

## 折苞斑鸠菊中的黄酮类成分\*

王韵华<sup>1,2</sup>, 王 军<sup>1</sup>, 马文哲<sup>1</sup>

(1. 中山大学药学院, 广东 广州 510006;  
2. 广东省药品检验所, 广东 广州 510180)

**摘 要:** 用硅胶、反相硅胶、凝胶和薄层色谱等方法从折苞斑鸠菊 (*Vernonia spirei Gandog*) 甲醇提取物的乙酸乙酯部分中分离黄酮类成分, 得到2个化合物, 通过光谱和波谱分析, 分别鉴定为: 5, 7, 4'-三羟基-6, 3-二甲氧基黄酮 (I)、5, 7, 4'-三羟基-6, 3-二甲氧基黄酮 (II)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 折苞斑鸠菊; 黄酮

**中图分类号:** O625 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2010) 02-0148-03

### Flavones of *Vernonia spirei Gandog*

WANG Yunhua<sup>1,2</sup>, WANG Jun<sup>1</sup>, MA Wenzhe<sup>1</sup>

(1. School of Pharmaceutical Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China;  
2. Guangdong Institute for Drug Control, Guangzhou 510180, China)

**Abstract:** The chemical constituents of *Vernonia spirei Gandog* were studied. The constituents were separated and purified from MeOH extract of the whole plant with column chromatographic methods through silica gel, RP-18 silica gel, Sephadex LH-20, HPLC, and preparative TLC. Their chemical structures were characterized by spectroscopic methods including NMR and EIMS. The result showed that *Vernonia spirei Gandog* contained two components including 5, 7, 4'-trihydroxy-6, 3'-dimethoxyflavone (I), 5, 3'-dihydroxy-6, 7, 4'-trimethoxyflavone (II). These compounds were obtained from this genus for the first time.

**Key words:** *Vernonia spirei Gandog*; flavones

折苞斑鸠菊 (*Vernonia spirei Gandog*) 为菊科斑鸠菊属多年生草本植物, 产于云南西南部, 南部至东南部、贵州、广西。性辛, 平。入肝经。祛邪截疟。内服多用于疟疾偏热者、高热、寒战、汗出、热退身凉、发作有时、肢体烦疼、面红目赤、便秘尿赤、脉洪数者; 在广西民间用作抗菌消炎药物<sup>[1]</sup>。现有资料报道了折苞斑鸠菊具有一定的抗菌消炎活性, 而对其非挥发性化学成分未见详细报道, 现通过对折苞斑鸠菊化学成分的研究, 对揭示其生物活性的化学基础, 寻找新化合物和新活性化合物, 以及开发利用提供理论依据。

### 1 材料与仪器

折苞斑鸠菊全草于2004年5月采自广西贵港, 由中山大学生命科学院戴水连教授鉴定。所用试剂(甲醇、石油醚、丙酮、氯仿等)为广州化学试剂厂生产, 均为分析纯。核磁共振光谱用 Bruker DRX-400 型超导核磁共振仪测定; ESI-MS 用 MDS SCIEX APCI 2000 LC-MS-MS 仪测定。柱层析硅胶为青岛海洋化工厂生产(80~100目与200~300目); 柱层析反相硅胶使用十八烷基醚 (Develosil ODS, 5 μm); 柱层析葡聚糖凝胶为 Sephadex LH-

\* 收稿日期: 2009-06-15

基金项目: 国际 IFS 资助项目

作者简介: 王韵华 (1986年生), 女, 药师; 通讯作者: 马文哲; E-mail: wenzhema@yahoo.com.cn

20 (Amersham Biosciences, Sweden); 正相薄层层析硅胶板为烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂生产, 显色剂为  $\varphi = 10\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 。

## 2 提取与分离

折苞斑鸠菊全草 1.5 kg 经粉碎机粉碎后, 用甲醇浸渍提取 5 次, 合并提取浓缩液, 称量得浸膏 165 g。依次用石油醚 (60 ~ 90 °C)、乙酸乙酯、体积比为 1:1 的正丁醇/水混合溶剂萃取甲醇粗提液。分别浓缩得石油醚层浸膏 25 g、乙酸乙酯层浸膏 35 g、正丁醇浸膏 15 g、水层浸膏 35 g。从部分的乙酸乙酯部分提取物 (3.37 g) 经硅胶柱层析 (200 ~ 300 目), 用石油醚/丙酮 (体积比为 95:5 ~ 0:100) 梯度洗脱, 经 TLC 检测合并相同的流份, 得到 F1 ~ F10 共 10 个组分。

F8 (石油醚/丙酮, 体积比为 8:2) (345.1 mg) 组分经 RP-18 反相柱层析, 甲醇/水 (体积比为 10:90 ~ 100:0) 梯度洗脱, 甲醇/水, 体积比为 50:50 洗脱部分 (16.58 mg) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析, 甲醇洗脱, 得到化合物 I (1.03 mg, 0.000 07%)。

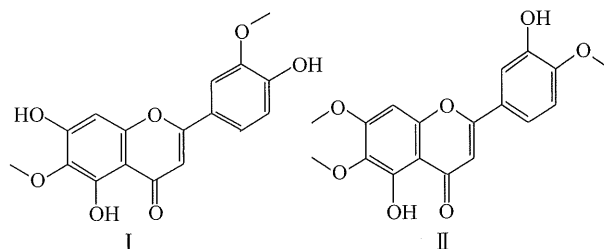
F9 (石油醚/丙酮, 体积比为 7:3) (369.6 mg) 组分经 RP-18 反相柱层析, 甲醇/水 (体积比为 10:90 ~ 100:0) 梯度洗脱, 得到化合物 II (21.67 mg, 0.001 45%)。

## 3 结构鉴定

化合物 I: 黄色固体, 易溶于甲醇, 分子式为  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7$ ; 负离子 ESI-MS  $m/z$ : 329.5  $[\text{M} - \text{H}]^-$ , 正离子 ESI-MS  $m/z$ : 331.4  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ;  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.898 (1H, s, H-3), 6.605 (1H, s, H-8), 7.541 - 7.557 (1H, m, H-2'), 6.929 (1H, d, 8.96 Hz, H-5'), 7.541 ~ 7.557 (1H, m, H-6'), 13.083 (1H, s, 5-OH), 3.878 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.738 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 163.7 (C-2), 102.7 (C-3), 182.2 (C-4), 152.8 (C-5), 131.3 (C-6), 157.3 (C-7), 94.3 (C-8), 152.4 (C-9), 104.1 (C-10), 121.5 (C-1'), 110.1 (C-2'), 148.0 (C-3'), 150.7 (C-4'), 115.7 (C-5'), 120.3 (C-6'), 59.9 (6-OMe), 55.9 (3'-OMe)。经与文献 [2] 对照, 确定化合物 I 为 5, 7, 4' - 三羟基 - 6, 3' - 二甲氧基黄酮 (棕矢车菊素, 合金欢素)。

化合物 II: 黄色固体, 易溶于甲醇, 分子式为

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$ ; 负离子 ESI-MS  $m/z$ : 343.2  $[\text{M} - \text{H}]^-$ , 379.3  $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ , 正离子 ESI-MS  $m/z$ : 345.3  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ;  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.919 (1H, s, H-3), 6.939 (1H, s, H-8), 7.593 (1H, m, H-2'), 6.960 (1H, d, 7.00 Hz, H-5'), 7.593 (1H, m, H-6'), 12.944 (1H, s, 5-OH), 3.923 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.892 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.721 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 164.0 (C-2), 103.0 (C-3), 182.3 (C-4), 152.6 (C-5), 131.8 (C-6), 152.1 (C-7), 91.6 (C-8), 158.6 (C-9), 105.1 (C-10), 121.4 (C-1'), 110.2 (C-2'), 148.0 (C-3'), 150.9 (C-4'), 115.8 (C-5'), 120.4 (C-6'), 60.0 (6-OMe), 56.5 (3'-OMe), 56.0 (3'-OMe)。经与文献 [2-3] 对照, 确定化合物 II 为 5, 3' - 二羟基 - 6, 7, 4' - 三甲氧基黄酮 (5, 3'-dihydroxy-6, 7, 4'-trimethoxyflavone)。



## 4 讨论

本研究首次报道了折苞斑鸠菊中非挥发成分的化学组成, 从乙酸乙酯中分离得到 2 个黄酮类化合物: 5, 7, 4' - 三羟基 - 6, 3' - 二甲氧基黄酮 (I) 和 5, 3' - 二羟基 - 6, 7, 4' - 三甲氧基黄酮 (II)。

其中黄酮类和萜类是折苞斑鸠菊的主要成分。其中, 5, 7, 4' - 三羟基 - 6, 3' - 二甲氧基黄酮, 对腹水型肝癌细胞 DNA 合成的  $\text{ID}_{50}$  分别为 70 和  $116 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 具有抗癌作用<sup>[4]</sup>; 同时对 S180 癌细胞的 DNA 合成有明显的抑制, 其对癌细胞 DNA 合成的抑制机制可能是对 DNA 模板损伤<sup>[5]</sup>。黄梦初等<sup>[6]</sup>报道, 该化合物对人结肠癌 HCT8 细胞和人肺癌 A549 细胞具有细胞毒活性。  $\text{IC}_{50}$  分别为  $8.12 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  和  $10.12 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。另外, 该化合物用四唑氮蓝比色法测得具有清除超氧阴离子自由基和抗 NADH 过氧化物酶氧化的能力, 即具有消除自由基和抗疲劳的作用<sup>[4]</sup>。此外, 该化合物还对大鼠蛋清性关节炎、急性关节炎有明显的对抗作

用和镇痛作用,其抗炎作用主要是通过促肾上腺皮质激素合成增加而产生的<sup>[4]</sup>。

从折苞斑鸠菊的中提取到的化合物,根据相关文献表明,其具有抗炎、抗氧化和抗癌的活性,而目前对于黄酮类化合物的抗氧化性物质研究已经有较多的了解,市场上也有很多以黄酮类成分为主的药物制剂。折苞斑鸠菊化学成分的研究,对寻求新的天然抗氧化剂,对开发斑鸠菊属植物中与抗炎、抗氧化和抗癌活性相关的新药及功能性保健品具有现实意义。

#### 参考文献:

- [1] 姚新生,吴立军,吴继洲.天然药物化学[M].4版.北京:人民卫生出版社,2003:177-180.
- [2] MARINEZ V, BARBERA O, SANCHEZ-PARAREDA J, et al. Phenolic and acetylenic metabolites from *Artemisia assoana* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26 (9) : 2619 - 2924.
- [3] ELGAMAL M H A, OUF S A, HANNNA A G, et al. Phytochemical and mycological investigation of *Artemisia monosperma* [J]. *Folia Microbiol*, 1997, 42 (3) : 203 - 210.
- [4] 袁晓凡,赵兵,王玉春.雪莲的研究进展[J].中草药,2004,35(12):1424-1426.
- [5] 唐栩,许东晖,梅雪婷.26种黄酮类天然活性成分的药理研究进展[J].中药材,2003,26(1):46-54.
- [6] 黄梦初,廖志新,陈道峰.沙生风毛菊的化学成分及其细胞毒活性[J].中草药,2007,38(10):1463-1466.

(上接第 147 页)

- [9] KUSTERMANS J, MURPHY G J, TUSET L. Quantum groups, differential calculi and the eigenvalues of the Laplacian [J]. *Trans Amer Math Soc*, 2005, 357: 4681 - 4717.
- [10] SWEEDLER M. Hopf algebras [M]. New York: W A Benjamin Inc, 1969: 336.
- [11] KASSEL C. Quantum groups, graduate texts in mathematics 155 [M]. New York: Springer-Verlag, 1995: 531.
- [12] WEIBEL C. An introduction to homological algebra [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1994: 450.