

地胆草的化学成分

张海波¹, 孔丽娟¹, 梁侨丽^{1*}, 蒋继宏², 闵知大³

(1. 南京中医药大学药学院, 南京 210029; 2. 徐州师范大学江苏省药用植物生物技术重点实验室, 江苏 徐州 221116; 3. 中国药科大学中药学院, 南京 210009)

[摘要] 目的: 分离鉴定菊科植物地胆草的化学成分, 为活性筛选提供样品。方法: 用 80% 工业乙醇提取, 硅胶柱色谱分离纯化, 根据理化性质和光谱分析确定结构。结果: 分得 8 个化合物, 分别为 3, 4-二羟基苯甲醛 (3, 4-dihydroxy benzaldehyde, 1), 对香豆酸 (*p*-coumaric acid, 2), 香草酸 (vanillic acid, 3), 丁香酸 (syringic acid, 4), -谷甾醇 (-sttosterol, 5), 胡萝卜苷 (daucosterol, 6), 2, 5-二甲氧基对苯醌 (2, 5-dimethoxy-1, 4 - benzoquinone, 7) 和二十八烷酸 (*n*-octacosanoic acid, 8)。结论: 化合物 1, 3, 4, 7, 8 均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 地胆草; 化学成分; 2, 5-二甲氧基对苯醌; 丁香酸

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2011)03-0101-03

Studies on Triterpenes from *Elephantopus scaber*

ZHANG Hai-bo¹, KONG Li-juan¹, LIANG Qiao-li^{1*}, JIANG Ji-hong², MIN Zhi-da³

(1. Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210029, China;
2. Xuzhou Normal University, Key Laboratory of Biotechnology for Medicinal Plants of Jiangsu Province, Xuzhou 221116, China; 3. China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

[Abstract] **Objective:** To elucidate the constituents from the whole plant of *Elephantopus scaber* and to provide samples for activity screening. **Method:** The chromatography on silica gel was used and the structures were determined by IR, NMR and MS spectra analysis and physicochemical properties comparison. **Result:** Eight compounds were isolated and identified as 3, 4-dihydroxy benzaldehyde (1), *p*-coumaric acid (2), vanillic acid (3), syringic acid (4), -sttosterol (5), daucosterol (6), 2, 5-dimethoxy-1, 4-benzoquinone (7), *n*-octacosanoic acid (8). **Conclusion:** The compounds 1, 3, 5, 7 and 8 were isolated from the plant *scaber* for the first time.

[Key words] *Elephantopus scaber*; chemical constituents; 2, 5-dimethoxy-1, 4-benzoquinone; syringic acid

地胆草 *Elephantopus scaber* Linn. 为菊科地胆草属植物, 民间用其全草入药, 主治感冒、扁桃体炎、眼结膜炎、黄疸、湿疹等症, 有清热、凉血、解毒、利湿之功效^[1]。地胆草显著的抗菌消炎作用使其被广泛用于各种复方制剂^[2-4]。据报道地胆草主要含倍半萜内酯、三萜、黄酮、甾醇等化合物^[1]。其中倍半萜内

酯有抑制肿瘤及细胞毒作用。为寻找地胆草中的新活性化合物, 我们对其干燥全草进行了系统的分离, 前文^[5-6]已报道分离到的多个倍半萜内酯和三萜类化合物, 本文继续报道从中分到的其他 8 个成分, 通过理化性质和波谱分析, 鉴定它们的结构分别为 3, 4-二羟基苯甲醛 (3, 4-dihydroxy benzaldehyde, 1), 对香豆酸 (*p*-coumaric acid, 2), 香草酸 (vanillic acid, 3), 丁香酸 (syringic acid, 4), -谷甾醇 (-sttosterol, 5), 胡萝卜苷 (daucosterol, 6), 2, 5-二甲氧基对苯醌 (2, 5-dimethoxy-1, 4 - benzoquinone, 7) 和二十八烷酸 (*n*-octacosanoic acid, 8)。化合物 1, 3, 4, 7, 8 均为首次从该植物中分离得到。

[收稿日期] 20100914(012)

[第一作者] 张海波, 硕士, Tel: 15105199286, E-mail: mezhanghaibo@126.com

[通讯作者] * 梁侨丽, 副教授, 博士, E-mail: liangqiaoli@sohu.com

1 材料

柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产;薄层色谱硅胶(HSG, HSG₂₅₄)为烟台化学工业研究所生产;熔点测定使用 X-4 双目镜视显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂,温度计未校正);红外光谱用 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪测定(美国 Thermo Nicolet 公司);核磁共振用 Bruker DRX-400 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司,¹H-NMR, 300 MHz 和 400 MHz ¹³C-NMR, 100 Hz, TMS 为内标);质谱用 VG ZAB-MS 质谱仪测定。

地胆草购自广西,经广西中医药研究所赖茂祥研究员鉴定为地胆草 *E. scaber* 干燥全草。

2 提取分离

地胆草干燥全草 10 kg 用 80% 工业乙醇回流提取,减压浓缩至无醇味,浓缩液分别以石油醚,乙酸乙酯,饱和正丁醇萃取,萃取液浓缩,得石油醚部分浸膏 65 g 乙酸乙酯部分浸膏 500 g 正丁醇部分浸膏 240 g。

石油醚部分浸膏上硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,分离得到化合物 5(1.5 g), 8(15 mg)。

乙酸乙酯部分浸膏上硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得到 3 个组分 Fr. 1, Fr. 2, 和 Fr. 3。Fr. 2 反复硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇为洗脱剂,分离得到化合物 1(5 mg), 2(8 mg), 3(6 mg), 4(10 mg)。Fr. 3 硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇为洗脱剂,得到化合物 6(20 mg) 及组分 Fr. 17~20 和 Fr. 40~53, 后者进一步硅胶柱色谱,得化合物 7(8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 淡黄簇晶, mp 154~155, FeCl₃ 反应呈阳性,香草醛-浓硫酸反应显橙色。¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d₆) 9.70(1H, s, CHO), 7.27(1H, d, *J*=2.0, 8.0 Hz, H-6), 7.23(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2), 6.91(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5)。并与标准品共 TLC [展开剂石油醚-乙酸乙酯(6:4), 每 1 mL 加 1 滴冰醋酸], 二者薄层色谱行为一致, 因此鉴定化合物 1 为 3, 4-二羟基苯甲醛(3, 4-dihydroxybenzaldehyde)。

化合物 2 淡黄粒状结晶, mp 208~210, 在紫外灯 312 nm 下显紫色荧光, FeCl₃ 反应呈蓝黑色。¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d₆) 7.51(2H, d, *J*=8.5 Hz, H-5, 9), 7.49(1H, d, *J*=16.0 Hz, H-3), 6.80(2H, d, *J*=8.5 Hz, H-6, 8), 6.28(1H, d, *J*=16.0 Hz, H-2), 其光谱数据也与文献[7]一致, 并与标准品共 TLC [展开剂 石油醚-乙

酸乙酯(6:4), 每 1 mL 加 1 滴冰醋酸; 氯仿-甲醇(10:1)], 二者薄层色谱行为一致, 故鉴定 2 为对-香豆酸(*p*-coumaric acid)。

化合物 3 白色针晶, mp 207~209, 在紫外灯 312 nm 下显紫色荧光, 溴甲酚绿反应显阳性, FeCl₃ 反应显阳性。¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d₆) 9.81(1H, s, OH), 7.45(2H, m, H-2, 6), 6.84(1H, d, *J*=8.8 Hz, H-5), 3.80(3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-d₆) 167.1(C=O), 151.1(C-4), 147.2(C-3), 123.4(C-6), 121.5(C-1), 114.9(C-5), 112.7(C-2), 55.5(OCH₃)。光谱数据与文献[8]一致, 确定为香草酸(vanillic acid)。

化合物 4 白色针晶, mp 199~201, 溴甲酚绿反应显阳性, FeCl₃ 反应显阳性。IR^{KBr} cm⁻¹: 3471(OH), 2916, 2848, 1737(C=O), 1681, 1619, 1596, 1521, 1463, 1383, 1328, 1218, 1118, 865; ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) 7.39(2H, s, H-2, 6), 3.96(6H, s, 2×OCH₃)。光谱数据与文献[9]一致, 确定为丁香酸(syringic acid)。

化合物 5 无色针晶, 香草醛-浓硫酸反应显紫色。IR^{KBr} cm⁻¹: 3431(OH), 2958, 2935, 2866, 1621(C=C), 1460, 1376, 1057, 966。其 IR 光谱数据与 β-谷甾醇的一致。与 β-谷甾醇标准品共 TLC, 薄层色谱行为一致, 确定为 β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物 6 白色粉末, 香草醛-浓硫酸反应显紫色, Molisch 反应阳性。IR^{KBr} cm⁻¹: 2956, 2935, 1620(C=C), 1461, 1375, 1162, 1073, 1024。与标准品共 TLC, 薄层色谱行为一致, 确定为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物 7 黄色针晶, mp 247~249, Feigl 反应呈阳性, 提示可能为醌类。¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d₆) 5.97(2H, s, H-3, 6), 3.96(6H, s, 2×OCH₃); ¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-d₆) 187.1(C-1, 4), 157.3(C-2, 5), 107.1(C-3, 6), 56.5(2, 5-OCH₃); EI-MS(*m/z*): 167.9[M]⁺(37), 152.9[M-CH₃]⁺(3), 137.9(16), 97(8), 79.9(27), 68.9(100), 53(27)。查阅文献, 与报道的 2, 5-二甲氧基苯醌的理化常数和光谱数据一致^[10], 因此鉴定为 2, 5-二甲氧基苯醌(2, 5-dimethoxybenzoquinone)。

化合物 8 白色粉末, mp 73~75, 热溶于石油醚, 环己烷, 氯仿等低极性溶剂中, 香草醛-浓硫酸反应显淡紫色。IR^{KBr} cm⁻¹: 3434(OH), 2918, 2848,

秦巴山区 5 种花挥发性物质抗氧化和抗菌活性研究

刘存芳*

(陕西理工学院化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723000)

[摘要] 目的: 提取含笑花、紫玉兰花、栀子花、藜香花以及蔷薇花中的挥发性物质, 探讨这 5 种花挥发性物质的抗氧化活性和抗菌活性为其开发利用可提供科学依据。方法: 用水蒸气蒸馏法从含笑花、紫玉兰花、栀子花、藜香花以及蔷薇花中分别提取挥发性物质, 测定其对羟基自由基的清除作用来确定抗氧化活性效果, 测定最小抑菌浓度 (MIC) 和最小杀菌浓度 (MBC) 来确定这 5 种花挥发性物质的抗菌活性。结果: 5 种花的挥发性物质均有明显的抗氧化活性, 这 5 种花的挥发性物质均具有显著地抗菌活性。结论: 这 5 种花的挥发性物质抗氧化活性大小依次为含笑花 D 藜香花 D 紫玉兰花 D 栀子花 D 蔷薇花; 抗菌活性大小依次为藜香花 D 紫玉兰花 D 蔷薇花 D 栀子花 D 含笑花。

[关键词] 花; 挥发性物质; 抗氧化活性; 抗菌活性

[中图分类号] R285.5 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2011)03-0103-05

Study on Anti-oxidation and Antimicrobial Activities of Volatile Components of 5 Species Flowers Obtained from Qinba Mountain

LIU Cun-fang*

(School of Chemistry and Environmental Sciences, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

[Abstract] **Objective:** These volatile components were extracted from 5 species flowers of *Michelia figo*, *Magnolia liliflora*, *Gardenia jasminoides*, *Agastache rugosa*, and *Rosa multiflora*, this research will provide scientific

[收稿日期] 20100913(007)

[基金项目] 陕西省教育厅专项科研计划项目(2010JK471); 陕西理工学院科技处项目(SLG0812)

[通讯作者] * 刘存芳, 副教授, 硕士, 研究方向: 绿色功能食品化学, Tel: 15929592234, E-mail: cunfangliu398@yahoo.com.cn

1.706 (C O), 1.467, 723; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 0.87 (3H, t, $J=6.6$ Hz, CH_3), 1.27 (m), 1.61 (2H, m), 2.23 (2H, t, $J=7.2$ Hz), 是长链脂肪酸的特征谱, 确定为二十八烷酸 (*n*-octacosanoic acid)。

[参考文献]

[1] 梁侨丽, 闵知大. 地胆草属植物化学成分与药理活性 [J]. 国外医学·植物药分册, 2002(1): 8.
[2] 刘鹏翰, 赵典丰, 陆来祥, 等. 妇炎净颗粒的质量控制方法研究 [J]. 中成药, 2006, 28(6): 815.
[3] 刘浩华, 袁学文, 冯汉江, 等. 感冒茶颗粒的研制及临床应用 [J]. 现代中西医结合杂志, 2008, 17(27): 4250.
[4] 严海, 邹节明, 王力生, 等. 三金感冒片质量标准研究 [J]. 中成药, 2008, 30(11): 1635.
[5] Liang Q L, Min Z D, Tang Y P. A new elemanolide sesquiterpene lactone from *Elephantopus scaber* [J]. J Asian

Nat Prod Res, 2008, 10: 403.
[6] 梁侨丽, 龚祝南, 闵知大. 地胆草三萜成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(7): 494.
[7] 辛小燕, 胡旺云, 王文峰. 香豆酸盐系列化合物的谱学特征 [J]. 光谱实验室, 1999(3): 313.
[8] Nasfay Scott K. Carbon-13 nuclear magnetic resonance of biologically important aromatic acids. I. Chemical shifts of benzoic acid and derivatives [J]. J Amer Chem Soc, 1972, 94: 8564.
[9] 董礼, 李磊, 廖志华, 等. 柴胡红景天化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2007(12): 2564.
[10] 严铭铭, 金向群, 徐东铭. 浙贝母茎叶化学成分的研究 [J]. 中草药, 1994, 25(7): 344.

[责任编辑 邹晓翠]