腺梗豨莶的化学成分研究(Ⅰ)

高 辉[1],李平亚[2],李德坤[3],杜晓平[4]

(1. 华北煤炭医学院 药学系,河北 唐山 063000; 2. 吉林大学新民校区 基础医学院,吉林 长春 130021; 3. 天士力集团中药研究所,天津 300402; 4. 唐山市中医院,河北 唐山 063000)

摘 要: 目的 研究腺梗豨莶的化学成分。方法 采用硅胶柱层析分离,通过 IR,^{1}H ^{13}CNMR, MS波谱分析确定化学结构。结果 分得 3个化合物,经光谱数据的分析,分别鉴定为对映-16β,17,18-三羟基-贝壳杉-19-羧酸(Ⅰ)、对映-16β,17-二羟基-贝壳杉-19-羧酸(Ⅱ)、奇任醇(Ⅲ)。结论 其中化合物Ⅰ为一新化合物。

关键词: 腺梗豨莶;贝壳杉;二萜

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)06-0495-02

Studies on chemical constituents of *Siegesbeckia pubescens* (Ⅰ)

GAO Hui[1], LI Ping-ya[2], LI De-kun[3], DU Xiao-ping[4]

(1. Department of Pharmacy, North China Coal Medical College, Tangshan 063000, China; 2. Preclinical Medical College, Xinmin Campus of Jilin University, Changchun Jilin 130021, China; 3. Natural Products Research Laboratory, Tasly Pharmaceutical Group, Tianjin 300402, China; 4. Tangshan Hospital of TCM, Tangshan Hebei 063000, China)

Key words *Siegesbeckia pubescens* Makino; kauran; diterpene

豨莶草为菊科豨莶草属植物,一年生草本,分为豨莶 *Siegesbeckia orientalis* L.、腺梗豨莶 *S. pubescens* Makino及毛梗豨莶 *S. glabrescens* Makino。性辛、苦寒。广泛分布于东北、西南等地,为常用中药。夏、秋二季花开前及花期均可采割[1],全草具有祛风湿,利筋骨的功能。中医临床和民间广泛用于治疗四肢麻痹、腰膝无力、急性肝炎、高血压等症[2]。到目前为止,国内外学者从中分离了 40余种二萜类化合物,主要是贝壳杉烷型,海松烷型二萜类化合物,它们具有抗炎、降压、舒张血管、抗疟、抗生育、免疫抑制和抗菌等生理活性[3]。近年来对该种植物的研究不断深入,我们从长白山地区腺梗豨莶的地上部分分离了 3个化合物,根据光谱测试数据分析鉴定为对映-16β,17,18-三羟基-贝壳杉-19-羧酸(ent-16β,17,18-trihydroxy-kauran-19-oic acid, Ⅰ)、对映-16β-17-二羟基-贝壳杉-19-羧酸(ent-16β,17-dihydroxy-kauran-19-oic acid, Ⅱ)、奇任醇(kirenol, Ⅲ)。

1 仪器与材料

原料: 采自吉林省抚松县,原植物由白求恩医科大学药学院生药室张竟敏主任鉴定为腺梗豨莶 *S. pubescens* Makino。

仪器: Kofler显微熔点测定仪(未校正); 美国 Nicolet, 5DX-FJ型红外光谱仪; LDI1700型激光解析飞行质谱仪(美国生物公司); Bruker ARX-300型核磁共振仪,以 TMS为内标。柱、薄层层析硅胶 G、H 青岛海洋化工厂生产的(100~200, 200~300, 400目)硅胶; 显色剂: 10% H_2SO_4-EtOH溶液。

2 提取与分离

将药材粉碎,用 95% 乙醇回流提取 3次,减压回收乙醇得浸膏,将乙醇浸膏用甲醇-水(1∶10)分散,溶解,乙酸乙酯萃取。经硅胶柱层析,氯仿-甲醇-乙酸乙酯-水(2∶2∶4∶1)洗脱部分再经硅胶柱层,用氯仿-甲醇(10∶1)洗脱得化合物Ⅰ,Ⅱ,用氯仿-甲醇(20∶3)洗脱得化合物Ⅲ。

3 鉴定

化合物Ⅰ: 白色针状结晶(MeOH), mp 244℃~246℃。溶于甲醇,丙酮,难溶于水。MALDI-MS中 m/z 353.5为 $[M+1]^+$, 375.8为 $[M+Na]^+$,结合 ^{1}HNMR ^{13}CNMR分析,其分子式为 $C_{20}H_{32}O_5$。IR(KBr) cm^{-1}: 3 554, 3 438和 3 284(-OH), 1 705(饱和羧酸的 >C=O), 2 965(-CH_3), 2 862, 2 915, 2 942(-CH_2-)。^{13}CNMR谱(C_5D_5N)给出 20个碳信号,其中 δ179.1为羰基碳信号, δ81.7, 70.5和 66.5为 3个连氧碳信号。结合 ^{1}HNMR,推测该化合物为四环二萜类化合物。化合物的 ^{13}CN-

* 收稿日期: 2001-08-21

作者简介: 高 辉(1973-),女,医学硕士,研究方向: 天然药物的化学成分及药理活性的研究。

MR谱数据结合 ^{1}HNMR及参考文献[4]归属如表 1所示。根据贝壳杉烷型四环二萜的 ^{13}CNMR规律[4]，确定羧基在 19位，3个羟基分别在 16, 17和 18位。将其与对映-16α, 17, 18-三羟基-贝壳杉-19-羧酸[5]及对映-16β, 17, 18-三羟基-贝壳杉烷[5]比较发现，化合物Ⅰ中除 16, 17位的化学位移与文献[5]的 16, 17位不同外，其余均基本相同，说明二者在 A, B, C环结构相同，而化合物Ⅰ中 16和 17位的化学位移恰好与文献[5]中 16和 17位的化学位移相同，说明二者在 16位构型相同，因此推测化合物Ⅰ为对映-16α, 17, 18-三羟基-贝壳杉-19-羧酸的异构体。进一步分析 ^{1}HNMR谱 (C_5D_5N), δ5.09(1H, C_3-He, C_6-Ha), 4.44(1H, d, C_{18}-Hb), 4.15(1H, d, J= 10.8 Hz, C_{17}-Ha), 4.07(1H, d, J= 10.8 Hz, C_{17}-Hb), 2.47(1H, C_3-Ha, C_{11}-Ha, C_{12}-Hb), 1.88(3H, C_6-He, C_{14}-CH_2), 1.78(2H, C_7-He, C_{15}-Ha), 1.66(1H, C_{11}-Hb), 1.54(3H, C_2-Ha, C_7-Ha, C_{11}-Ha, C_{12}-Hb), 1.19(3H, s, C_{20}-CH_3), 1.08(3H, C_3-Ha, C_5-H, C_9-H), 0.86(1H, ddd, J= 14 Hz, C_{13}-H, C_4-H, C_1-Ha)，故推测此化合物为对映-16β, 17, 18-三羟基-贝壳杉-19-羧酸，为一未见文献报道的新化合物。实测值与文献值的对比见表 1,化学结构式见图 1。

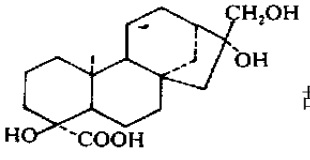

图 1 Ⅰ的化学结构式

化合Ⅱ：白色块状结晶(甲醇)，mp 266℃~ 268℃，溶于甲醇，难溶于水，加入丙二醇可增加其在水中的溶解性。分子式 $C_{20}H_{32}O_4$, $[\alpha]_D$= - 96.04(C, 0.05050, MeOH)。^{13}CNMR谱数据见表 1。该化合物与化合物 ent-16β, 17-dihydroxykauran-19-oicacid(腺梗 腺萜二醇酸)的 ^{13}CNMR及 ^{1}HNMR完全一致[5]，故鉴定为对映-16β, 17-二羟基-贝壳杉-19-羧酸。

化合物Ⅲ：白色透明方晶。mp 201℃~ 202℃ (MeOH)。易溶于甲醇、吡啶，微溶于水。^{1}H, ^{13}CNMR数据与文献[6]对照完全一致(见表 1)。故鉴定化合物Ⅲ为奇任醇。

表 1 化合物Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ的 ^{13}CNMR数据

No.	文献 1[5]	文献 2[5]	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
1	40.9	40.4	40.9	41.0	49.5
2	19.4	18.5	19.1	19.8	64.0
3	32.9	36.1	33.1	38.7	45.8
4	50.4	38.1	50.5	43.9	41.1
5	51.3	49.5	51.4	57.0	55.6
6	22.2	20.6	22.8	23.0	22.7
7	42.2	42.3	42.6	42.8	36.9
8	43.7	44.9	44.8	45.0	138.1
9	56.7	59.2	56.4	56.3	51.4
10	39.8	39.5	39.9	40.1	39.9
11	19.4	18.8	19.6	19.0	19.1
12	27.5	26.89	26.9	26.8	32.9
13	41.5	46.1	40.9	45.9	38.1
14	38.5	37.9	37.8	37.8	130.0
15	53.1	54.2	53.9	53.9	76.8
16	79.8	81.6	81.7	81.6	64.1
17	70.3	66.5	66.5	66.5	23.4
18	70.3	71.6	70.5	29.4	28.4
19	179.0	17.9	179.0	180.2	64.9
20	16.1	18.5	16.3	16.0	17.1

参考文献：

[1] 阴 健，郭力弓. 中药现代研究与临床应用[M]. 北京：学苑出版社，1997.

[2] 中国药典[S]. 1995年版. 一部.

[3] 吴 巍，高 辉，王丽君，等. 荠草的研究进展[J]. 特产研究，2000, 22(1): 59-61.

[4] 高 辉，李平亚，李德坤. 贝壳杉烷形四环二萜 ^{13}CNMR的研究及其应用[J]. 波谱学杂志，2000, 17(4): 335-342.

[5] Xiong J, Ma Y, Xu Y. Ditrepenoids from *Siegesbeckia pubescens* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(3): 917-921.

[6] 傅宏征，蔡少青，楼之岑，等. 腺梗 荠的化学成分研究(Ⅰ)[J]. 中草药，1997, 28(5): 259-262.

香蕉皮黑色素的鉴定及其抗氧化作用研究

赵肃清[1]，孙远明[1]，蔡燕飞[2]，文永新[2]

(1. 华南农业大学 食品系，广东 广州 510642; 2. 广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所，广西 桂林 541006)

摘 要：目的 提取香蕉皮黑色素，鉴定其结构和研究脂质抗氧化效果。方法 多次用碱溶酸沉技术提取纯化香蕉皮黑色素后，进行紫外和红外光谱测定；同时，研究了香蕉皮黑色素对小鼠肝脏体外过氧化作用的抑制效果。结果

* 收稿日期：2001-07-10

作者简介：赵肃清(1969-)，男，博士研究生，1997年毕业于湖南农业大学生物系，获生物化学专业硕士学位；目前在华南农业大学食品系攻读博士学位；主要研究方向为资源植物化学和农药残留免疫测定，已发表论文 10余篇。E-mail: suqingx@163.net