

# 百子菜化学成分分离与鉴定

郑锡康<sup>1</sup>, 王琴<sup>2</sup>, 蒋林<sup>1</sup>, 王晓娟<sup>1</sup>, 陈金龙<sup>1</sup>

(1. 中山大学药学院, 广东广州 510006) (2. 仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广东广州 510225)

**摘要:** 从百子菜 (*Gynura divaricata* (L.) DC.) 中分离得到9个化合物, 根据理化性质和波谱数据, 分别鉴定为山柰酚-3-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷(1)、槲皮素-3-O- $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖苷(2)、4-桉叶烯-3 $\alpha$ ,11-二醇(3)、caryolane-1,9 $\beta$ -diol(4)、阿魏酸(5)、松脂素-4-O- $\beta$ -D-葡萄吡喃糖苷(6)、茛菪亭(7)、姜油酮-4-O- $\beta$ -D-葡萄吡喃糖苷(8)和(3R)-3-羟基-4,4-二甲基-4-丁内酯(9)。所有化合物均首次从该属中分离得到。

**关键词:** 百子菜; 化学成分; 结构鉴定

文章编号: 1673-9078(2013)5-1003-1005

## Isolation and Identification of the Chemical Constituents of *Gynura divaricata* (L.) DC

ZHENG Xi-Kang<sup>1</sup>, WANG Qin<sup>2</sup>, JIANG Lin<sup>1</sup>, WANG Xiao-Juan<sup>1</sup>, CHEN Jin-Long<sup>1</sup>

(1. School of Pharmaceutical Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China) (2. College of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

**Abstract:** Nine compounds were isolated from *Gynura divaricata* (L.) DC and identified as kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (1), quercetin-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (2), caryolane-1,9 $\beta$ -diol (3), eudesm-4(14)-ene-3 $\alpha$ ,11-diol (4), ferulic acid (5), pinoselin-4-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (6), scopoletin (7), zingerone-4-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (8) and (3R)-3-hydroxy-4,4-dimethyl-4-butyrolactone (9), by analysis of chemical evidence and spectroscopic data. All compounds were isolated from the genus *Gynura*.

**Key words:** *Gynura divaricata* (L.) DC.; chemical constituents; structure identification

百子菜 (*Gynura divaricata* (L.) DC.) 为菊科 (Asteraceae) 菊三七属 (*Gynura*) 植物, 又名鸡菜、大肥牛和叉花土三七等, 是多年生草本, 产广东、海南、香港和云南, 常生于山坡草地、荒坡和田边潮湿处<sup>[1]</sup>。全草可入药, 气微, 味淡, 有清热凉血、活血止痛和止血的功效, 主治咳嗽、疮疡、跌打损伤及风湿痛等<sup>[2]</sup>。民间采其茎叶作野菜食用, 具有降血糖、降血压和降血脂等保健作用, 而文献也报道了其降血糖的药理作用<sup>[3-5]</sup>, 其物质基础可能为其中的多糖和黄酮类成分<sup>[6]</sup>。其多糖成分还具有提高免疫力、抗肿瘤等功效<sup>[7]</sup>。而黄酮则具有扩张血管、止渴祛痰、抗菌消炎等多重生物活性<sup>[8]</sup>。为了更好的开发和利用这一植物资源, 本文对其进行了系统的成分研究, 通过各种色谱分离手段, 从中分离得到9个化合物, 结合理化性质和波谱数据, 分别鉴定为山柰酚-3-O- $\alpha$ -L-吡喃

鼠李糖苷(1)、槲皮素-3-O- $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖苷(2)、4-桉叶烯-3 $\alpha$ ,11-二醇(3)、caryolane-1,9 $\beta$ -diol(4)、阿魏酸(5)、松脂素-4-O- $\beta$ -D-葡萄吡喃糖苷(6)、茛菪亭(7)、姜油酮-4-O- $\beta$ -D-葡萄吡喃糖苷(8)和(3R)-3-羟基-4,4-二甲基-4-丁内酯(9)。所有化合物均首次从该属中分离得到。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与试剂

200~300目柱色谱硅胶和GF<sub>254</sub>薄层色谱硅胶, 青岛海洋化工厂; MB 100-40/75  $\mu$ m ODS 填料, 日本Fuji公司; CHP-20 MCI 填料, 日本Mitsubishi公司; Sephadex LH-20 凝胶, 美国GE公司; 聚酰胺薄膜和200~300目柱色谱聚酰胺, 浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂; 250 $\times$ 10 mm, 5  $\mu$ m ODS-A HPLC 半制备柱, 日本YMC公司; 507-HP-7400 MHz, 5 mm 核磁管, 美国Norell公司; 所用试剂为分析纯, 天津市大茂化学试剂厂, 色谱纯, 美国Honeywell公司; 氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>)和氘代甲醇(CD<sub>3</sub>OD), 北京伊诺凯科技有限公司。

收稿日期: 2013-01-14

作者简介: 郑锡康(1987-), 男, 在读硕士, 主要从事天然药物化学成分研究工作

通讯作者: 蒋林(1963-), 男, 博士, 研究员, 主要从事中药资源研究与开发

百子菜于2012年2月购于宁波德康生物制品有限公司,经中山大学药学院蒋林研究员鉴定为菊三七属植物百子菜 *Gynura divaricata* (L.) DC.,标本存放于中山大学药学院植物标本室 (No. 20120212)。

## 1.2 仪器与设备

WRR 熔点仪,上海精密科学仪器有限公司; AvanceIII-400MHz 核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司; N-1001 旋转蒸发仪、SB-2000 恒温水浴锅和 CA-1111 低温水循环装置,日本 Eyela 公司; SHZ-D (III) 循环式水泵,河南省予华仪器有限公司; LC-15C 高效液相色谱仪和 SPD-15C 双波长紫外检测器,日本 Shimadzu 公司。

## 1.3 提取与分离

取 7 kg 干燥粉碎的百子菜地上部分,经 95% 乙醇于室温下浸泡 21 d (每 7 d 更换溶剂一次),合并滤液,减压浓缩后得到总浸膏 1002 g。将总浸膏分散于水中,依次用石油醚 (60~90 °C)、乙酸乙酯和正丁醇萃取,减压回收溶剂后得到石油醚部位 188 g,乙酸乙酯部位 296 g、正丁醇部位 283 g 和水部位 204 g。

乙酸乙酯部位经 MCI 柱色谱分离,得到 Fr. A~G 共 7 个组分。Fr. A 经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇 (1:0~0:1) 梯度洗脱,30:1 洗脱部位经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (氯仿-甲醇, 1:1) 分离,得到 4 个组分 (Fr. A1~A4); Fr. A2 以 ODS 柱色谱进行分离,甲醇-水 (10~100%) 梯度洗脱,50% 洗脱部位得到化合物 8 (20 mg); Fr. A3 经聚酰胺柱色谱 (甲醇-水, 0~100%) 和半制备 HPLC (乙腈-水, 30%, 检测波长 280 nm 和 365 nm) 纯化,分别得到化合物 1 (41 mg) (Rt 6.1 min) 和 2 (89 mg) (Rt 8.5 min)。Fr. B 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (氯仿-甲醇, 1:1) 分离得到 Fr. B1~Fr. B3; 对 Fr. B2 以 ODS 柱色谱 (甲醇-水, 10~100%) 和硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇, 150:1) 进行分离,得到化合物 9 (22 mg)。Fr. D 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,以甲醇洗脱,得到 6 个组分 (Fr. D1~D6); Fr. D4 经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇, 0:1~1:0) 被分离成 Fr. D4A 和 Fr. D4B 两部分; 前者进一步以硅胶柱色谱 (石油醚-乙酸乙酯, 5:1) 分离,得到化合物 5 (12 mg) 和 7 (19 mg); 后者经 ODS 柱色谱 (甲醇-水, 10~100%) 纯化得到化合物 6 (8 mg)。Fr. F 经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯 (0:1~1:0) 梯度洗脱,得到 Fr. F1~Fr. F5 五个组分; Fr. F2 以 ODS 柱色谱 (甲醇-水, 10%~100%) 和硅胶柱色谱 (石油醚-乙酸乙酯, 10:1) 分离,得到化合物 3 (4 mg) 和 4 (7 mg)。

## 2 结构鉴定

化合物 1: 黄色无定型粉末, 盐酸-镁粉和 Molish 反应均呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)δ: 7.75(2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.93(2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.34(1H, d, *J* = 1.3 Hz, H-8), 6.18(1H, d, *J* = 1.3 Hz, H-6), 5.38(1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-1''), 4.25~3.35(4H, m, H-2'', 3'', 4'', 5''), 0.94(3H, d, *J* = 5.7 Hz, H-6'')。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)δ: 179.5(C-4), 165.8(C-7), 163.1(C-5), 161.5(C-4'), 159.2(C-2'), 158.4(C-9), 136.2(C-3), 131.9(C-2', 6'), 122.6(C-1'), 116.5(C-3', 5'), 105.9(C-10), 99.8(C-6), 94.8(C-8), 103.4(C-1''), 73.2(C-4''), 72.1(C-3''), 72.0(C-5''), 71.9(C-2''), 17.6(C-6'')。与文献对照<sup>[9]</sup>, 鉴定该化合物为山柰酚-3-*O*- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 2: 黄色无定型粉末, 盐酸-镁粉和 Molish 反应均呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)δ: 7.34(1H, d, *J* = 2.0, H-2'), 7.31(1H, dd, *J* = 8.3, 2.0, H-6'), 6.91(1H, d, *J* = 8.3, H-5'), 6.37(1H, d, *J* = 1.9, H-8), 6.20(1H, d, *J* = 1.9, H-6), 5.35(1H, d, *J* = 1.5, H-1''), 4.22~3.35(4H, m, H-2'', 3'', 4'', 5''), 0.94(3H, d, *J* = 6.1)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)δ: 179.7(C-4), 165.9(C-7), 163.2(C-9), 159.3(C-5), 158.5(C-2), 149.8(C-4'), 146.4(C-3'), 136.3(C-3), 123.0(C-1'), 122.9(C-6), 117.0(C-5'), 116.4(C-2'), 105.9(C-10), 99.8(C-6), 94.7(C-8), 103.6(C-1''), 73.3(C-4''), 72.1(C-3''), 72.0(C-2''), 71.9(C-5''), 17.7(C-6'')。与文献对照<sup>[10]</sup>, 鉴定该化合物为槲皮素-3-*O*- $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖苷。

化合物 3: 无色油状物。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)δ: 4.95(1H, brs, H-14a), 4.61(1H, brs, H-14b), 4.30(1H, t, *J* = 2.4, H-3), 2.31(1H, d, *J* = 11.8, H-5), 1.21(6H, s, H-12 和 H-13), 0.69(3H, s, H-15)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)δ: 152.3(C-4), 109.1(C-14), 73.8(C-3), 73.0(C-11), 49.6(C-7), 43.8(C-5), 40.9(C-9), 35.9(C-10), 35.8(C-1), 29.9(C-2), 27.4(C-12), 27.2(C-13), 24.7(C-6), 22.5(C-8), 15.7(C-15)。与文献对照<sup>[11]</sup>, 鉴定该化合物为 4-桉叶烯-3 $\alpha$ ,11-二醇。

化合物 4: 黄色油状物。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)δ: 3.43(1H, t, *J* = 4.0 Hz, H-9), 2.22(1H, m, H-2), 2.04(1H, m, H-10a), 1.88(1H, m, H-5), 1.77(1H, m, H-10b), 1.64(1H, m, H-11a), 1.54(1H, m, H-3a), 1.51(1H, m, H-6a), 1.49(1H, m, H-11b), 1.46(1H, m, H-3b), 1.41(3H, m, H-12, 7a), 1.37(1H, m, H-6b), 1.15(1H, m, H-7b), 1.02(3H, s, H-14), 1.00(3H, s, H-13), 0.92(3H, s, H-15)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)δ: 72.2(C-9), 70.7(C-1), 44.0(C-5), 42.5(C-12), 39.3(C-8), 38.2(C-2), 35.5(C-7), 35.1(C-4), 34.0(C-3), 33.5(C-11), 30.5(C-14),

28.2(C-10), 26.6(C-15), 20.8(C-13), 20.5(C-6)。与文献对照<sup>[12]</sup>, 鉴定该化合物为 caryolane-1, 9 $\beta$ -diol。

化合物 5: 白色针晶, mp 170~172 °C。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) $\delta$ : 7.60(1H, d,  $J$  = 15.9, H-9), 7.17(1H, d,  $J$  = 1.9, H-2), 7.06(1H, dd,  $J$  = 8.1, 1.9, H-6), 6.81(1H, d,  $J$  = 8.1, H-5), 6.31(1H, d,  $J$  = 15.9, H-8), 3.89(3H, s, C3-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) $\delta$ : 171.0(C-9), 150.5(C-3), 149.4(C-4), 146.9(C-7), 127.8(C-1), 124.0(C-6), 116.5(C-5), 116.0(C-8), 111.8(C-2), 56.5(C3-OCH<sub>3</sub>)。与文献对照<sup>[13]</sup>, 鉴定该化合物为阿魏酸。

化合物 6: 白色粉末, Molish 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) $\delta$ : 7.15(1H, d,  $J$  = 8.3 Hz, H-5), 7.03(1H, d,  $J$  = 1.7 Hz, H-2), 6.95(1H, d,  $J$  = 1.7 Hz, H-2'), 6.92(1H, dd,  $J$  = 8.3, 1.7 Hz, H-6), 6.81(1H, dd,  $J$  = 8.3, 1.7 Hz, H-6'), 6.77(1H, d,  $J$  = 8.3 Hz, H-5'), 4.88(1H, d,  $J$  = 7.3, H-1''), 4.76(1H, d,  $J$  = 3.9 Hz, H-7), 4.71(1H, d,  $J$  = 4.3 Hz, H-7'), 4.24(2H, m, H-9a, 9'a), 3.87(3H, s, C3'-OCH<sub>3</sub>), 3.85(3H, s, C3-OCH<sub>3</sub>), 3.82(2H, m, H-9b, 9'b), 3.69~3.35(6H, m, H-2'', 3'', 4'', 5'', 6'a, 6'b), 3.13(2H, m, H-8, 8')。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) $\delta$ : 151.0(C-4), 149.1(C-4'), 147.5(C-3), 147.4(C-3'), 137.5(C-1), 133.8(C-1'), 120.1(C-6), 119.8(C-6'), 118.1(C-5), 116.1(C-5'), 111.7(C-2), 111.0(C-2'), 102.9(C-1''), 87.5(C-7), 87.1(C-7'), 78.2(C-3''), 77.9(C-5''), 74.9(C-2''), 72.7(C-9), 72.7(C-9'), 71.4(C-4''), 62.5(C-6''), 56.8(C3-OCH<sub>3</sub>), 56.5(C3'-OCH<sub>3</sub>), 55.5(C-8), 55.4(C-8')。与文献对照<sup>[14]</sup>, 鉴定该化合物为松脂素-4- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物 7: 黄色针晶, mp 184~186 °C。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) $\delta$ : 7.84(1H, d,  $J$  = 9.4, H-4), 7.10(1H, s, H-8), 6.76(1H, s, H-5), 6.19(1H, d,  $J$  = 9.4, H-3), 3.90(3H, s, C6-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) $\delta$ : 164.0(C-2), 152.9(C-9), 151.4(C-7), 147.1(C-6), 146.1(C-4), 112.6(C-10), 112.6(C-3), 110.0(C-5), 104.0(C-8), 56.8(C6-OCH<sub>3</sub>)。与文献对照<sup>[15]</sup>, 鉴定该化合物为莨菪亭。

化合物 8: 无色透明针晶, TLC 上经浓硫酸显色为深蓝色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) $\delta$ : 7.06(1H, d,  $J$  = 8.1 H-5), 6.86(1H, d,  $J$  = 1.3, H-2), 6.73(1H,  $J$  = 8.1, 1.3, dd, H-6), 4.82(1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 3.86~3.38(6H, m, H-2', 3', 4', 5', 6'a, 6'b), 3.84(3H, s, C3-OCH<sub>3</sub>), 2.79(4H, brs, H-7, 8), 2.12(3H, s, H-10)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) $\delta$ : 211.1(C-9), 150.8(C-3), 146.3(C-4), 137.6(C-1), 121.8(C-6), 118.4(C-5),

114.1(C-2), 103.1(C-1'), 78.2(C-5'), 77.8(C-3'), 75.0(C-2'), 71.4(C-4'), 62.5(C-6'), 56.7(C7-OCH<sub>3</sub>), 45.9(C-8), 30.4(C-10), 30.0(C-7)。与文献对照<sup>[16]</sup>, 鉴定该化合物为姜油酮-4- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物 9: 无色油状物。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) $\delta$ : 4.14(1H, dd,  $J$  = 6.3, 2.8 Hz, H-4), 3.03(1H,  $J$  = 18.0, 6.3 Hz, H-3b), 2.41(1H, dd,  $J$  = 18.0, 2.8 Hz, H-3b), 1.39(1H, s, H-7), 1.35(3H, s, H-6)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) $\delta$ : 177.8(C-2), 89.7(C-5), 74.2(C-4), 39.0(C-3), 26.1(C-7), 21.5(C-6)。与文献对照<sup>[17]</sup>, 鉴定该化合物为(3R)-3-羟基-4,4-二甲基-4-丁内酯。

### 3 结论

百子菜作为一种民间草药与野生蔬菜的“药”、“食”两用植物, 其降血糖、降血脂和降血压的保健功效日益受到关注, 是一种潜在的新资源食品。本文从该植物中分离得到的 9 个化合物, 即山柰酚-3- $O$ - $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷(1)、槲皮素-3- $O$ - $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖苷(2)、4-桉叶烯-3 $\alpha$ ,11-二醇(3)、caryolane-1,9 $\beta$ -diol(4)、阿魏酸(5)、松脂素-4- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷(6)、莨菪亭(7)、姜油酮-4- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷(8)和(3R)-3-羟基-4,4-二甲基-4-丁内酯(9)均首次从该属中分离得到, 这为百子菜的开发与利用提供了一定的参考意义。

### 参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会.中国植物志[M].第 77 卷(第 1 分册).北京:科学出版社,1999
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会.中华本草[M].第 21 卷.上海:上海科学技术出版社,1999
- [3] 胡勇,李维林,林厚文,等.白背三七地上部分降血糖作用研究[J].西南林学院学报,2007,27,(1):55-58
- [4] 马正东,陈磊,宋洪涛,等.白背三七水提取物对 2 型糖尿病大鼠的降血糖作用及其机制[J].中草药,2010,41,(4):623-626
- [5] 韦乃球,洗寒梅,杨柯,等.白子菜对 HepG2 细胞胰岛素抵抗改善作用的实验研究[J].时珍国医国药,2011,22,(6):1395-1396
- [6] 姜曼花,胡剑卓,邱文高,等.白背三七多糖和黄酮降血糖及耐缺氧作用[J].中国医院药学杂志,2009,29,(13):1074-1076
- [7] 翟旭峰,胡明华,冯梦莹,等.超声提取灵芝多糖的工艺研究[J].现代食品科技,2012,28(12):1704-1708
- [8] 周华生,张连龙,成恒嵩,等.保健食品中黄酮含量三种测定方法研究[J].现代食品科技,2009,25(11):1358-1362
- [9] 雷军,肖云川,王文静,等.点地梅中的黄酮苷成分[J].中国中

- 药杂志,2011,36,(17):2353-2357
- [10] 李药兰,李克明,苏妙贤,等.猴耳环抗病毒有效成分研究[J].中国中药杂志,2006,31,(5):397-400
- [11] Raharivelomanana P, Bianchini J-P, Faure R, et al. Two guaiane and eudesmane-type sesquiterpenoids from *Neocallitropsis pancheri* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41, (1): 243-246
- [12] Heymann H, Tezuka Y, Kikuchi T, et al. Constituents of *Sindora sumatrana* MIQ.I. Isolation and NMR spectral analysis of sesquiterpenes from the dried pods [J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 1994, 42, (1): 138-146
- [13] Prachayasittikul S, Suphamong S, Worachartcheewan A, et al. Bioactive metabolites from *Spilanthes acmella* Murr [J]. *Molecules*, 2009, 14, (2): 850-867
- [14] Kim D K, Lim J P, Kim J W, et al. Antitumor and antiinflammatory constituents from *Celtis sinensis* [J]. *Archives of Pharmacal Research*, 2005, 28, (1): 39-43
- [15] Bo L Y, Rong C X, Jiang Q J, et al. Chemical constituents of *Toona ciliata* var. *pubescens* [J]. *Chinese Journal of Natural Medicines*, 2011, 9, (2): 0115-1009
- [16] 马超美,中村宪夫,服部征雄,等.锁阳的抗艾滋病毒蛋白酶活性成分(2)-齐墩果酸丙二酸半酯的分离和鉴定[J].中国药理学杂志,2002,37,(5):336-338
- [17] Ahmed A A, Hussein T A, Mahmoud A A, et al. Nor-ent-kaurane diterpenes and hydroxylactones from *Antennaria geyeri* and *Anaphalis margaritacea* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65, (18): 2539-2543