

红凤菜地上部分的化学成分

陈 剑^{1,2,3}, MANGELINCKX Sven², 李维林^{1,①}, 王峥涛³, De KIMPE Norbert²

[1. 江苏省·中国科学院植物研究所(南京中山植物园) 江苏省抗糖尿病药物筛选技术服务中心, 江苏 南京 210014;
2. 根特大学生命科学学院, 根特 9000; 3. 中国药科大学生药学教研室, 江苏 南京 210009]

Chemical constituents from above-ground part of *Gynura bicolor* CHEN Jian^{1,2,3}, MANGELINCKX Sven², LI Weilin^{1,①}, WANG Zhengtao³, De KIMPE Norbert² (1. Jiangsu Provincial Service Center for Anti-diabetic Drugs Screening, Institute of Botany, Jiangsu Province and the Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014, China; 2. Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Ghent 9000, Belgium; 3. Department of Pharmacognosy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2014, **23**(2): 114-116

Abstract: Eight compounds were isolated and identified from the volume fraction 80% ethanol extracts from above-ground part of *Gynura bicolor* (Willd.) DC. There are 5-(hydroxymethyl) furfural(1), benzoic acid(2), 4-hydroxybenzaldehyde(3), vanillic acid(4), syringic acid(5), 4-hydroxybenzoic acid(6), protocatechuic acid(7) and kaempferol(8). In which, compounds 1, 2, 3, 4, 5 and 7 are isolated from this species for the first time.

关键词: 红凤菜; 乙醇提取物; 化学成分; 酚类物质; NMR

Key words: *Gynura bicolor* (Willd.) DC.; ethanol extracts; chemical constituent; phenolics; NMR

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2014)02-0114-03

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2014.02.17

红凤菜[*Gynura bicolor* (Willd.) DC.]为菊科(Compositae)菊三七属(*Gynura* Cass.)植物,又名观音苋和补血菜等。红凤菜是传统山野菜,营养丰富,在东亚一些国家(如中国和日本)常用于制作蔬菜沙拉和天麸罗等供食用;而且在中国南方的部分地区还将其作为治疗糖尿病的草药^[1]。据记载^[2],红凤菜全草可入药,味甘、辛,性凉,具有凉血止血、清热消肿的功效;内服治咳血、血崩、痛经、血气痛、支气管炎、盆腔炎、中暑和阿米巴痢疾;外用治创伤出血、溃疡久不收口、疔疮痈疖和甲沟炎等。

目前,对红凤菜化学成分的研究报道较少,Shimizu等分别报道了其挥发性成分^[3-4]及3个花色苷成分^[5]。为进一步明确红凤菜的活性成分,合理利用和开发该植物资源,作者对其地上部分的化学成分进行了分离和鉴定。

1 材料和方法

1.1 材料

实验用红凤菜地上部分(叶和茎)于2010年7月采自南京中山植物园内,由江苏省·中国科学院植物研究所任冰如研究员鉴定。

实验用主要仪器和试剂包括:X-6显微熔点测定仪(北京

泰克仪器有限公司);JEOL Eclipse 300 MHz核磁共振仪(日本电子株式会社);Agilent 1100 LC-MSD高效液相色谱质谱联用仪(美国安捷伦公司);Grace Reveleris™全息快速纯化闪速色谱系统(美国格雷斯公司);Agilent Preparative-HPLC 1100制备型高效液相色谱仪(美国安捷伦公司);柱层析硅胶和薄层色谱硅胶板均购自美国格雷斯公司;LiChroprep RP-18反相C-18填料(40~63 μm)购于德国Merck公司;Sephadex LH-20葡聚糖凝胶填料购于美国GE医疗公司;MCI GEL CHP20P购于日本三菱化学株式会社;HPLC使用试剂为色谱纯,其他试剂均为分析纯。

1.2 方法

红凤菜地上部分经晒干后称取2.9 kg,用体积分数80%乙醇于70℃回流提取2次,减压回收溶剂后得浸膏295 g。浸膏经硅胶拌样后依次用正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯和甲醇加热回流提取,减压回收溶剂后分别得到正己烷提取物0.8 g、二氯甲烷提取物3.4 g、乙酸乙酯提取物7.7 g和甲醇提取物121.3 g。

用硅胶柱层析对二氯甲烷提取物进行进一步分离,以二氯甲烷-甲醇混合液(体积比100:1~90:10)梯度洗脱得到6个组分(B1~B6);组分B1经反相硅胶柱层析,以水-甲醇混合液(体积分数20%~100%)梯度洗脱得到4个组分(B1-

收稿日期: 2013-09-25

基金项目: 江苏省产学研联合创新资金项目(BY2012213);江苏省科技基础设施建设计划—科技公共服务平台项目(BM2011117)

作者简介: 陈 剑(1980—),男,浙江杭州人,博士,助理研究员,主要从事天然产物化学方面的研究。

①通信作者 E-mail: lwlcnb@cnbg.net

1~B1-4)。其中,组分 B1-2 经全息快速纯化闪速色谱系统分离得到化合物 1(7.3 mg);组分 B1-1 经 MCI 胶柱层析,水-甲醇混合液(体积分数 20%~100%)梯度洗脱后的流分经硅胶柱层析再次纯化,用二氯甲烷-甲醇混合液(体积比 100:1~90:10)梯度洗脱,最后通过制备型高效液相色谱分离分别得到化合物 2(5.4 mg)和化合物 3(6.7 mg);组分 B1-3 经 MCI 胶柱层析色谱分离,再经硅胶柱层析纯化后分别得到化合物 4(3.1 mg)和化合物 5(2.8 mg)。

乙酸乙酯提取物经反相硅胶柱层析,以水-甲醇混合液(体积分数 20%~100%)梯度洗脱得到 5 个组分(C1~C5)。其中,组分 C2 反复经全息快速纯化闪速色谱系统分离得到化合物 6(13.6 mg);组分 C3 反复经全息快速纯化闪速色谱系统纯化以及葡聚糖凝胶(LH-20)柱层析分离得到化合物 7(12.5 mg)和化合物 8(6.3 mg)。

结合 MS 和 NMR 数据并参考相关文献,对化合物 1~8 进行结构鉴定。

2 实验结果

化合物 1: 无色油状物;ESI-MS m/z : 126.9[M+H]⁺。¹H-NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 4.49(2H, d, $J=6.0$ Hz, CH₂OH), 6.59(1H, d, $J=3.8$ Hz, H-4), 7.48(1H, d, $J=3.3$ Hz, H-3), 9.53(1H, s, CHO)。¹³C-NMR(DMSO- d_6 , 75 MHz) δ : 178.6(CHO), 162.8(C-5), 152.3(C-2), 125.0(C-4), 110.3(C-3), 56.5(CH₂OH)。以上数据与文献[6]报道的一致,鉴定此化合物为 5-羟甲基糠醛[5-(hydroxymethyl) furfural]。

化合物 2: 白色粉末;mp: 118 °C~119 °C;ESI-MS m/z : 121.3[M-H]⁻。¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz) δ : 7.46-7.52(2H, m, H_{arom}), 7.60-7.65(1H, m, H_{arom}), 8.12(2H, d, $J=7.2$ Hz, H_{arom})。¹³C-NMR(CDCl₃, 75 MHz) δ : 171.7(COOH), 133.9(C-4), 130.3(C-2,6), 129.3(C-1), 128.6(C-3,5)。综合以上数据并与文献[7]比对,鉴定此化合物为苯甲酸(benzoic acid)。

化合物 3: 白色粉末;mp: 108 °C~109 °C;ESI-MS m/z : 121.3[M-H]⁻。¹H-NMR(MeOH- d_4 , 300 MHz) δ : 6.89(2H, d, $J=8.3$ Hz, H-3,5), 7.76(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2,6), 9.74(1H, s, CHO)。¹³C-NMR(MeOH- d_4 , 75 MHz) δ : 190.9(CHO), 161.4(C-4), 132.4(C-2,6), 130.1(C-1), 116.0(C-3,5)。综合以上数据并与文献[7]比对,鉴定此化合物为 4-羟基苯甲醛(4-hydroxybenzaldehyde)。

化合物 4: 白色粉末;mp: 210 °C~211 °C;ESI-MS m/z : 167.3[M-H]⁻。¹H-NMR(MeOH- d_4 , 300 MHz) δ : 3.90(3H, s, OCH₃), 6.84(1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 7.55(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 7.56(1H, dd, $J=8.3, 1.8$ Hz, H-6)。¹³C-NMR(MeOH- d_4 , 75 MHz) δ : 170.0(COOH), 152.7(C-4),

148.7(C-3), 125.2(C-6), 123.0(C-1), 115.8(C-2), 113.7(C-5), 56.4(OCH₃)。综合以上数据并与文献[8]比对,鉴定此化合物为香草酸(vanillic acid)。

化合物 5: 白色粉末;mp: 202 °C~203 °C;ESI-MS m/z : 199.0[M+H]⁺。¹H-NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 3.78(6H, s, 2×OCH₃), 7.17(2H, s, H-2,6), 9.12(1H, s, OH), 12.58(1H, s, COOH)。¹³C-NMR(DMSO- d_6 , 75 MHz) δ : 167.2(COOH), 147.5(C-3,5), 140.3(C-4), 120.5(C-1), 107.0(C-2,6), 56.1(2×OCH₃)。综合以上数据并与文献[9]比对,鉴定此化合物为丁香酸(syringic acid)。

化合物 6: 白色粉末;mp: 209 °C~210 °C;ESI-MS m/z : 137.3[M-H]⁻。¹H-NMR(MeOH- d_4 , 300 MHz) δ : 6.71(2H, d, $J=8.3$ Hz, H-3,5), 7.77(2H, d, $J=8.3$ Hz, H-2,6)。¹³C-NMR(MeOH- d_4 , 75 MHz) δ : 169.0(COOH), 161.9(C-4), 131.7(C-2,6), 121.7(C-1), 114.7(C-3,5)。综合以上数据并与文献[8]比对,鉴定此化合物为 4-羟基苯甲酸(4-hydroxybenzoic acid)。

化合物 7: 白色粉末;mp: 194 °C~195 °C;ESI-MS m/z : 153.3[M-H]⁻。¹H-NMR(MeOH- d_4 , 300 MHz) δ : 7.34(1H, s, H-2), 7.32(1H, dd, $J=7.2, 1.7$ Hz, H-6), 6.69(1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5)。¹³C-NMR(MeOH- d_4 , 75 MHz) δ : 168.9(COOH), 150.2(C-4), 144.8(C-3), 122.6(C-6), 121.7(C-1), 116.4(C-2), 114.4(C-5)。综合以上数据并与文献[8]比对,鉴定此化合物为原儿茶酸(protocatechuic acid)。

化合物 8: 黄色粉末;mp: 267 °C~268 °C;ESI-MS m/z : 287.3[M+H]⁺。¹H-NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 12.48(1H, s, 5-OH), 10.80(1H, brs, 3'-OH), 10.12(1H, brs, 7-OH), 9.42(1H, brs, 3-OH), 8.04(2H, d, $J=9.4$ Hz, H-2',6'), 6.91(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3',5'), 6.42(1H, d, $J=1.7$ Hz, H-8), 6.18(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6)。¹³C-NMR(DMSO- d_6 , 75 MHz) δ : 176.4(C-4), 164.5(C-7), 161.3(C-9), 159.8(C-4'), 156.7(C-5), 147.3(C-2), 136.2(C-3), 130.1(C-2',6'), 122.2(C-1'), 116.0(C-3',5'), 103.5(C-10), 98.8(C-6), 94.0(C-8)。综合以上数据并与文献[10]比对,鉴定此化合物为山柰酚(kaempferol)。

应用多种色谱分离纯化技术并用体积分数 80% 乙醇提取红凤菜地上部分,从其二氯甲烷提取物和乙酸乙酯提取物中分离得到 8 个化合物,化合物 1~5 和化合物 7 均为首次从该植物中分离得到。从化合物类型来看,以酚酸类化合物(化合物 2~7)为主,表明红凤菜的药用活性可能与该类成分有关。本文的研究结果可为红凤菜药用功效(抗炎和止血等方面)的开发利用提供参考依据。

参考文献:

- [1] CHEN J, ADAMS A, MANGELINCKX S, et al. Investigation of the volatile constituents of different *Gynura* species from two Chinese origins by SPME/GC-MS [J]. Natural Product Communications,

- 2012, 7: 655-657.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典: 上册[M]. 上海: 上海人民出版社, 1977: 988-989.
- [3] SHIMIZU Y, IMAYOSHI Y, KATO M, et al. Volatiles from leaves of field-grown plants and shoot cultures of *Gynura bicolor* DC. [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2009, 24: 251-258.
- [4] SHIMIZU Y, IMAYOSHI Y, KATO M, et al. New eudesmane-type sesquiterpenoids and other volatile constituents from the roots of *Gynura bicolor* DC. [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2011, 26: 55-64.
- [5] SHIMIZU Y, IMADA T, ZHANG H L, et al. Identification of novel poly-acetylated anthocyanins from *Gynura bicolor* leaves and their antioxidative activity [J]. Food Science and Technology Research, 2010, 16: 479-486.
- [6] CARUSO T, VASCA E. Electrogenated acid as an efficient catalyst for the preparation of 5-hydroxymethylfurfural [J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12: 1149-1153.
- [7] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Integrated Spectral Database System of Organic Compounds [M]. [S. l.]: AIST, 2004.
- [8] YU Y, GAO H Y, TANG Z S, et al. Several phenolic acids from the fruit of *Capparis spinosa* [J]. Asian Journal of Traditional Medicines, 2006, 1(3/4): 1-4.
- [9] 覃日懂, 程伟, 张庆英, 等. 红背叶中酚酸类成分研究 [J]. 药化学报, 2012, 47(7): 926-929.
- [10] 陈剑, MANGELINCKX S, 吕寒, 等. 白子菜醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(5): 524-527.
- (责任编辑: 张明霞)

(上接第106页 Continued from page 106)

狭叶天仙果 [*Ficus erecta* var. *beeheyana* (Hook. et Arn.) King f.] - 台湾山橙 + 细梗络石 (*Trachelospermum gracilipes* Hook. f.) - 元宝草 + 山菅 [*Dianella ensifolia* (Linn.) DC.] - 硕苞蔷薇 (*Rosa bracteata* Wendl.) - 了哥王 - 茅莓 (*Rubus parvifolius* Linn.) - 小叶厚皮香 (*Ternstroemia microphylla* Merr.) + 草海桐 - 滨海前胡 (*Peucedanum japonicum* Thunb.) + 鹿角草 [*Glossogyne tenuifolia* (Labill.) Cass. ex Less.]。

致谢: 福建农林大学园林学院研究生郝杨、陈进燎和龚湑对本研究中的园林应用综合评价体系的构建给予了一定的帮助, 在此一并致谢!

参考文献:

- [1] 高瑞卿, 伍淑惠, 张元聪. 台湾海滨植物图鉴 [M]. 台中: 晨星出版社, 2010.
- [2] 范晓婷. 我国海岸线现状及其保护建议 [J]. 地质调查与研究, 2008, 31(1): 28-32.
- [3] 周少东. 珠海市海岸植物景观现状及海岸大园林风景圈构想 [J]. 广东园林, 1992(2): 2-6.
- [4] 于东明, 高翊, 臧德奎. 滨海景观带园林植物的选择及应用研究——以山东省基岩海岸城市为例 [J]. 中国园林, 2003(7): 77-79.
- [5] 孙伟, 时实本. 城市滨海绿地景观植物种类配置影响因素分析 [J]. 林业调查规划, 2006, 31(4): 147-149.
- [6] 陈方和, 张尧挺, 曾文彬. 福建省东山湾、湄洲湾、罗源湾海岸维管植物区系研究 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1996, 35(6): 966-970.
- [7] 丘喜昭, 张尧挺. 福建海岸带灌草丛灌木地理成分的分布规律 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1997, 36(3): 466-470.
- [8] 胡慧娟, 张尧挺, 陈剑榕. 福建闽江口外海岸植物生态 [J]. 海洋学报: 中文版, 2001, 23(5): 110-115.
- [9] 福建森林编辑委员会. 福建森林 [M]. 北京: 中国林业出版社, 1993.
- [10] 张尧挺, 胡慧娟. 台湾海峡两岸高等植物区系研究 [J]. 台湾海峡, 1998, 17(4): 417-425.
- [11] 彭珍宝, 旷柏根, 夏江林, 等. 崑山丹霞地貌区野生藤本植物区系与生长特性分析 [J]. 植物资源与环境学报, 2009, 18(4): 58-65.
- [12] 李昆仑. 层次分析法在城市道路景观评价中的运用 [J]. 武汉大学学报: 工学版, 2005, 38(1): 143-147, 152.
- [13] 张尧挺, 顾莉. 厦门及其邻区海岸高等植物的分布 [J]. 台湾海峡, 1991, 10(4): 386-391.
- [14] 胡秀琴. 福建东山岛观赏植物资源及其在园林中的应用研究 [D]. 福州: 福建农林大学园林学院, 2009.
- [15] 王国明, 徐斌芬, 王美琴, 等. 舟山海岛野生观赏植物的应用 [J]. 浙江林学院学报, 2005, 22(1): 46-49.
- (责任编辑: 佟金凤)