

## 乳苣全草石油醚部位化学成分的研究

钱春香, 孙丽娜, 薛璇玑, 郭增军, 张新新, 张 卉\*

西安交通大学 医学部药学院, 陕西 西安 710061

**摘要:** 目的 研究乳苣 *Mulgedium tataricum* 全草石油醚部位的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、重结晶、制备薄层色谱和制备液相色谱等技术进行分离纯化, 并经 NMR 等现代波谱技术进行化合物的结构鉴定。结果 从乳苣全草 60%乙醇提取物的石油醚萃取部位分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为蒲公英甾醇 (1)、伪蒲公英甾醇 (2)、羽扇豆醇 (3)、齐墩果-18-烯-3 $\beta$ -醇 (4)、 $\beta$ -谷甾醇 (5)、齐墩果-18-烯-3-酮 (6)、3 $\beta$ -羟基-蒲公英-20(30)-烯-28-酸 (7)、豆甾醇 (8)、羽扇豆酮 (9)。结论 化合物 3、4、6、7 和 9 为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 乳苣; 蒲公英甾醇; 羽扇豆醇; 齐墩果-18-烯-3 $\beta$ -醇; 3 $\beta$ -羟基-蒲公英-20(30)-烯-28-酸; 羽扇豆酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)07-1302-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.07.007

## Chemical constituents of petroleum ether soluble part from whole herbs of *Mulgedium tataricum*

QIAN Chun-xiang, SUN Li-na, XUE Xuan-ji, GUO Zeng-jun, ZHANG Xin-xin, ZHANG Hui

School of Pharmacy, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710061, China

**Abstract: Objective** To isolate and identify the chemical constituents of petroleum ether soluble part of 60% aq. ethanol extracts from the whole herb of *Mulgedium tataricum*. **Methods** Separation and purification were performed on silica gel column chromatography and recrystallization, PTLC, PHPLC, and related techniques. Their chemical structures were elucidated through spectroscopic analyses (NMR). **Results** Nine compounds were isolated and identified as taraxasterol (1), pseudotaraxasterol (2), lupeol (3), olean-18-en-3 $\beta$ -ol (4),  $\beta$ -sitosterol (5), olean-18-en-3-one (6), 3 $\beta$ -hydroxy-taraxaster-20(30)-ene-28-oic acid (7), stigmasterol (8), and lupenone (9), respectively. **Conclusion** Compounds 3, 4, 6, 7, and 9 are separated from this plant for the first time.

**Key words:** *Mulgedium tataricum* (L.) DC.; taraxasterol; lupeol; olean-18-en-3 $\beta$ -ol; 3 $\beta$ -hydroxy-taraxaster-20(30)-ene-28-oic acid; lupenone

乳苣 *Mulgedium tataricum* (L.) DC. 为菊科 (Compositae) 乳苣属 *Mulgedium* Cass. 多年生草本植物, 又名蒙山苣荬、紫花山苣荬、苦菜等, 分布在俄罗斯、欧洲、印度、伊朗、阿富汗及我国东北、华北及西北等地。全草可药用, 用于肠痈、痈肿、丹毒、目赤、赤白带等。民间也作为野菜采食, 有抗菌、消炎、止痛等功效。研究表明, 乳苣植物中的化学成分主要是倍半萜和三萜类化合物, 目前鲜

有关于该植物生物活性方面的研究报道。为了寻找更多结构新颖的生物活性成分, 本实验对乳苣的化学成分进行了研究, 从其全草 60%乙醇提取物的石油醚萃取部位中分离鉴定了 9 个化合物, 包括 7 个三萜类化合物: 蒲公英甾醇 (taraxasterol, 1)、伪蒲公英甾醇 (pseudotaraxasterol, 2)、羽扇豆醇 (lupeol, 3)、齐墩果-18-烯-3 $\beta$ -醇 (olean-18-en-3 $\beta$ -ol, 4)、齐墩果-18-烯-3-酮 (olean-18-en-3-one, 6)、3 $\beta$ -

收稿日期: 2016-10-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81603267); 陕西省自然科学基金资助项目 (2015JQ2048); 西安交通大学新教师科研支持计划 (1191320023); 中国博士后科学基金面上资助 (2016M590958)

作者简介: 钱春香 (1987—), 女, 河南漯河人, 在读硕士研究生, 主要从事天然药物研究工作。Tel: 15639586203 E-mail: 18729569452@163.com

\*通信作者 张 卉 (1979—), 女, 陕西西安人, 讲师, 天然药物化学博士学位, 主要从事中药及天然药物资源及活性成分研究工作。

Tel: (029)82655137 E-mail: zhanghuilinda@mail.xjtu.edu.cn

羟基-蒲公英-20(30)-烯-28-酸 [3 $\beta$ -hydroxy-taraxaster-20(30)-ene-28-oic acid, 7]、羽扇豆酮 (lupenone, 9); 2个甾体类化合物:  $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, 5)、豆甾醇 (stigmasterol, 8)。化合物 3、4、6、7 和 9 为首次从该属植物中分离得到。

### 1 材料与仪器

Bruker Am-500 型核磁共振仪 (美国布鲁克公司); Mellter AE240 电子天平 (Mellter-Toledo Group)。薄层色谱硅胶 G、GF<sub>254</sub>、H (化学纯, 青岛海洋化工有限公司); 柱色谱硅胶 (100~200 目、200~300 目、300~400 目, 化学纯, 青岛海洋化工有限公司); 5%硫酸乙醇、乙醇、甲醇、石油醚 (60~90 °C)、丙酮、醋酸乙酯、三氯甲烷、正丁醇等试剂均为分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司。提取用乙醇为 95%工业乙醇。

乳苣植物于 2011 年 5 月采于陕北榆林地区, 植物标本由西安交通大学医学部药学院郭增军教授鉴定为菊科乳苣属植物乳苣 *Mulgedium tataricum* (L.) DC. 的全草。

### 2 提取与分离

乳苣全草 10 kg, 粉碎后用 60%乙醇水在室温下冷浸提取 3 次, 每次提取时间为 3 d, 回收溶剂, 得乙醇提取浸膏 (1 453 g)。将总浸膏悬浮在水中, 依次用石油醚 (60~90 °C)、三氯甲烷、正丁醇萃取, 得到石油醚部分 (58 g)、三氯甲烷部分 (36 g)、正丁醇部分 (123 g) 和水液部分。

石油醚部分 58 g 经常压硅胶柱色谱, 采用石油醚-醋酸乙酯 (100:0→2:1) 梯度洗脱, 等量收集洗脱液。以 TLC 检测洗脱液, 硫酸乙醇试剂显色, 合并得 A1~A19 部分。将 3 个部分 A8~A10 (14.3 g) 合并, 通过常压硅胶柱色谱, 经过薄层色谱分析合并, 最终得到 18 个部分, 将其中的 Fr. 5~7 合并和 Fr. 10~12 合并继续分离, 经硅胶柱色谱和制备 TLC 得到化合物 1 (56 mg)、2 (20 mg)、3 (15.5 mg)、4 (6.3 mg)、5 (3.7 mg); 将 A4~A6 3 个部分 (2.429 5 g) 采用硅胶柱色谱进一步分离, 得到 13 个部分, 将其中的 Fr. 4~6 合并继续细分, 结合硅胶柱色谱和制备 TLC 最终分离得到化合物 6 (3.4 mg) 和 7 (6.1 mg)。合并 A13~A14, 通过常压硅胶柱色谱, 经过薄层色谱点样分析合并, 得到 11 个部分, 将其中的 Fr. 5~6 合并, 经硅胶柱色谱和制备 TLC 及重结晶技术最终得到化合物 8 (36.2 mg) 和 9 (13.2mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1: 白色无定形粉末 (三氯甲烷); Libermann-Burchard 反应呈阳性, 颜色由红色→紫色→蓝色变化, 提示为三萜类化合物。EI-MS  $m/z$ : 426 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.61 (2H, m, H-30), 3.20 (1H, dd,  $J$  = 11.4, 5.0 Hz, H-3), 2.45 (1H, m, H-21a), 2.20 (1H, m, H-21b), 2.09 (1H, m, H-19), 1.02 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-23), 0.93 (3H, s, H-27), 0.86 (3H, s, H-28), 0.85 (3H, s, H-25), 0.77 (3H, s, H-24); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.8 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.4 (C-5), 18.3 (C-6), 34.1 (C-7), 40.9 (C-8), 50.5 (C-9), 37.1 (C-10), 21.5 (C-11), 26.2 (C-12), 39.2 (C-13), 42.0 (C-14), 26.7 (C-15), 38.3 (C-16), 34.5 (C-17), 48.7 (C-18), 39.4 (C-19), 154.7 (C-20), 25.6 (C-21), 38.9 (C-22), 27.9 (C-23), 15.4 (C-24), 17.1 (C-25), 15.9 (C-26), 14.8 (C-27), 19.5 (C-28), 25.5 (C-29), 107.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[1]</sup>, 故确定化合物 1 为蒲公英甾醇。

化合物 2: 白色无定形粉末 (氯仿)。Libermann-Burchard 反应呈阳性, 颜色由红色→紫色→蓝色变化, 提示为三萜类化合物。EI-MS  $m/z$ : 426 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.25 (1H, d,  $J$  = 6.8 Hz, H-21), 3.19 (1H, dd,  $J$  = 11.4, 5.0 Hz, H-3), 1.64 (3H, s, H-30), 1.04 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-23), 0.93 (3H, s, H-27), 0.86 (3H, s, H-25), 0.76 (3H, s, H-24), 0.73 (3H, s, H-28); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.8 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 34.2 (C-7), 41.1 (C-8), 50.4 (C-9), 37.1 (C-10), 21.6 (C-11), 26.7 (C-12), 39.2 (C-13), 42.4 (C-14), 27.1 (C-15), 36.7 (C-16), 34.4 (C-17), 48.7 (C-18), 39.3 (C-19), 139.8 (C-20), 118.9 (C-21), 42.2 (C-22), 27.9 (C-23), 15.4 (C-24), 16.3 (C-25), 15.9 (C-26), 14.8 (C-27), 17.7 (C-28), 22.6 (C-29), 21.6 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[1]</sup>, 故确定化合物 2 为伪蒲公英甾醇。

化合物 3: 白色针状结晶 (氯仿)。5%硫酸乙醇显紫红色, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 颜色由红色→紫色→蓝色变化, 提示为三萜类化合物。EI-MS  $m/z$ : 426 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.71 (1H, brs, H-29a), 4.59 (1H, brs, H-29b), 3.20 (1H, dd,  $J$  = 11.5, 6.9 Hz, H-3), 1.68 (3H, s, H-30), 1.02 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-23), 0.93 (3H, s,

H-27), 0.82 (3H, s, H-25), 0.78 (3H, s, H-28), 0.76 (3H, s, H-24);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 38.7 (C-1), 27.5 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 34.4 (C-7), 40.8 (C-8), 50.4 (C-9), 37.2 (C-10), 21.1 (C-11), 25.3 (C-12), 38.1 (C-13), 42.8 (C-14), 27.5 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.0 (C-18), 48.3 (C-19), 151.0 (C-20), 29.9 (C-21), 40.0 (C-22), 28.1 (C-23), 15.4 (C-24), 16.1 (C-25), 14.2 (C-26), 14.6 (C-27), 18.0 (C-28), 109.3 (C-29), 19.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[2-4]</sup>, 故确定化合物 **3** 为羽扇豆醇。

化合物 **4**: 白色无定形粉末 (氯仿)。Libermann-Burchard 反应呈阳性, 颜色由红色→紫色→蓝色变化, 提示为三萜类化合物。EI-MS  $m/z$ : 426  $[\text{M}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.85 (1H, s, H-19), 3.23 (1H, dd,  $J = 10.6, 4.2$  Hz, H-3), 1.10 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-28), 1.03 (3H, s, H-23), 0.97 (3H, s, H-29), 0.96 (3H, s, H-30), 0.85 (3H, s, H-25), 0.81 (3H, s, H-24), 0.78 (3H, s, H-27);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 38.4 (C-1), 27.5 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.5 (C-5), 18.2 (C-6), 33.6 (C-7), 40.7 (C-8), 51.2 (C-9), 37.2 (C-10), 21.1 (C-11), 26.2 (C-12), 38.9 (C-13), 43.3 (C-14), 27.5 (C-15), 37.7 (C-16), 34.3 (C-17), 142.8 (C-18), 129.7 (C-19), 32.3 (C-20), 33.3 (C-21), 37.4 (C-22), 27.9 (C-23), 15.4 (C-24), 16.1 (C-25), 16.7 (C-26), 14.6 (C-27), 25.3 (C-28), 31.3 (C-29), 29.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故确定化合物 **4** 为齐墩果-18-烯-3 $\beta$ -醇。

化合物 **5**: 白色针状结晶 (石油醚)。5%硫酸乙醇显色为紫红色, 将该化合物与  $\beta$ -谷甾醇对照品在同一薄层板上展开, 3 种展开系统下  $R_f$  值相同。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.35 (1H, brd,  $J = 4.9$  Hz, H-6), 3.53 (1H, m, H-3), 1.51 (3H, s, H-19), 1.01 (3H, s, H-18), 0.92 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-21), 0.82 (3H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-26), 0.68 (3H, s, H-29)。以上数据与文献报道数据一致<sup>[6-7]</sup>, 故确定化合物 **5** 为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 **6**: 白色粉末 (石油醚)。Libermann-Burchard 反应呈阳性, 颜色由红色→紫色→蓝色变化, 提示为三萜类化合物。EI-MS  $m/z$ : 424  $[\text{M}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.23 (1H, s, H-19), 1.09 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-28), 0.98 (3H, s, H-23), 0.97 (3H, s, H-29), 0.96 (3H, s, H-30), 0.95

(3H, s, H-25), 0.82 (3H, s, H-24), 0.80 (3H, s, H-27);  $^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 38.8 (C-1), 34.1 (C-2), 218.6 (C-3), 47.5 (C-4), 55.2 (C-5), 19.9 (C-6), 32.2 (C-7), 39.9 (C-8), 47.6 (C-9), 37.2 (C-10), 21.2 (C-11), 26.5 (C-12), 39.0 (C-13), 43.5 (C-14), 27.7 (C-15), 37.2 (C-16), 34.8 (C-17), 142.5 (C-18), 129.1 (C-19), 32.2 (C-20), 33.8 (C-21), 37.6 (C-22), 27.1 (C-23), 15.4 (C-24), 16.9 (C-25), 16.3 (C-26), 14.9 (C-27), 25.8 (C-28), 33.0 (C-29), 23.5 (C-30)。化合物 **6** 的  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故确定化合物 **6** 为齐墩果-18-烯-3-酮。

化合物 **7**: 白色粉末 (氯仿)。Libermann-Burchard 反应呈阳性, 颜色由红色→紫色→蓝色变化, 提示为三萜类化合物。EI-MS  $m/z$ : 456  $[\text{M}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.61 (2H, m, H-30), 3.20 (1H, dd,  $J = 11.4, 5.0$  Hz, H-3), 2.45 (1H, m, H-21a), 2.20 (1H, m, H-21b), 2.09 (1H, m, H-19), 1.02 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-23), 0.93 (3H, s, H-27), 0.86 (3H, s, H-28), 0.85 (3H, s, H-25), 0.77 (3H, s, H-24)。  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 38.8 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.4 (C-5), 18.3 (C-6), 34.1 (C-7), 40.9 (C-8), 50.5 (C-9), 37.1 (C-10), 21.5 (C-11), 26.2 (C-12), 39.2 (C-13), 42.0 (C-14), 26.7 (C-15), 38.3 (C-16), 48.6 (C-17), 48.7 (C-18), 39.4 (C-19), 154.7 (C-20), 25.6 (C-21), 38.9 (C-22), 27.9 (C-23), 15.4 (C-24), 17.1 (C-25), 15.9 (C-26), 14.8 (C-27), 179.5 (C-28), 25.5 (C-29), 107.2 (C-30)。化合物 **7** 的  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  数据与文献报道一致<sup>[1]</sup>, 故确定化合物 **7** 为 3 $\beta$ -羟基-蒲公英-20(30)-烯-28-酸。

化合物 **8**: 白色针状结晶 (正己烷)。Libermann-Burchard 反应呈阳性。ESI-MS  $m/z$ : 453  $[\text{M} + \text{K} + \text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.17 (1H, dd,  $J = 15.2, 8.6$  Hz, H-22), 5.03 (1H, dd,  $J = 15.1, 8.7$  Hz, H-23), 3.55 (1H, m, H-3);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.5 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.7 (C-8), 50.2 (C-9), 36.2 (C-10), 21.1 (C-11), 39.7 (C-12), 42.2 (C-13), 56.9 (C-14), 23.1 (C-15), 28.9 (C-16), 55.9 (C-17), 11.9 (C-18), 21.1 (C-19), 40.5 (C-20), 18.8 (C-21), 138.4 (C-22), 129.3 (C-23), 51.3 (C-24), 29.1 (C-25), 18.9 (C-26), 21.1 (C-27), 24.4 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>,

故确定化合物 **8** 为甾甾醇。

化合物 **9**：白色粉末（氯仿）。Libermann-Burchard 反应呈阳性，颜色由红色→紫色→蓝色变化，提示为三萜类化合物。EI-MS  $m/z$ : 424  $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.69 (1H, s, H-29a), 4.57 (1H, s, H-29b), 1.61 (3H, s, H-30), 1.09 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-23), 0.98 (3H, s, H-27), 0.96 (3H, s, H-25), 0.90 (3H, s, H-28), 0.77 (3H, s, H-24);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 39.6 (C-1), 34.2 (C-2), 218.3 (C-3), 47.4 (C-4), 54.9 (C-5), 19.7 (C-6), 33.6 (C-7), 40.8 (C-8), 49.8 (C-9), 36.9 (C-10), 21.5 (C-11), 25.1 (C-12), 37.4 (C-13), 42.9 (C-14), 27.4 (C-15), 35.5 (C-16), 43.0 (C-17), 48.2 (C-18), 47.9 (C-19), 150.9 (C-20), 29.8 (C-21), 39.9 (C-22), 26.7 (C-23), 21.1 (C-24), 16.0 (C-25), 15.9 (C-26), 14.5 (C-27), 18.0 (C-28), 109.4 (C-29), 19.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[9-10]</sup>，故确定化合物 **9** 为羽扇豆酮。

#### 参考文献

- [1] 王小雄. 菊科和木贼科三种药用植物化学成分及其生物活性 [D]. 兰州: 兰州大学, 2006.
- [2] 张磊, 姚蔚, 祝俊儒, 等. 宽叶短梗南蛇藤的三萜类化学成分的研究 [J]. 林产化学与工业, 2012, 32(3): 77-80.
- [3] Ramu R, Shirahatti P S, Zameer F, *et al.* Inhibitory effect of banana (*Musa* sp. var. Nanjangud rasa bale) flower extract and its constituents umbelliferone and lupeol on  $\alpha$ -glucosidase, aldose reductase and glycation at multiple stages [J]. *South Afr J Bot*, 2014, 95: 54-63.
- [4] Chaturvedula V S, Zhou B N, Gao Z, *et al.* New lupane triterpenoids from *Solidago canadensis* that inhibit the lyase activity of DNA polymerase beta [J]. *Bioorg Med Chem*, 2004, 12(23): 6271-6275.
- [5] 王兰金, 王丹, 李军, 等. 中华苦苣菜中的新三萜 [J]. 中草药, 2015, 46(22): 3304-3309.
- [6] 谢一辉, 张叶青, 邓鹏, 等. 安痛藤化学成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2007, 18(12): 2905-2906.
- [7] 赵江霞, 马龙, 堵年生, 等. 新疆和田红葡萄果皮化学成分的研究 [J]. 新疆医科大学学报, 2001, 24(3): 189-191.
- [8] 杨雁, 王于方, 赵雷, 等. 羊耳菊花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(6): 1083-1086.
- [9] 严启新, 李萍, 王迪, 等. 鸡血藤脂溶性化学成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2001, 32(5): 336-339.
- [10] Mutai C, Abatis D, Vagias C, *et al.* Cytotoxic lupane-type triterpenoids from *Acacia mellifera* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(8): 1159-1164.