5')及 δ 119.4 (C-6')可以推出该结构的母核为木犀草素。而糖区给出糖的碳信号: δ 100.0 (C-1''), 73.3 (C-2''), 76.6 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.3 (C-5'')及 60.8 (C-6'')提示该糖是葡萄糖,并且在 1H NMR 谱中给出了端基质子信号 δ 5.12 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)与 δ 6.43 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6)和 6.76 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8)相关,说明葡萄糖连接在木犀草素的 7'位。将核磁数据进行归属后与文献^[11]对照基本一致,鉴定为木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 10 黄色粉末(甲醇),薄层喷以 $AlCl_3$ 试剂紫外灯下显黄色荧光,盐酸-镁粉反应为阳性,Molish 反应为阳性,提示该化合物为一黄酮苷。在 1H NMR 谱中给出质子信号: δ 6.80 (1H, s, H-3)、 δ 6.45 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6)、 δ 6.84 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8)、 δ 7.97 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6')、 δ 6.95 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5')、 δ 12.9 (1H, s, 5-OH)。结合 ^{13}C NMR 谱给出的 15 个芳香碳信号,分别是 δ 164.2 (C-2)、 δ 103.2 (C-3)、 δ 182.1 (C-4)、 δ 163.1 (C-5)、 δ 99.6 (C-6)、 δ 161.5 (C-7)、 δ 94.9 (C-8)、 δ 161.2 (C-9)、 δ 105.4 (C-10)、 δ 121.1 (C-1')、 δ 128.8 (C-2')、 δ 116.1 (C-3')、 δ 157.1 (C-4')、 δ 116.1 (C-5')及 δ 128.8 (C-6')可以推出该结构的母核为芹菜素。而糖区给出

糖的碳信号: δ 100.0 (C-1'')、 δ 73.2 (C-2'')、 δ 77.3 (C-3'')、 δ 69.6 (C-4'')、 δ 76.5 (C-5'')及 δ 60.7 (C-6'')提示该糖是葡萄糖,并且在 1H NMR 谱中给出了端基质子信号 δ 5.12 (1H, d, $J = 7.2$ Hz),显示为 β 糖苷键。在 NOESY 谱中端基质子信号 δ 5.12 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)与 δ 6.43 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6)和 6.76 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8)相关,说明葡萄糖连接在木犀草素的 7'位。以上数据与文献报道的芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖苷^[12]一致,故鉴定该化合物为芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

参考文献

- Buhebateer(布和巴特尔), Eerdunbaoligao(额尔敦宝力高). Mengyaoshouce(蒙药手册). Shenyang: Liaoning Nationalities Publishing House, 1995. 259-260.
- Luobusang(罗布桑). Mnegyaoxue(蒙药学). Beijing: Beijing Nationalities Publishing House, 1986. 604-605.
- Zhang JZ(张继振), Chen HS(陈海生), Sun LM(孙黎明), et al. Study on chemical constituents from Hangbaichi. *J Yanbian Univer*(延边大学学报), 1998, 24: 24-25.
- He L(何乐), Wang DC(王大成), Wu LJ(吴立军), et al. Study on chemical constituents from Kuweixihulu. *J Yanbian Univer*(延边大学学报), 2007, 9: 101-103.
- Duan WJ(段文娟), Jiang Y(姜艳), Jin X(靳鑫), et al. Chemical constituents of *Paeonia albiflora*. *Chin J Med Chem*(中国药物化学杂志), 2009, 19: 55-58.
- Gao W(高雯), Shen Y(沈阳), Zhang HJ(张红军), et al. Study on chemical constituents from Weilingca. *Pharm Care Res*(药学服务与研究), 2007, 7: 262-264.
- Xu ZR, Lu YN, Chai XY, et al. Chemical constituents from *xylosma controversum*. *J Chin Pharm Sci*, 2007, 16: 218-222.
- Hu GH(胡国华), Lu YH(卢艳花), Wei DZ(魏东芝). Nucleoside chemical constituents of Jiuzi. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2006, 37: 992-993.
- Deng YR(邓雁如), Ding L(丁兰), Wu SX(武水仙), et al. Studies on Chemical constituents in herb of *Lamium maculatum* L. var Kansuense. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2005, 30: 2721-2724.
- Liu L(刘蕾), Chen YP(陈玉平), Wan Z(万喆), et al. Studies on chemical constituents of luticao. *Chin Pharm J*(中国药学杂志), 2007, 32: 1762-1765.
- Wang XF(王晓飞), Wang XJ(王晓静). Study on chemical constituents from *Ixeris chinensis*. *Chin tradit Herb Drugs*(中草药), 2007, 38: 1151-1153.
- Ren YL, Yang J. Studies on chemical constituents of *Saussurea tridac-tyla* Sch-Bip. *Chin Pharm J*, 2001, 36: 590-593.