

山白菊化学成分的研究

兰州医学院药理学系(730000)
兰州大学化学系

潘 宣
程东亮 何 兰

山白菊 *Aster ageratoides* Turcz. 为菊科紫菀属植物, 分布于全国各地, 具有镇咳、去痰、平喘等作用。在我国南方地区用作治疗风热感冒, 无名肿痛; 在我国北方地区则用作中药马兰或紫菀的代用品^[1]。我们对山白菊全草粗粉, 用乙醇提取后, 再分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯萃取。从石油醚部分分得 I、II 2 个结晶, 从乙酸乙酯部分分得 III ~ V 3 个结晶。经理化常数和光谱数据分析, 以及用标准品对照, 分别确定为表木栓醇(I), 紫菀酮(II)、16 β , 17-双羟基-(-)-贝壳杉-19-羧酸(III)、16 β -羟基-17-乙酰氧基-(-)-贝壳杉-19-羧酸- β -D-吡喃葡萄糖酯(IV)和 16 β , 17-双羟基-贝壳杉-19-羧酸- β -D-吡喃葡萄糖酯(V)。其中 I 对艾氏腹水癌有抗癌作用和消炎作用^[2]。化合物 III ~ V 的化学结构式见图。

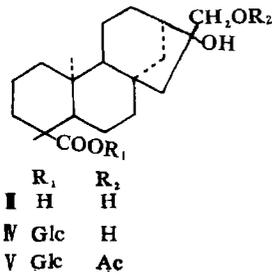


图 化合物 III ~ V 的化学结构式

1 提取和分离

阴干山白菊药材 10kg 粉碎后, 用乙醇回流提取 3 次, 得浸膏 1000g。用乙醇溶解后加水稀释成乙醇-水(1:1)的混合液, 冷却过滤除叶绿素, 浓缩至无醇味时, 再依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯萃取。石油醚浸膏 20g, 用甲醇热溶解, 冷却, 过滤除蜡, 浓缩后得浸膏 13g, 湿法上硅胶柱, 用石油醚-丙酮梯度洗脱, 所得混合物分别上小柱多次层析, 纯化, 分得 I 30mg, II 26mg。乙酸乙酯浸膏 50g, 用甲醇溶解, 多次反复上葡聚糖凝胶 LH-20 柱, 甲醇洗脱, 粗分为黄酮和非黄酮两大部分。非黄酮部分 32g, 湿法上硅胶柱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 经反复柱层析, 纯化分离得到 III 23mg, IV 37mg 和 V 860mg。

2 鉴定

晶 I: 无色片晶, mp292~294 C, L-B 反应阳性, IR, EI-MS 数据与文献^[3]报道的表木栓酮完全一致, 鉴定为表木栓醇。

晶 II: 无色棒晶, mp160~161 C, L-B 反应阳性, IR, EI-ML 数据与文献^[4]报道的紫菀酮一致, 与标准品紫菀酮 TLC 重合, 鉴定为紫菀酮。

晶 III: 无色针晶, mp296-297 C, IR ν_{max} cm⁻¹: 3400~2500, 1700(宽, -COOH)。EI-MSm/z: 337(M+1)⁺, 305(M-CH₂OH)⁺, 287, 259, 241, 177, 107。¹HNMR(C₅D₅N, 400MHz) δ ppm: 1.20(3H, s, -CH₃), 1.33(3H, s, -CH₃), 3.76 和 3.86(各 1H, ABq,

表 ¹³C MNR 数据(氘代吡啶, TMS 内标)

C 位	III	IV	V
1	41.8	42.3	42.3
2	19.0	19.3	19.3
3	38.0	38.2	38.3
4	43.7	43.9	43.9
5	56.8	56.4	56.3
6	21.5	21.9	21.9
7	40.6	40.7	40.7
8	43.4	44.2	44.2
9	56.0	57.3	57.2
10	39.4	39.8	39.8
11	18.9	19.4	19.2
12	26.5	27.2	26.9
13	40.5	41.4	41.9
14	37.9	38.2	38.1
15	52.3	53.0	53.0
16	79.8	79.8	79.8
17	69.7	70.3	71.7
18	28.6	28.5	28.4
19	180.0	176.8	176.8
20	15.1	15.6	15.6
-COCH ₃		171.4	
19-Glc		20.0	
1		95.5	95.5
2		73.8	73.9
3		79.0	79.0
4		70.8	70.8
5		78.9	78.9
6		61.5	61.8

$J=11.7\text{Hz}$)。 ^{13}C NMR 数据见表。以上数据与文献^[4,5]报道的 16 β ,17-双羟基-贝壳杉-19-羧酸完全一致。

晶 IV: 无色针晶, mp138~140°C, Molish 反应阳性。IR $_{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3404 (-OH), 2388, 1727 (-COO-), 1652 (-COO-), 1449, 1376, 1076 (-C-O-)。FAB-MS (m/z): 563.4 [M+Na]⁺, 547.6 (M+Li), 分子量 540。元素分析: C 62.32, H 8.06, C₂₈H₄₄O₈。 ^1H NMR (C₅D₅N, 400MHz) δppm : 1.30(6H, s, 2 \times CH₃), 1.93(3H, s, CH₃), 6.25(1H, d, $J=8\text{Hz}$, 糖端基质子), 4.2~4.32(8H, 多重峰, 糖上氧原子的谐位氢及 C₁₇-H)。 ^{13}C NMR 数据见表。晶 IV 水解后 PC 检出葡萄糖。以上数据与文献^[6]报道的 16 β -羟基-17-乙酰氧基-(一)-贝壳杉-19-羧酸- β -D-吡喃葡萄糖酯完全一致。

晶 V: 无色针晶, mp166~167°C, Molish 反应阳性。IR $_{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3358 (-OH), 2982, 2867, 1720 (-COO), 1465, 1450。FAB-MS m/z : 521.6 (M+Na)⁺,

505.6 (M+Li)⁺, 分子量 498。元素分析: C 62.60, H 8.41, 分子式 C₂₆H₄₂O₉。 ^1H NMR (C₅D₅N, 400MHz) δppm : 1.30(6H, s, 2 \times CH₃), 6.25(1H, d, $J=8\text{Hz}$, 糖的端基质子), 3.70~3.85(8H, 多重峰, 糖上氧原子谐位质子及 C₁₇-H)。 ^{13}C NMR 见表。V 的酸水解 PC 检出葡萄糖。以上数据与文献^[6]报道的 16 β ,17-双羟基-(一)-贝壳杉-19-羧酸- β -D-吡喃葡萄糖酯完全一致。

参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海科技出版社, 1985. 177
- 2 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986. 468, 469
- 3 胡昌奇, 等. 中草药, 1983, 4(11): 486
- 4 Werner H, et al. Phytochemistry, 1984, 23(7): 1453
- 5 Joseph T E, et al. J Nat Prod, 1987, 50(5): 979
- 6 Cheng D L, et al. Phytochemistry, 1993, 33(5): 1181

(1994-01-17 收稿)

东北铁线莲茎叶化学成分的研究

吉林省中医中药研究院中药研究所(长春 130021)

李淑子 杨立宏 齐志斌*

杨美林 李大达 白云鹏

徐国经

东北铁线莲 *Clematis manshurica* Rupr. 是毛茛科铁线莲属多年生蔓生草本植物^[1], 是威灵仙的基源植物之一, 具有祛风湿, 通经络, 散瘀积等功效。用于治疗风寒湿痹, 关节不利, 四肢麻木, 扁桃体炎, 黄疸性肝炎, 胆石症、丝虫病等^[2]。长期以来, 多以根入药, 由于大量挖根, 严重地破坏了资源, 而且废其地上部分也是一种浪费。为了扩大威灵仙的药用资源, 我们对东北铁线莲的茎叶与根进行了化学和药理的比较研究。结果表明, 茎叶和根具有相似的化学成分, 且其茎叶的抗炎、镇痛效果优于根。本文首次报道从其茎叶的石油醚萃取液中分得 2 种三萜类化合物。

1 提取和分离

东北铁线莲茎叶 56kg, 以 75% 乙醇回流提取, 减压回收乙醇, 再用正丁醇萃取, 回收正丁醇得流浸膏 1590g。加入等体积的水溶解, 再用石油醚萃取, 回收石油醚得浸膏 1044g, 进行硅胶柱层析。用石油醚-乙酸乙酯为流动相梯度洗脱, 再经重结晶得化合物 I~II。

2 鉴定

化合物 I: 无色针晶, mp 239~240°C, IR $_{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2960, 1730, 1460, 1380, 1360, 1250, 1040, 800。 ^1H NMR (CDCl₃) δppm : 0.83(3H, s, C₂₈-CH₃), 0.86(3H, s, C₂₄-CH₃), 0.869(6H, s, C₂₉-CH₃, C₃₀-

* 延边医学院药学系 92 届毕业生