

墨旱莲的化学成分

原红霞¹, 赵云丽², 闫艳¹, 于治国^{2*}

(1. 山西中医学院, 太原 030024; 2. 沈阳药科大学药学院, 沈阳 110016)

[摘要] 目的: 对中药墨旱莲的化学成分进行分离和鉴定。方法: 用色谱法和波谱解析方法对墨旱莲的化学成分进行分离和结构鉴定。结果: 从中分离得到 9 个化合物: 蟛蜞菊内酯(I), 异去甲基蟛蜞菊内酯(II), 3-酮-16 α -羟基-12-烯-28-齐墩果酸(III), 刺囊酸(IV), 3,16,21-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸(V), 旱莲苷 A(VI), 甾肠醛(VII), 豆甾醇(VIII)和 β -香树脂醇(IX)。结论: 化合物 III 和 V 均为首次从鳢肠属植物中分离得到。

[关键词] 墨旱莲; 化学成分; 结构鉴定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)16-0103-03

Studies on Chemical Constituents of Herba Ecliptae

YUAN Hong-xia¹, ZHAO Yun-li², YAN Yan¹, YU Zhi-guo^{2*}

(1. Department of Traditional Chinese Pharmacology, Shanxi College of Traditional Chinese Medicine, Tai yuan 030024, China;

2. School of Pharmacy, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of the Herba Ecliptae. **Method:** The chemical constituents in the Herba Ecliptae extract were isolated and the instructures were identified by physical and spectral analysis. **Result:** Nine compounds were isolated and identified as wedelolactone (I), isodemethylwedelolactone (II), 3-oxo-16 α -hydroxy-olean-12-en-28-oic acid (III), echinocystic acid (IV), 3,16,21-trihydroxy-olean-12-en-28-oic acid (V), ecliptasaponin A (VI), ecliptal (α -formylterthienyl) (VII), stigmasterol (VIII), and (-)-amyrin (IX), respectively. **Conclusion:** Compounds (III) and (V) are isolated from Herba Ecliptae for the first time.

[Key words] Herba Ecliptae; chemical constituents; structure identification

墨旱莲 (Herba Ecliptae) 为菊科鳢肠属植物鳢肠 *Eclipta prostrata* L. 的地上干燥部分, 俗称旱莲草, 为常用中药, 具有滋肝补肾, 凉血止血之功能^[1]。近年来研究发现墨旱莲具有较强的肝保护作用^[2-3]、显著的抗炎和免疫调节作用^[4-5]等。为阐明其作用的物质基础, 本文采用溶剂法和各种色谱技术对墨旱莲

的化学成分进行研究。从墨旱莲中分离得到 9 个化合物。其中 2 个化合物为首次从鳢肠属植物中分离得到。

1 材料

ARX-300, AVANCE-600 型超导核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司), 2010EA-LCMS (日本 Shimadzu 公司), ZF7B 型三用紫外分析仪 (上海康华生化仪器制造厂), 101-3-BS 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海跃进医疗器械厂), Sephadex LH-20 凝胶色谱 (大连开米隆科技有限公司), 柱色谱用硅胶 (200~300 目) (青岛海洋化工厂), 柱色谱试剂均为分析纯, 高效液相色谱试剂均为色谱纯。

墨旱莲购自河北祁新中药颗粒饮片有限公司,

[收稿日期] 20110213(003)

[第一作者] 原红霞, 硕士, 讲师, 从事中药质量标准及药效物质基础研究, Tel: 0351-2272653, E-mail: yuanhongxia609@163.com

[通讯作者] * 于治国, 教授, 博士生导师, 研究方向: 中药复方药效物质基础与药物代谢动力学, Tel: 024-23986295, E-mail: zhiguo-yu@163.com

经沈阳药科大学药用植物教研室孙启时教授鉴定为植物墨旱莲 *Eclipta prostrata* L. 的地上干燥部分。

2 提取分离

取墨旱莲生药 10 kg, 用 95% 乙醇渗漉, 滤过, 合并滤液, 减压回收乙醇得浸膏。取浸膏, 加入 5 倍量水, 于 80 °C 水浴中加热 0.5 h, 趁热过滤, 水相依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。将乙酸乙酯萃取液减压回收得粗提物约 50 g。通过硅胶柱依次用不同比例的石油醚-乙酸乙酯极性由小到大进行梯度洗脱, 共收集到 550 个流分。Fr. 17 ~ 25 用 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇洗脱)进行纯化, 得到化合物 VII (20 mg)。Fr. 30 ~ 36 (80 mg), Fr. 45 ~ 60 (52 mg), Fr. 140 ~ 160 (70 mg), Fr. 175 ~ 198 (90 mg) 和 Fr. 402 ~ 456 (113 mg) 经重结晶, 分别得到化合物 IX (47 mg), VIII (36 mg), III (45 mg), IV (72 mg) 和 VI (90 mg)。Fr. 205 ~ 387 (10.0 g) 经硅胶和 Sephadex LH-20 柱色谱纯化, 得到化合物 I (250 mg), II (28 mg) 和 V (6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I 灰白色粉末(甲醇), mp 315 °C。UV (MeOH) nm: 304, 350。ESI-MS m/z 315 [M + H]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ 7.16 (1H, s), 7.24 (1H, s), 6.46 (1H, d, *J* = 1.62 Hz), 6.64 (1H, s)。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz): δ 158.9 (C-1), 101.7 (C-2), 155.3 (C-3), 96.7 (C-4), 154.8 (C-5), 93.3 (C-6), 162.2 (C-7), 98.2 (C-8), 157.8 (C-9), 104.6 (C-10), 145.5 (C-11), 144.4 (C-12), 98.9 (C-13), 113.8 (C-14), 148.9 (C-15), 55.8 (C-16)。以上数据与文献[6]报道一致, 故鉴定为螞蟥菊内酯。

化合物 II 淡灰色粉末(甲醇), mp 362 ~ 363 °C。UV (MeOH) nm: 304, 350。ESI-MS m/z 300 [M + H]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz): δ 7.30 (1H, s, H-10), 7.12 (1H, s, H-13), 6.39 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-5), 6.34 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-7)。¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz): δ 161.0 (C-1), 102.7 (C-2), 161.8 (C-3), 97.3 (C-4), 100.3 (C-5), 162.9 (C-6), 96.2 (C-7), 157.2 (C-8), 156.5 (C-9), 106.0 (C-10), 146.5 (C-11), 145.3 (C-12), 99.6 (C-13), 115.7 (C-14), 151.0 (C-15)。以上数据与文献[6]报道一致, 故鉴定为异去甲基螞蟥菊内酯。

化合物 III 无色结晶(甲醇), mp 257 ~ 259 °C。

ESI-MS m/z 469 [M-H]⁻。¹H-NMR (C₅D₅N, 300 MHz): δ 0.91, 1.01, 1.04, 1.06, 1.12, 1.17, 1.83 (each 3 H, s, 7 × CH₃), 5.25 (1H, brs, 16-H), 5.65 (1H, brs, 12-H)。¹³C-NMR (C₅D₅N, 75 MHz): δ 39.2 (C-1), 36.2 (C-2), 216.3 (C-3), 47.4 (C-4), 55.4 (C-5), 19.9 (C-6), 32.9 (C-7), 39.8 (C-8), 47.3 (C-9), 37.0 (C-10), 23.9 (C-11), 122.2 (C-12), 145.2 (C-13), 42.2 (C-14), 36.1 (C-15), 74.7 (C-16), 74.3 (C-17), 41.6 (C-18), 46.4 (C-19), 31.1 (C-20), 34.4 (C-21), 32.9 (C-22), 27.1 (C-23), 21.6 (C-24), 15.1 (C-25), 17.4 (C-26), 26.7 (C-27), 180.0 (C-28), 33.4 (C-29), 24.7 (C-30)。以上数据与文献[7]报道一致, 故鉴定为 3-酮-16 α -羟基-12-烯-28-齐墩果酸, 是鳢肠属内首次分离得到。

化合物 IV 无色结晶(甲醇), mp 271 ~ 273 °C。ESI-MS m/z 471 [M-H]⁻。¹H-NMR (C₅D₅N, 300 MHz): δ 0.91, 1.01, 1.04, 1.06, 1.15, 1.25, 1.83 (each 3 H, s, 7 × CH₃), 5.26 (1H, brs, 16-H), 5.66 (1H, brs, 12-H)。以上数据与文献[8]报道一致, 故鉴定为刺囊酸。

化合物 V 无色结晶(甲醇), ESI-MS m/z 487 [M-H]⁻。¹H-NMR (C₅D₅N, 300 MHz): δ 0.81, 1.02, 1.08, 1.10, 1.22, 1.27, 2.89 (each 3H, s, 7 × CH₃), 5.64 (1H, brs, 16-H), 5.82 (1H, brs, 12-H)。¹³C-NMR (C₅D₅N, 75 MHz): δ 38.9 (C-1), 27.5 (C-2), 78.0 (C-3), 39.4 (C-4), 55.8 (C-5), 18.8 (C-6), 33.4 (C-7), 40.0 (C-8), 46.9 (C-9), 37.4 (C-10), 23.9 (C-11), 123.2 (C-12), 145.2 (C-13), 42.5 (C-14), 36.4 (C-15), 73.0 (C-16), 54.6 (C-17), 42.9 (C-18), 47.2 (C-19), 31.8 (C-20), 68.9 (C-21), 32.7 (C-22), 28.8 (C-23), 16.6 (C-24), 15.6 (C-25), 17.5 (C-26), 28.2 (C-27), 179.6 (C-28), 33.6 (C-29), 25.7 (C-30)。以上数据与文献[9]报道一致, 故鉴定为 3,16,21-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸, 是鳢肠属内首次分离得到。

化合物 VI 白色针晶, mp 237 ~ 238 °C。ESI-MS m/z 635 [M + H]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 300 MHz): δ 0.72, 0.78, 0.80, 0.86, 0.89, 1.05, 1.30 (each 3 H, s, 7 × CH₃), 3.77 (1H, m, 16-H), 4.24 (1H, t, 3-H), 5.22 (1H, m, 12-H), 4.39 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, 1'-H)。¹³C-NMR (CD₃OD, 75 MHz): δ 38.4 (C-1), 27.0 (C-2), 91.4 (C-3), 36.7 (C-4), 57.6 (C-

5), 19.8 (C-6), 34.7 (C-7), 40.6 (C-8), 48.2 (C-9), 37.0 (C-10), 24.9 (C-11), 123.9 (C-12), 145.9 (C-13), 41.6 (C-5'), 40.3 (C-15), 78.7 (C-16), 47.9 (C-17), 42.6 (C-18), 43.1 (C-19), 31.8 (C-20), 35.9 (C-21), 32.9 (C-22), 29.0 (C-23), 17.5 (C-24), 16.5 (C-25), 18.3 (C-26), 27.7 (C-27), 179.1 (C-28), 33.8 (C-29), 25.5 (C-30), 107.0 (C-1'), 75.7 (C-2'), 78.1 (C-3'), 72.2 (C-4'), 76.2 (C-5'), 63.3 (C-6')。以上数据与文献[10]报道一致,故鉴定为旱莲苷 A。

化合物Ⅶ 浅黄色粉末,紫外灯下显示特徴的亮黄绿色强荧光,mp 144 ~ 145 °C。UV (MeOH) nm: 394, 365。ESI-MS m/z 276 [M]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.84 (1H, s, CHO), 7.67 (1H, d, J = 4.0 Hz, 3-H), 7.13 (1H, d, J = 3.7 Hz, 13-H), 7.05 (1H, dd, J = 5.3, 3.7 Hz, 12-H), 7.16-7.27 (4H, m, 4, 7, 8, 11-H)。以上数据与文献[6]报道一致,故鉴定为醴肠醛。

化合物Ⅷ 白色针晶,mp 168 ~ 169 °C,香草醛-硫酸反应呈红色,紫外仅有末端吸收。其薄层 Rf 值与甾甾醇对照品一致,混合熔点不下降,故确定为甾甾醇。

化合物Ⅸ 白色针晶,mp 196 ~ 198 °C,香草醛-硫酸反应呈红色,紫外仅有末端吸收。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 0.79, 0.83, 0.87, 0.89, 0.93, 0.95, 0.99, 1.13 (each 3 H, s, 8 × CH₃), 3.22 (1H, dd, J = 6.5, 3.4 Hz, 3-H), 5.18 (1H, t, 12-H)。¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ 38.6 (C-1), 27.0 (C-2), 79.0 (C-3), 38.6 (C-4), 55.2 (C-5), 18.4 (C-6), 32.7 (C-7), 39.8 (C-8), 47.7 (C-9), 37.0 (C-10), 23.6 (C-11), 121.8 (C-12), 145.2 (C-13), 41.8 (C-5'), 28.4 (C-15), 26.2 (C-16), 32.7 (C-17), 47.3 (C-18), 46.9 (C-19), 31.1 (C-20), 34.8 (C-21),

37.2 (C-22), 28.1 (C-23), 15.5 (C-24), 15.6 (C-25), 16.8 (C-26), 26.0 (C-27), 27.3 (C-28), 33.3 (C-29), 23.7 (C-30)。以上数据与文献[11]报道一致,故鉴定为 β -香树脂醇。

[参考文献]

- [1] 中国药典.一部[S]. 2005:259
- [2] 李春洋,白秀珍,程静. 墨旱莲全草、茎、叶提取液对肝保护作用的研究[J]. 数理医药学杂志, 2005, 18 (6): 586.
- [3] 石变华,庄晓燕,白秀珍. 墨旱莲水煎剂对致衰老小鼠肝脏中 SOD, MDA, GSH-Px 的影响[J]. 数理医药学杂志, 2007, 20 (2): 208.
- [4] Jayathirtha M G, Mishra S H. Preliminary immunomodulatory activities of methanol extracts of *Eclipta alba* and *Centella asiatica* [J]. Phytomedicine, 2004, 11(4): 361.
- [5] 刘雪英,王庆伟,蒋永培. 墨旱莲乙酸乙酯总提取物对正常小鼠免疫功能的影响[J]. 中草药, 2002, 33 (4): 341.
- [6] 张金生,郭倩明. 旱莲草化学成分的研究[J]. 药学学报, 2001, 36(1): 34.
- [7] BAI Su Ping, DONG Li, HE Zhi An, et al. A new triterpenoid from *Doellingeria scaber* [J]. Chin Chem Letters, 2004, 15(11): 1303.
- [8] 赵越平,汤海峰,蒋永蓓,等. 墨旱莲化学成分的研究[J]. 中国药理学杂志, 2002, 37(1): 17.
- [9] Varshney Ishwar P, Shamsuddin K M. Absolute structure of acacic acid [J]. Bull Chem Soc Jap, 1970, 43 (12): 3830.
- [10] 张梅,陈雅妍. 旱莲草化学成分旱莲甙 A 和旱莲甙 B 的分离和鉴定[J]. 药学学报, 1996, 31(3): 196.
- [11] 叶冠,范明松,黄成钢,等. 抱茎苦卖菜化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(21): 1613.

[责任编辑 邹晓翠]