

北鹤虱的化学成分研究

刘翠周, 许 婧, 桂丽萍, 郭远强*

南开大学, 天津 300071

摘 要 目的: 研究北鹤虱(天名精的果实)的化学成分。方法: 通过各种色谱手段(silica gel、ODS、HPLC)对北鹤虱甲醇提取物的二氯甲烷层进行分离纯化, 通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等波谱技术确定化合物的结构。结果: 分离并鉴定了 5 个倍半萜类化合物, 分别为特勒内酯(1)、3-epiisotelekin(2)、11 β ,13-dihydro-1-epi-inuviscolide(3)、天名精内酯酮(4)、天名精内酯醇(5)。结论: 化合物 2、3 为首次从天名精属植物分离得到。

关键词 天名精; 北鹤虱; 化学成分; 倍半萜类化合物

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-6376(2010)03-0220-02

Studies on chemical constituents of *Carpesii Fructus*

LIU Cui-zhou, XU Jing, GUI Lip-ing, GUO Yuan-qiang*

Nankai University, Tianjin 300071, China

Abstract Objective: To investigate the chemical constituents from *Carpesii Fructus* (the dry fruits of *Carpesium abrotanoides*). **Methods:** The compounds were isolated by chromatography (silica gel, ODS, and HPLC) and identified on the basis of physico-chemical constants and spectral analysis ($^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$). **Results:** Five sesquiterpenoids were isolated and their structures were identified as telekin (1), 3-epi-isotelekin (2), 11 β , 13-dihydro-1-epi-inuviscolide (3), carabrone (4), and carabrol (5). **Conclusion:** Compounds 2 and 3 are isolated from the plants of *Carpesium* L. for the first time.

Key words *Carpesium abrotanoides* L; *Carpesii Fructus*; sesquiterpenoids

北鹤虱为菊科植物天名精 *Carpesium abrotanoides* L. 的干燥成熟果实, 具有杀虫消积的作用。其药性苦、辛、平, 归脾、胃、大肠经, 主治蛔虫病、绦虫病、蛲虫病、钩虫病、小儿疳积^[1]。文献报道天名精全草中主要含有天名精内酯酮, 鹤虱内酯, 大叶土木香内酯, 依瓦菊素, 天名精内酯醇, 腋生依瓦菊素, 11(13)-去氢腋生依瓦菊素, 特勒内酯, 异腋生依瓦菊素及 11(13)-二氢特勒内酯等成分^[1]。但国内外对其干燥果实北鹤虱的化学成分研究较少, 文献报道其中主要成分为: 鹤虱内酯, 天名精内酯酮及各种脂肪酸^[2]。为进一步阐释北鹤虱的化学物质基础, 本课题组对北鹤虱进行了化学成分研究, 从其甲醇提取物的二氯甲烷萃取部分中分离得到了 5 个倍半萜类化合物, 通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等波谱技术确定化合物的结构, 分别鉴定为特勒内酯(1)、3-epiisotelekin(2)、11 β ,13-dihydro-1-epi-inuviscolide(3)、天名精内酯酮(4)、天名精内酯醇(5)。其中

化合物 2 和 3 为首次从天名精属分离得到。

1 仪器与材料

核磁共振光谱用 Bruker AV-400 核磁共振仪测定(TMS 内标); 熔点用 X-4 显微熔点测定仪测定; ESI-MS 用 Agilent-LC-MSD-Trap-SL 质谱仪测定; HPLC 为北京创新通恒科技有限公司生产; 液相色谱柱为日本 YMC 公司生产的 YMC-pack

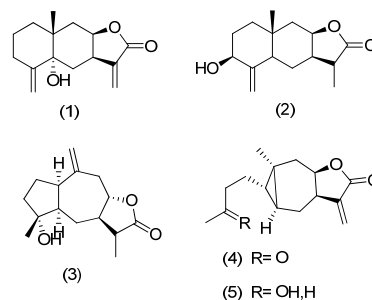


图 1 化合物 1~5 的结构式

Fig.1 Structures of compounds 1~5

收稿日期: 2010-02-19

作者简介: 刘翠周, 在读硕士研究生;

* 通讯作者 郭远强, 南开大学副教授, 主要从事天然药物化学研究。Tel: (022-) 23502595, E-mail: victgyq@nankai.edu.cn

J'Sphere ODS M80 (20 mm × 250 mm) 色谱柱; 薄层色谱硅胶及柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产; 所用试剂均为分析纯。

北鹤虱药材于2008年1月购于河北安国美威中药材有限公司, 经南开大学药学院郭远强副教授鉴定为植物天名精 *Carpesium abrotanoides* L. 的干燥果实。标本(No.20080105)存放于南开大学药学院天然药物化学实验室。

2 提取与分离

干燥的北鹤虱药材 8.0 kg, 以 95% 甲醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 提取液合并减压浓缩至无醇味, 得浸膏 388.0 g。将浸膏分散于 400 mL 水中, 依次用石油醚、二氯甲烷萃取。其中二氯甲烷萃取物 (173.0 g) 进行硅胶柱色谱, 以 CH₂Cl₂-MeOH 梯度洗脱 (100:0, 100:100) 得到 8 个部分 (Fr.A~Fr.H), Fr.A 经 HPLC 以甲醇-水为流动相洗脱得到化合物 1 (73.2 mg), 化合物 4 (88.4 mg); Fr.B 经 HPLC 以甲醇-水为流动相洗脱得到化合物 2 (52.6 mg), 化合物 3 (110.6 mg); Fr.D 经 HPLC 以甲醇-水为流动相洗脱得到化合物 5 (73.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色针状结晶 (二氯甲烷)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.91 (3H, s, H-14), 3.33 (1H, m, H-7), 4.53 (1H, brs, H-8), 4.64 (1H, s, H-15), 4.81 (1H, s, H-15), 5.56 (1H, s, H-13), 6.09 (1H, s, H-13)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 170.9 (C-12), 150.2 (C-4), 142.1 (C-11), 120.3 (C-13), 108.7 (C-15), 77.12 (C-8), 74.0 (C-5), 37.5 (C-7), 36.4 (C-10), 35.5 (C-1), 35.3 (C-2), 33.6 (C-3), 31.7 (C-9), 21.7 (C-14), 21.6 (C-6)。以上数据与文献中报道的特勒内酯一致^[3], 鉴定该化合物为特勒内酯。

化合物 2: 无色针状结晶 (二氯甲烷)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.74 (3H, s, H-14), 1.17 (3H, d, J=7.2 Hz, H-13), 2.78 (1H, m, H-12), 4.28 (1H, s, H-3), 4.45 (1H, s, H-8), 4.58 (1H, s, H-15), 4.95 (1H, s, H-15)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 179.5 (C-12), 150.5 (C-4), 109.5 (C-15), 77.9 (C-8), 73.1 (C-3), 41.7 (C-11), 41.1 (C-9), 40.4 (C-5), 40.2 (C-7), 35.8 (C-2), 34.6 (C-10), 29.0 (C-1), 20.8 (C-6), 17.0 (C-14), 9.2 (C-13)。以上数据与文献中报道的 3-epiisotelekin 一致^[4], 鉴定该化合物为 3-epiisotelekin。

化合物 3: 无色油状 (二氯甲烷)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 1.16 (3H, s, H-15), 1.21 (3H,

d, J=7.0 Hz, H-13), 2.28 (1H, m, H-11), 4.23 (1H, m, H-8), 4.91 (1H, s, H-14), 5.01 (1H, s, H-14)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 178.6 (C-12), 146.7 (C-10), 111.3 (C-14), 82.1 (C-8), 80.4 (C-4), 58.2 (C-5), 50.2 (C-7), 47.5 (C-1), 42.2 (C-11), 41.0 (C-3), 40.8 (C-9), 31.0 (C-6), 26.5 (C-2), 23.9 (C-15), 13.0 (C-13)。以上数据与文献中报道的 11β, 13-dihydro-1-*epi*-inuviscolide 一致^[5], 鉴定该化合物为 11β, 13-dihydro-1-*epi*-inuviscolide。

化合物 4: 棱状结晶 (二氯甲烷)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.98 (3H, s, H-14), 2.05 (3H, s, H-15), 4.66 (1H, m, H-8), 5.46 (1H, s, H-13), 6.09 (1H, s, H-13)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 208.6 (C-4), 170.3 (C-12), 139.0 (C-11), 122.3 (C-13), 75.5 (C-8), 43.4 (C-3), 37.5 (C-7), 37.2 (C-9), 34.0 (C-1), 30.6 (C-6), 29.9 (C-5), 23.2 (C-2), 22.7 (C-15), 17.1 (C-10), 18.1 (C-14)。以上数据与文献中报道的天名精内酯酮一致^[6], 鉴定该化合物为天名精内酯酮。

化合物 5: 无色油状 (二氯甲烷)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.92 (3H, s, H-14), 1.02 (3H, s, H-15), 4.64 (1H, m, H-8), 5.41 (1H, s, H-13), 6.04 (1H, s, H-13)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 170.6 (C-12), 139.0 (C-11), 122.5 (C-13), 75.8 (C-8), 67.3 (C-4), 39.0 (C-3), 37.6 (C-7), 37.3 (C-9), 34.8 (C-1), 30.7 (C-6), 25.2 (C-2), 23.3 (C-15), 22.7 (C-5), 18.1 (C-14), 16.9 (C-10)。以上数据与文献中报道的天名精内酯醇一致^[7], 鉴定该化合物为天名精内酯醇。

参考文献:

- [1] 南京中医药大学. 中药大辞典 (第二版) (上册) [M]. 上海科学技术出版社. 2006: 441.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典 (第二版) (下册) [M]. 上海科学技术出版社. 2006: 3712.
- [3] Appendino G, Gariboldi P, Nano G M. Isomeric hydro-peroxyeudesmanolides from *Artemisia umbelliformis* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22: 2767-2772.
- [4] Werner H, Narendra K. Sesquiterpene lactones of *Baltimora recta* [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18: 1743-1745.
- [5] Rustaiyan A, Jakupovic J, Chau-Thi T V, et al. Further sesquiterpene lactones from the genus *Dittrichia* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26: 2603-2606.
- [6] Maruyama M, Omura S. Carpesiolin from *Carpesium abrotanoides* [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16: 782.
- [7] Maruyama M, Karube A, Sato K. Sesquiterpene lactone from *Carpesium abrotanoides* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22: 2773-2774.