

芫菁的化学成分研究

王证德^{1,2)}, 平措绕吉³⁾, 包环^{1,2)}, 钱春博^{1,2)}, 徐俊驹⁴⁾, 海梅荣^{1,2)}

(1)云南农业大学农学与生物技术学院, 云南昆明 650201; 2)西南中药材种质创新与利用国家地方联合工程研究中心, 云南昆明 650201; 3)西藏昌都市类乌齐县利美藏医院, 西藏类乌齐 855600; 4)云南农业大学烟草学院, 云南昆明 650201)

[摘要] 目的 研究芫菁的化学成分, 发现其活性成分。方法 芫菁经甲醇回流提取、硅胶柱层析、薄层层析、Sephadex LH-20 柱层析进行分离纯化, 波谱分析(核磁共振氢谱、碳谱)确定结构谱。结果 从该药用植物分离得到 17 个化合物, 分别为: (1) 1-(4-羟基苯基)-2-丙酮; (2) 4-(2-丁氧基乙基)苯酚; (3) 1-甲氧基-3-吡啶乙腈; (4) 2, 2'-oxybis(1, 4)-di-tert-butylbenzene; (5) 单棕榈酸甘油酯; (6) 邻苯二甲酸-1-丁酯-2-异丁酯; (7) 邻苯二甲酸二丁酯; (8) 1-甲氧基-3-吡啶甲醛; (9) 3, 7-Dimethyl-n-octan-3 α -ol-1-yl-benzoate; (10) 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯; (11) β -谷甾醇; (12) TgSSTg; (13) 3-吡啶甲醛; (14) 咖啡酸; (15) 槲皮素; (16) auriculatumA; (17) 甘草黄苷。结论 1~5、8~9、12~13 均为首次从该植物分离得到。以上化合物的发现进一步丰富了芫菁的化学成分组成, 为综合开发和利用芫菁植物资源提供前期的实验基础。

[关键词] 芫菁; 化学成分; 分离鉴定

[中图分类号] R284.2 [文献标志码] A [文章编号] 2095-610X(2024)06-0051-06

Chemical Compositions of *Brassica rapa* L.

WANG Zhengde^{1,2)}, PING CUO Raoji³⁾, BAO Huan^{1,2)}, QIAN Chunbo^{1,2)}, XU Junju⁴⁾, HAI Meirong^{1,2)}

(1) *Agronomy and Biotechnology College of Yunnan Agricultural University, Kunming Yunnan 65020*; 2) *Innovation and Utilization of Chinese Herbal Medicine Germplasm in Southwest China National Local Joint Engineering Research Center, Kunming Yunnan 650201*; 3) *Limei Tibetan Hospital, Leiwuqi County, Changdu City Tibet 855600*; 4) *Tobacco College of Yunnan Agricultural University, Kunming Yunnan 650201, China*)

[Abstract] Objective To study the chemical constituents of *Brassica rapa* L. and find its active components. Methods The chemical constituents of *Brassica rapa* L. were extracted by methanol reflux, separated and purified by silica gel column chromatography, thin layer chromatography and Sephadex LH-20 column chromatography, and the structural spectrum was determined by spectral analysis (nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum, carbon spectrum). Results Seventeen compounds were isolated and identified as: (1) 1-(4-hydroxyphenyl)-2-propanone; (2) 4-(2-butoxyethyl) phenol; (3) 1-methoxy-3-indoleacetonitrile; (4) 2, 2'-oxybis(1, 4)-di-tert-butylbenzene; (5) Glycerol monopalmitate; (6) 1-butyl phthalate-2-isobutyl phthalate; (7) Dibutyl phthalate; (8) 1-methoxy-3-indole formaldehyde; (9) 3, 7-Dimethyl-n-octan-3 α -ol-1-yl-benzoate; (10) Di(2-ethylhexyl) phthalate; (11) β -sitosterol; (12) TgSSTg; (13) 3-Indolecarboxaldehyde; (14) Caffeic acid; (15) Quercetin; (16) auriculatum A; (17) Liquiritin. Conclusion 1~5, 8~9, 12~13 were isolated from this plant for the first time. The discovery of the above compounds further enriched the chemical composition of *Brassica rapa* L. and provided a preliminary experimental basis for the

[收稿日期] 2023-11-11

[基金项目] 校企合作横向项目-蔓菁、红景天等药用植物种质资源保护及栽培技术研究(KX132020033)

[作者简介] 王证德(1995~), 男, 广西贵港人, 在读硕士研究生, 主要从事药用植物资源化学与开发利用研究。

[通信作者] 海梅荣, E-mail: 2250029499@qq.com; 徐俊驹, E-mail: junjuxu007@126.com

comprehensive development and utilization of *Brassica rapa* L. plant resources.

[Key words] *Brassica rapa* L.; Chemical constituents; Isolation and identification

芜菁(*Brassica rapa* L.), 又称蔓菁, 藏药名为妞玛, 是十字花科(Brassicaceae)芸薹属(*Brassica*)两年生草本植物。芜菁的根、叶、种子均可入药, 藏医学经典著作《四部医典》记载, 芜菁味甘性温, 化味甘, 块根“祛风、生‘赤巴’、滋补、解毒, 治‘培根病’、‘龙病’、虚弱”, 具有清热解毒、滋补增氧功效, 治疗培根病、身体虚弱等症; 种子解毒, 具有治各种食物中毒等功效^[1]。《补缺肘后方》记载芜菁根大者, 削去上皮, 熟捣, 苦酒和如泥, 煮三沸, 急搅之, 出, 敷肿, 帛裹上, 日再三易, 可治卒毒肿起, 急痛; 《千金方》记载: 不中水芜菁叶, 烧作灰, 和猪脂敷之可治小儿头秃疮^[2]。现代药理学研究表明芜菁在抗缺氧^[3]、抗氧化^[4-5]、抗癌^[6]方面有较好的活性^[7-9], 其主要化学成分含有硫代葡萄糖苷类、黄酮类和苯丙素类等^[10]。

近年来, 对芜菁化学成分研究主要集中在乙酸乙酯部位, 对芜菁的二氯甲烷部位研究较少, 为了进一步研究芜菁的化学成分, 探索芜菁二氯甲烷中的化学成分, 促进其资源的开发和利用。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂, 型号: RE-5205); 超导核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司, 型号: Bruker AC-300P); 暗箱式紫外分析仪(上海嘉鹏科技公司, 型号: ZF-20C); 半制备高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司, 型号: 1200 Series); 反相 ODS(日本三菱公司); 柱层析硅胶(青岛海洋化工厂, 批号: 0220195); 甲醇(美国默克公司, 色谱级, 批号: I10875507017); 乙腈(美国默克公司, 色谱级, 批号: SHBN2542); 石油醚(GENERAL-REAGENT 公司, 分析纯, 批号: G842081); 丙酮(重庆川东化工集团有效公司, 分析纯, 批号 31025); 甲醇(GENERAL-REAGENT 公司, 分析纯, 批号: G75851C)。

1.2 植物来源

实验用芜菁由西藏昌都市类乌齐县雪域利美藏药材研发有限责任公司提供, 经云南农业大学海梅荣教授鉴定为十字花科植物芜菁(*Brassica rapa* L.)的干燥根茎。

1.3 提取和分离方法

取干燥过的芜菁根茎 30.0 kg 粉碎, 倒入大型回流提取罐中, 按芜菁: 甲醇=1: 3 加入甲醇进行回流提取 4 次, 合并药液。提取液真空减压浓缩得到总浸膏 9.73 kg。接着用水充分溶解甲醇提取物, 二氯甲烷萃取, 得到二氯甲烷部浸膏 647 g。取二氯甲烷部浸膏加入 300 g 硅胶(100~200 目)拌样。3.0 kg 柱色谱硅胶(100~200 目), 石油醚-丙酮(20: 1~1: 1)梯度洗脱, TLC 分析合并得到 13 个部位(Fr.1~Fr.13)。Fr.3 经硅胶柱色谱(200~300 目)用石油醚-丙酮(10: 1~1: 1)梯度洗脱, 经 ODS 柱色谱用甲醇-水(30%~100%)洗脱, 再经 HPLC(45% 甲醇水, t_R : 47.3 min)得到化合物 1。Fr.4 经硅胶柱色谱(200~300 目)用石油醚-丙酮(10: 1~1: 1)梯度洗脱, 得到 Fr.4.1 经制备 TLC, 再经 HPLC(0~30 min, 40%~100% 甲醇, t_R : 23.0 min)得到化合物 2。Fr.4.4 经 ODS 柱色谱用甲醇-水(30%~100%)洗脱, 得到 Fr.4.4.3, 再经 HPLC(53% 甲醇水, t_R : 46.7 min)得到化合物 3。Fr.4.4.6 制备 TLC(石油醚: 丙酮=7: 3)后经 HPLC(67% 乙腈水, t_R : 36.4、52.1 min)得到化合物 5、6。Fr.2 经硅胶柱色谱(200~300 目)用石油醚-丙酮(10: 1~1: 1)梯度洗脱, 得到 Fr.2.4, 再经制备 TLC(石油醚: 丙酮=8: 2)得到 Fr.2.4.1, 经 HPLC(85% 乙腈水, t_R : 31.5 min)得到化合物 4。Fr.5 经硅胶柱色谱(200~300 目)用石油醚-丙酮(10: 1~1: 1)梯度洗脱得到 Fr.5.2 经 ODS 柱色谱用甲醇-水(50%~100%)洗脱, 制备 TLC(石油醚: 丙酮=6: 4), 再经 HPLC(80% 乙腈水, t_R : 41.7 min)得到化合物 7。Fr.5.4 经制备 TLC(石油醚: 乙酸乙酯=8: 2), 再经 HPLC(80% 乙腈水, t_R : 37.7 min)得到化合物 8。Fr.5.4.1 经制备 TLC(石油醚: 丙酮=6: 1)得到 Fr.5.4.1.2。HPLC(80% 乙腈水, t_R : 46.1 min)得到化合物 9。Fr.5.4.3 经 HPLC(68% 乙腈水, t_R : 25.3 min)得到化合物 10。Fr.6 经硅胶柱色谱(200~300 目)用石油醚-丙酮(10: 1~1: 1)梯度洗脱, Fr.6.1 经 HPLC(45% 甲醇水, t_R : 31.5 min、53.0 min)得到化合物 11、12。Fr.6.4 经制备 TLC(石油醚: 丙酮=6: 1)得到 Fr.6.4.1.1, HPLC(0~30 min, 45%~100% 甲醇, t_R : 26.1 min)得到化合物 13。Fr.7 经 ODS 柱色谱用甲醇-水(30%~

100%)洗脱, 得到 Fr.7.3 经硅胶柱(200~300目)在(石油醚:丙酮=10:1~6:4)洗脱Fr.7.3.5, 再经 HPLC(80%乙腈水, t_R : 21.5 min)得到化合物 14。Fr.7.4 经 TLC(石油醚:丙酮=7:3)得到化合物 15 和化合物 16。Fr.7.7 经 ODS 柱色谱用甲醇-水(30%~100%)洗脱得到 Fr.7.7.5, 再经制备 TLC(石油醚:丙酮=8:2), 得到化合物 17。

2 结果

化合物 1: 白色粉末。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.5 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 6.88 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3, 5), 7.91 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2, 6), 9.35 (1H, br s, $-\text{OH}$); $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ : 196.9 (C=O), 160.0 (C-4), 130.9 (C-1), 130.48 (C-2, 6), 115.2 (C-3, 5), 29.7 (C-7), 26.3 ($-\text{CH}_3$)。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为 1-(4-羟基苯基)-2-丙酮^[11]。

化合物 2: 黄色液体。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 9.02 (1H, s, OH), 7.10 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 6.80 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-4), 3.46 (1H, t, $J=7.3$ Hz, H-1), 3.35 (2H, t, $J=7.3$ Hz, H-1'), 2.65 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-2), 1.44 (2H, m, H-2'), 1.28 (2H, m, H-3'), 0.84 (3H, t, $J=7.4$ Hz, H-4'); $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ : 154.7 (C-6), 130.2 (C-4), 129.5 (C-3), 115.7 (C-5), 71.3 (C-1), 69.5 (C-1'), 34.7 (C-2), 30.7 (C-2'), 19.7 (C-3'), 14.1 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为 4-(2-丁氧基乙基)苯酚^[12]。

化合物 3: 黄绿色油状物。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.61 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-7), 7.40 (1H, dt, $J=8.2$ Hz, H-4), 7.27 (1H, t, $J=7.5$ Hz, H-6), 7.21 (1H, s, H-2), 7.19 (1H, t, $J=8.0$ Hz, H-5), 4.07 (3H, s, $\text{N}-\text{OCH}_3$), 3.83 (2H, d, $J=0.9$ Hz, H-10)。 $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ : 136.2 (C-1), 126.0 (C-9), 122.9 (C-2), 120.2 (C-5), 118.2 (CN), 118.0 (C-4), 111.5 (C-7), 104.7 (C-3), 14.4 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为 1-甲氧基-3-吡啶乙腈^[13]。

化合物 4: 白色结晶。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.54 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-6, 6'), 7.39 (2H, t, $J=2.2$ Hz, H-3, 3'), 7.16 (2H, m, $J=8.6, 2.5$ Hz, H-5, 5'), 1.43 (9H, s, H-8~

10, 8'~10'), 1.30 (9H, s, H-12~14, 12'~14'); $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ : 147.8 (C-1, 1'), 146.9 (C-2'), 146.9 (C-2), 138.4 (C-4), 124.4 (C3, 3'), 138.43 (C-4'), 124.8 (C5, 5'), 118.6 (C-6), 118.6 (C-6'), 36.3 (C-7, 7'), 34.8 (C-11, 11'), 31.4 (C-8~10, 8'~10'), 30.2 (C-12~14, 12'~14')。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为 2, 2'-oxybis(1, 4)-di-tert-butylbenzene^[14]。

化合物 5: 白色粉末。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.18 (1H, dd, $J=11.6, 4.4$ Hz, H-1a), 4.12 (1H, dd, $J=11.6, 6.0$ Hz, H-3a), 3.65 (1H, dd, $J=11.4, 4.9$ Hz, H-1b), 3.57 (1H, dd, $J=11.2, 4.8$ Hz, H-3b), 3.90 (1H, m, H-2), 2.35 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-2'), 0.88 (3H, t, $J=6.9$ Hz, H-16'); $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ : 174.3 (C-1'), 70.2 (C-2), 65.1 (C-1), 63.3 (C-3), 34.1 (C-2'), 31.9 (C-3'), 30.1 (C-5'), 29.6 (C-6'), 29.6 (C-7'), 29.6 (C-8'), 29.6 (C-9'), 29.5 (C-10'), 29.4 (C-11'), 29.3 (C-12'), 29.2 (C-13'), 29.1 (C-14'), 22.6 (C-15'), 14.1 (C-16')。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为单棕榈酸甘油酯^[15]。

化合物 6: 无色油状物。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.72 (2H, m, H-3, H-6), 7.53 (2H, m, H-4, H-5), 4.09 (2H, d, $J=6.7$ Hz, H-1'), 2.03 (1H, m, H-2'), 4.30 (2H, t, $J=6.7$ Hz, H-1''), 1.76 (2H, m, H-2''), 1.48 (2H, m, H-3''), 0.99 (3H, t, $J=7.4$ Hz, H-4''); $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ : 167.7 (C=O), 167.6 (C=O), 132.3 (C-1), 132.2 (C-2), 130.9 (C-4), 130.9 (C-5), 128.8 (C-3), 128.8 (C-6), 71.7 (C-1'), 65.5 (C-1''), 30.5 (C-2''), 27.7 (C-2'), 19.1 (C-3''), 13.7 (C-4'')。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为邻苯二甲酸-1-丁酯-2-异丁酯^[16]。

化合物 7: 无色油状物。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.72 (2H, dd, $J=7.0, 3.3$ Hz, H-3, H-6), 7.53 (2H, dd, $J=5.7, 3.3$ Hz, H-4, H-5), 4.3 (4H, t, $J=6.7$ Hz, H-1'), 1.78 (2H, m), 1.59 (4H, s, $J=7.5$, H-3'), 0.96 (6H, t, $J=7.4$ Hz, H-4'); $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ : 167.7 (COO-), 132.3 (C-1, 2), 130.9 (C-4, 5), 128.8 (C-3, 6), 65.5 (C-1'), 30.5 (C-2'), 19.1 (C-3'), 13.73 (C-3')。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为邻苯二甲酸二丁酯^[17]。

化合物 8: 黄色油状物。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 9.97 (s, CHO), 8.31 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H-7), 7.89 (1H, s, H-2), 7.49 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-4), 7.39 (1H, t, $J=7.6$ Hz, H-6), 7.34 (1H, t, $J=7.5$ Hz, H-5), 4.20 (3H, s, OCH₃); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 184.1 (CHO), 132.6 (C-7), 131.7 (C-2), 124.6 (C-5), 123.5 (C-4), 122.1 (C-3a), 121.6 (C-7a), 114.0 (C-3), 108.7 (C-6), 66.8 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为 1-甲氧基-3-吡啶甲醛^[18]。

化合物 9: 黄色油状物。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.70 (2H, dd, $J=5.7, 3.3$ Hz, H-3', H-7'), 7.53 (3H, dd, $J=5.7, 3.3$ Hz, H-5', H-6'), 4.22 (2H, dd, $J=11.4, 5.9$ Hz, H-1), 1.68 (1H, d, $J=6.2$ Hz, H-3), 1.35 (1H, m, H-9), 0.92 (1H, m, $J=7.5$ Hz, H-8), 0.85 (1H, m, $J=6.8$ Hz, H-10); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 167.7 (C-1'), 132.4 (C-2'), 130.8 (C-3'), 130.2 (C-5'), 130.0 (C-7'), 128.7 (C-4'), 128 (C-6'), 68.1 (C-1), 30.5 (C-2), 67.2 (C-3), 22.9 (C-4), 23.9 (C-5), 23.7 (C-6), 38.7 (C-7), 11.1 (C-8), 29.0 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为 3, 7-Dimethyl-n-octan-3 α -ol-1-yl-benzoate^[19]。

化合物 10: 无色固体。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.72 (2H, dd, $J=5.7, 3.3$ Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, $J=5.7, 3.3$ Hz, H-4, 5), 4.31 (4H, t, $J=6.7$ Hz, H-1', 1''), 1.79 (2H, m, H-2', 2''), 1.55 (s, 13H), 1.44 (16H, m, 8 x CH₂), 0.96 (6H, m, H-b', b''), 0.90 (6H, t, $J=7.2$ Hz, H-7', 7''); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 167.7 (C=O), 132.3 (C-1, 2), 130.9 (C-3, 6), 128.8 (C-4, 5), 65.5 (C-1', 1''), 31.4 (C-2', 2''), 30.5 (C-3', 3''), 29.7 (C-4', 4''), 29.5 (C-5', 5''), 22.9 (C-6', 6''), 19.18 (C-a', a''), 14.1 (C-7', 7''), 13.73 (C-b', b'')。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯^[20]。

化合物 11: 白色针晶状。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.35 (1H, m, H-6), 5.02 (1H, dd, $J=9.0, 15.0$ Hz, H-23), 5.16 (1H, dd, $J=8.5, 15.0$ Hz, H-22), 3.52 (1H, m, H-3), 0.92 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-21), 0.85 (3H, t, $J=6.5$ Hz, H-29), 0.87, 0.82 (3H, each both, d, $J=7.5$, H-26, 27), 0.68, 1.01 (3H, d, $J=2.0$ Hz, H-18,

19); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 37.2 (C-1), 31.9 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.8 (C-7), 31.6 (C-8), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.7 (C-12), 42.2 (C-13), 56.7 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.7 (C-17), 11.8 (C-18), 19.3 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 33.9 (C-22), 26.0 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-27), 23.0 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为 β -谷甾醇^[21]。

化合物 12: 黄色油状。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 4.36 (2H, d, $J=9.4$ Hz, H-1, 1'), 3.25 (2H, dd, $J=9.0, 9.5$ Hz, H-2, 2'), 3.17 (2H, dd, 3.18 (2H, dd, $J=9.0, 9.1$ Hz, H-3, 3'), 3.08 (2H, dd, $J=9.0, 9.5$ Hz, H-4, 4'), 3.14 (2H, m, H-5, 5'), [3.62 (1H, dd, $J=12.0, 5.3$ Hz), 3.84 (2H, dd, $J=12.0, 1.8$ Hz), H-2-6, 6']; ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3OD) δ : 90.6 (C-1, 1'), 81.0 (C-5, 5'), 78.1 (C-3, 3'), 71.2 (C-2, 2'), 70.0 (C-4, 4'), 61.6 (C-6, 6)。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为 TgSSTg^[21]。

化合物 13: 黄色粉末。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 9.79 (1H, s, H-10), 8.06 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-4), 8.01 (1H, s, H-2), 7.38 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-7), 7.21 (1H, m, H-5), 7.14 (1H, td, $J=7.6, 1.2$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3OD) δ : 186.0 (C-10), 138.3 (C-2), 118.7 (C-3), 124.3 (C-5), 122.2 (C-6), 120.9 (C-4), 111.7 (C-7), 137.5 (C-8), 123.6 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为 3-吡啶甲醛^[22]。

化合物 14: 白色粉末。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.55 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7), 7.06 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, $J=8.2, 2.1$ Hz, H-3), 6.80 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5), 6.24 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-8); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 173.6 (C-9), 152.0 (C-7), 149.6 (C-3), 149.3 (C-4), 127.9 (C-1), 125.4 (C-6), 18.0 (C-5), 117.6 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为咖啡酸^[23]。

化合物 15: 黄色粉末。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.17 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-8), 7.82 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-2), 6.87 (1H, d, $J=6.8$ Hz, H-5), 7.69 (1H, dd, $J=1.7, 6.8$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3OD) δ : 146.9 (C-2), 136.7 (C-3), 176.5

(C-4), 157.7 (C-5), 99.1 (C-6), 164.9 (C-7), 94.4 (C-8), 162.3 (C-9), 104.1 (C-10), 121.4 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.8 (C-3'), 148.3 (C-4'), 116.2 (C-5'), 123.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致, 故鉴定为槲皮素^[24]。

化合物 16: 淡黄色油状物。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.67 (2H, m, H-2, 6), 7.72 (2H, m, H-3, 5), 4.22 (2H, t, *J*=6.6 Hz, H-1'), 1.64 (2H, m, H-2'), 1.28 (2H, m, H-3'), 1.37 (2H, m, H-4'), 0.86 (3H, d, *J*=7.2 Hz, H-5'), 4.14 (2H, m, H-1''), 1.64 (1H, m, H-2''), 1.26 (2H, m, H-3''), 1.34 (2H, m, H-4''), 1.29 (2H, m, H-5''), 0.91 (3H, t, *J*=7.2 Hz, H-6''), 0.88 (3H, t, *J*=7.2 Hz, H-7''); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 131.6 (C-1), 131.5 (C-2), 128.5 (C-3, 5), 131.5 (C-4), 131.4 (C-6), 166.9 (C-7), 166.4 (C-8), 67.3 (C-1'), 29.6 (C-2'), 23.1 (C-3'), 18.2 (C-4'), 13.8 (C-5'), 64.9 (C-1''), 38.0 (C-2''), 29.7 (C-3''), 28.2 (C-4''), 22.3 (C-5''), 13.2 (C-6''), 10.5 (C-7'')。以上数据与文献报道基本一致, 故确定化合物 auriculatumA^[25]。

化合物 17: 白色固体。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 7.71 (1H, d, *J*= 8.7 Hz, H-5), 7.41 (2H, d, *J*= 8.7 Hz, H-2', 6'), 7.15 (2H, d, *J*= 8.6 Hz, H-3', 5), 6.53 (1H, dd, *J*= 8.7、2.3 Hz, H-6), 6.34 (1H, d, *J*= 2.2 Hz, H-8), 5.45 (1H, dd, *J*= 12.9, 2.9 Hz, H-2), 4.95 (1H, d, *J*= 1.59 Hz, H-1''), 3.90 (1H, dd, *J*=12.1, 2.1 Hz, H-6"a), 3.70 (1H, dd, *J*= 12.1, 5.6 Hz, H-6"b), 3.04 (1H, dd, *J*= 16.9, 12.9 Hz, H-3a), 2.73 (1H, dd, *J*= 16.9, 3.0 Hz, H-3b); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 193.1 (C-4), 166.8 (C-7), 165.3 (C-8a), 159.2 (C-4'), 134.4 (C-1'), 129.8 (C-5), 128.7 (C-2', 6), 117.7 (C-3', 5'), 114.9 (C-4a), 111.8 (C-6), 103.8 (C-8), 80.6 (C-2), 44.9 (C-3); glucose: 102.1 (C-1''), 74.8 (C-2''), 78.1 (C-3''), 71.3 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.4 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致, 故确定化合物甘草黄苷^[26]。

3 讨论

本试验通过硅胶柱层析、薄层层析和半制备 HPLC 等方法对芫菁甲醇提取物的二氯甲烷部分

的化学成分进行研究, 从芫菁中分离鉴定了 17 个化合物, 包括 3 个苯丙素类衍生物: (1) 1-(4-羟基苯基)-2-丙酮、(2) 4-(2-丁氧基乙基)苯酚、(15) 咖啡酸; 3 个吡啶类生物碱化合物: (3) 1-甲氧基-3-吡啶乙腈、(8) 1-甲氧基-3-吡啶甲醛、(13) 3-吡啶甲醛; 3 个邻苯二甲酸衍生物: (6) 邻苯二甲酸-1-丁酯-2-异丁酯、(7) 邻苯二甲酸二丁酯、(10) 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯; 硫苷类化合物: (12) TgSSTg; 2 个黄酮类化合物: (15) 槲皮素、(17) 甘草黄苷。5 个其他类化合物: (4) 2, 2-bis(1, 4)-di-tert-butylbenzene、(5) 单棕榈酸甘油酯、(9) 3, 7-Dimethyl-n-octan-3 α -ol-1-yl-benzoate、(11) β -谷甾醇、(16) auriculatumA。其中 1~5、8~9、12~13 均为首次从该植物分离得到, 进一步阐明了芫菁的化学成分组成, 为芫菁药材后续研究提供物质及理论基础因此, 对芫菁化学成分进行全面深入地研究, 力争发掘出更多的活性成分, 对于药用价值的发现及新药开发具有重大意义。

[参考文献]

- [1] 郎婷婷. 基于 HIF-1 α 信号通路和代谢组学研究藏药蔓菁多糖抗高原低氧的作用机制 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2019.
- [2] 卫生部药典委员会. 《中华人民共和国卫生部药品标准》藏药(第一册)[M]. 北京: 卫生部药典委员会, 1995: 63-65.
- [3] Zhu H Y H H, Li J, Hu B, et al. Bioactive compound from the Tibetan turnip (*Brassica rapa* L.) elicited anti-hypoxia effects in OGD/R-injured HT22 cells by activating the PI3K/AKT pathway[J]. Food & Function, 2021, 12(7): 2901-2913.
- [4] 李亚童, 阿依夏古丽·巴卡斯, 李改茹, 等. 新疆芫菁酸性多糖分离纯化、抗氧化活性研究及红外表征 [J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(4): 1050-1057.
- [5] 张丽静, 付勋, 张文会, 等. 复合酶辅助超声提取西藏芫菁总黄酮工艺优化及抗氧化活性分析 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(6): 174-180.
- [6] Reziyamu W, Jie B, Zhan L, et al. Biological activity of *Brassica rapa* L. polysaccharides on RAW264.7 macrophages and on tumor cells[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2019, 28(7): 115330.
- [7] 楚秉泉. 西藏芫菁的抗缺氧功能成分分离及其作用机

- 制研究 [D]. 杭州市: 浙江大学, 2017.
- [8] 杨保求, 马飞军, 蒲云峰. 新疆芜菁皂苷的体内抗氧化活性研究 [J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(16): 6–10.
- [9] Hanyi H, Hongkang Z, Chang L, et al. Bioactive compound from the Tibetan turnip (*Brassica rapa* L.) elicited anti-hypoxia effects in OGD/R-injured HT22 cells by activating the PI3K/AKT pathway [J]. *Food & Function*, 2021, 7(12): 2901–2913.
- [10] 王证德, 平措绕吉, 刘莹, 等. 芜菁的化学成分和生物活性研究进展 [J]. *中南药学*, 2023, 21(9): 2391–2399.
- [11] Xiao-Peng L I, Na G, Nan X U, et al. Isolation and identification of chemical constituents from *Cynanchum auriculatum* [J]. *Journal of Shenyang Pharmaceutical University*, 2015, 32(5): 347–352.
- [12] Zhou D Y, Sun Y X, Shahidi F. Preparation and antioxidant activity of tyrosol and hydroxytyrosol esters [J]. *Journal of Functional Foods*, 2017, 37(10): 66–73.
- [13] 陈烨, 范春林, 王英, 等. 板蓝根的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2018, 43(10): 2091–2096.
- [14] 黄乐怡, 孙煜铮, 陈倩倩, 等. 白花败酱的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2021, 52(23): 7088–7095.
- [15] 王思玉, 向俊, 汪玉梅, 等. 海藻羊栖菜全草化学成分研究 [J]. *中草药*, 2019, 50(23): 5670–5676.
- [16] 戴莉香, 周小江, 李雪松, 等. 乌梢蛇的化学成分研究 [J]. *西北药学杂志*, 2011, 26(3): 162–163.
- [17] Li J T, Yin B L, Liu Y, et al. Mono-aromatic constituents of *dendrobium longicornu* [J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2009, 45(2): 234–236.
- [18] Ma W, Qin L. Chemical constituents of *arabidopsis thaliana* [J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2014, 50(4): 776–777.
- [19] Chung I M, Ali M, Hahn S J, et al. Chemical constituents from the hulls of *oryza sativa* with cytotoxic activity [J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2005, 41(2): 182–189.
- [20] 徐凡, 吴中含, 易侨祺, 等. 老鸦糊乙酸酯部位化学成分及其抗炎活性 [J]. *中成药*, 2021, 43(10): 2718–2723.
- [21] 史文中, 黄培建, 阮静雅, 等. 传统沙生蒙药沙芥的化学成分研究 [J]. *天津中医药大学学报*, 2019, 38(1): 74–77.
- [22] 王超, 钟鸣, 张宝璟, 等. 壮药排钱草根的抗肝纤维化成分研究 [J]. *中药材*, 2014, 37(3): 424–427.
- [23] 邱潍, 陈新, 章慧. 咸虾花的化学成分研究 [J]. *安徽农业科学*, 2018, 46(4): 181–183.
- [24] 郭娜, 陈宣钦, 赵勤实. 岷江金丝桃中一个新的间苯三酚类化合物 [J]. *云南植物研究*, 2008, 45(4): 515–518.
- [25] 孟威同, 孟晓, 牛丽婷, 等. 铁皮石斛茎中 1 个新的联苜衍生物 [J]. *中国中药杂志*, 2023, 48(3): 700–706.
- [26] 冷晶, 朱云祥, 陈璐琳, 等. 甘草中 2 个新三萜皂苷 [J]. *中草药*, 2015, 46(11): 1576–1582.