

2',4'), 140.9(s, C-11), 135.8(s, C-16), 131.8(s, C-21), 125.8(d, C-6'), 125.4(d, C-15), 125.2(d, C-20), 121.7(s, C-1'), 118.4(d, C-10), 110.1(d, C-5'), 102.7(s, C-3), 100.1(s, C-4a), 99.5(d, C-3'), 96.8(d, C-6), 95.6(s, C-8), 92.3(s, C-2), 40.5(t, C-13), 40.3(t, C-18), 31.9(t, C-9), 27.4(t, C-19), 27.0(t, C-14), 25.8(q, C-23), 17.8(q, C-22), 16.7(q, C-12), 16.1(q, C-17)。以上数据与文献报道^[11]一致。

化合物Ⅵ: 2,4,2',4'-四羟基-3-(3-甲基-2-丁烯基)-查耳酮(2,4,2',4'-tetrahydroxy-3-(3-methyl-2-butenyl)-chalcone), $C_{20}H_{20}O_5$, 桔红色无定形粉末。EI-MS(70 eV) m/z (%): 340[M]⁺(18), 324(100), 322(42), 307(25), 305(14), 279(81), 267(93), 205[RDA of 340]⁺(18), 176(19), 161(39), 149(73), 134(19), 123(20)。¹H-NMR(500 MHz, acetone- d_6) δ : 14.15(1H, s, OH-2'), 8.21(1H, d, $J=15.4$ Hz, H- β), 7.88(1H, d, $J=8.9$ Hz, H-6'), 7.79(1H, d, $J=15.4$ Hz, H- α), 7.67(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-6), 6.53(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-3), 6.52(1H, d, $J=8.9$ Hz, H-5'), 6.45(1H, dd, $J=2.0, 8.5$ Hz, H-5), 5.28(1H, br t, $J=7.2$ Hz, H-2''), 3.37(2H, br d, $J=7.2$ Hz, H₂-1''), 1.78(3H, br s, H₃-4''), 1.64(3H, br s, H₃-5)。¹³C-NMR(125 MHz, acetone- d_6) δ : 193.8(s, C=O), 165.5(s, C-2'), 162.9(s, C-4'), 162.7(s, C-4), 160.4(s, C-2), 141.2(d, C- β), 132.1(d, C-6), 131.7(s, C-3''), 130.3(d, C-6'), 123.8(d, C-2''), 118.0(d, C- α), 116.5(s, C-3'), 115.7(s, C-1), 114.9(s, C-1'), 109.6(d, C-5), 108.3(d, C-5'), 104.1(d, C-3), 26.2(q, C-5''), 22.7(t, C-1''), 18.3(q, C-4'')。以上数据与文献报道的大部分数据^[7]一致, 部分文献数据被修正。

化合物Ⅶ: 乌索酸(ursolic acid), $C_{30}H_{48}O_3$, 白色无定形粉末。EI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR数据与文献报道的乌索酸光谱数据^[12]一致。

化合物Ⅷ: β -谷甾醇(β -sitosterol), $C_{29}H_{50}O$, 无色针晶($CHCl_3$)。EI-MS 光谱数据和 TLC Rf 值与对照品一致。

References:

- [1] Nomura T, Hano Y. Isoprenoid-substituted phenolic compounds of *Moraceae* plants [J]. *Nat Prod Rep*, 1994, 11(2): 205-218.
- [2] Hou A J, Fukai T, Shimazaki M, et al. Benzophenones and xanthenes with isoprenoid groups from *Cudrania cochinchinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(1): 65-70.
- [3] Zou Y S, Hou A J, Zhu G F, et al. Cytotoxic isoprenylated xanthenes from *Cudrania tricuspidata* [J]. *Bioorg Med Chem*, 2004, 12(8): 1947-1953.
- [4] Wang Y H, Hou A J, Chen L, et al. New isoprenylated flavones, artochamins A-E, and cytotoxic principles from *Artocarpus chama* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(5): 757-761.
- [5] Dugo P, Mondello L, Errante G, et al. Identification of anthocyanins in berries by narrow-bore high-performance liquid chromatography with electrospray ionization detection [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(8): 3987-3992.
- [6] Ferrari F, Monacelli B, Messina I, et al. Comparison between *in vivo* and *in vitro* metabolite production of *Morus nigra* [J]. *Planta Med*, 1999, 65(1): 85-87.
- [7] Monache G D, De Rosa M C, Scurria R, et al. Comparison between metabolite productions in cell culture and in whole plant of *Maclura pomifera* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(3): 575-580.
- [8] Christensen L P, Lam J. Excelsaactaphenol, a stilbene dimer from *Chlorophora excelsa* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(3): 917-918.
- [9] Wenkert E, Gottlieb H E. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of flavonoid and isoflavonoid compounds [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16(11): 1811-1816.
- [10] Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences. *Handbook of Identification of Flavonoids* (黄酮类化合物鉴定手册) [M]. Beijing: Science Press, 1981.
- [11] Fukai T, Pei Y H, Nomura T, et al. Isoprenylated flavanones from *Morus cathayana* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(2): 273-280.
- [12] Sun L N, Hong Y F, Guo X M, et al. Studies on the chemical constituents of *Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehne [J]. *Acad J Sec Mil Med Univ* (第二军医大学学报), 1999, 20(10): 752-754.

甘川紫菀中亲水性化学成分的研究

郭守军¹, 杨永利¹, 程东亮²

(1. 韩山师范学院 生物系, 广东 潮州 521041; 2. 兰州大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730000)

菊科紫菀属植物, 广泛分布于东北、西北和西南等地, 属多年生草本或半灌木, 有三分之一的种可作

药用, 有润肺下气、祛痰止咳等功能^[1]。近年来药理研究表明, 其具有利尿、抗肿瘤、抗病毒、抗菌、抗氧

化和抗溃疡等作用^[2~5]。化学成分研究表明该属植物含有单萜及其糖苷、二萜及其糖苷、三萜及其糖苷、黄酮及其糖苷、寡肽、香豆素和苯丙素苷类等^[2~5]。甘川紫菀 *Aster smithianus* Hand. Mazz 属多年生半灌木, 主要分布在甘肃和四川境内, 有关其化学成分的研究尚未见报道。为了寻找该植物的活性成分, 本实验从甘川紫菀全草稀乙醇提取物的醋酸乙酯和正丁醇部分分离得到6个化合物, 运用 FABMS、EIMS、NMR、IR 和 UV 等光谱学化学水解方法鉴定其结构分别为芹菜素(I)、芹菜素-7-O-葡萄糖苷(II)、山梔苷甲酯(III)、8-乙酰山梔苷甲酯(IV)、acteoside(V)和 β -胡萝卜苷(VI)。其中化合物 III 和 IV 为首次从该属植物中得到, 化合物 I、II、V 和 VI 均为首次从该植物中得到。

1 仪器与材料

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定; IR 光谱由 Nicolet 5DX-FT-IR 分光光度计测定(KBr 压片); EI-MS 和 FAB-MS 用 VG ZAB-HS 质谱仪测定; 比旋光由 Polarimeter 241(Perkin Elmer)型旋光仪测定; $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 由 Bruker AM-400FT-NMR 超导核磁共振仪测定; 紫外光谱由 UV-240 紫外分光光度计测定。柱色谱硅胶(160~200 目, 200~300 目和 300~400 目)和薄层硅胶 H 和 G(10~40 μm) 由青岛海洋化工厂生产; 纸色谱用国产新华 1 号色谱纸, 展开剂为: 醋酸乙酯-吡啶-水(12:5:4)和正丁醇-醋酸-水(6:4:3); 大孔树脂为进口 Amberlite XAD-4。甘川紫菀 *A. smithianus* Hand. Mazz 采自甘肃漳县, 植物标本由兰州医学院药系张永红副教授鉴定。

2 提取分离

甘川紫菀的全草药粉 6.0 kg, 先用 95% 工业甲醇温提 3 次, 后用 60% 工业甲醇温提 4 次, 分别将提取液减压浓缩后合并, 浸提物悬浮于水中依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取, 分别得到相应的萃取物为 82、40、68 和 300 g。醋酸乙酯萃取物 7 g 经硅胶(200~300 目, 80 g)柱色谱, 用氯仿和甲醇的二元洗脱液(30:1~2.5:1)进行梯度洗脱, 得到黄色固体 I (10 mg) 和黄色针状结晶 II (10 mg)。正丁醇萃取物 100 g 进行大孔树脂色谱(Amberlite XAD-4: 20-60 mesh, 1.5 kg), 先用蒸馏水反复洗脱除糖, 后用 95% 乙醇洗脱得到正丁醇萃取的除糖物 45 g, 95% 乙醇洗脱液静置后, 析出一片状晶体 VI (8.5 mg)。正丁醇萃取的除糖物 45 g 进行硅胶(200~300 目, 450 g)柱色谱, 用醋酸乙酯-甲醇-

水(100:1:0.5~15:1:0.5)进行梯度洗脱, TCL 检测合并为 4 个流份($\text{Fr}_1 \sim \text{Fr}_6$)。Fr₁~Fr₆ 再反复经聚酰胺和硅胶柱色谱, 从 Fr₁ 中得到黄色结晶 I, 从 Fr₂ 中得到白色胶状固体 IV (120 mg), Fr₃ 给出白色粉末 III (40 mg), Fr₄ 给出白色粉末 V (25 mg)。

3 化合物的水解

化合物 I~VI 各 5 mg, 分别加 5 mL mol/L HCl-MeOH 溶液, 在温热水浴上回流水解 2 h, 冷却至室温, 中和。化合物 I 和 VI 水解液经氯仿萃取后, 进行 TLC 分析表明它们的 R_f 值分别与标准品芹菜素和 β -谷甾醇的相同; 化合物 II~IV 和 V 的反应水溶液经 PC 和 TLC 分析都含葡萄糖, 化合物 V 检出 D-葡萄糖和 L-鼠李糖。

4 结构鉴定

化合物 I: 黄色粉末, mp 310 °C; IR、EI-MS、UV 光谱数据与文献报道^[6~8]的芹菜素相符。

化合物 II: 黄色针状晶体, mp 185~187 °C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3 304、2 928、2 898、1 659、1 602、1 565、1 496、1 445、1 297、1 246、1 176、1 074、1 029; FAB-MS (m/z): 455 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺, 439 [$\text{M} + \text{Li}$]⁺; EI-MS (m/z): 432 [M]⁺ (1), 270 [$\text{M} - \text{Glc}$]⁺ (100), 242 [$\text{M} - 162 - \text{CO}$]⁺ (30), 213 (5), 197 (2), 153 (40), 132 (36), 121 (301); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} \text{nm}$: 212、268、332; 加入 NaOMe: 245 sh, 269, 301 sh, 386。以上光谱数据与文献报道^[6~8]的芹菜素-7-O-葡萄糖苷相符。

化合物 III: 白色粉末, mp 90~92 °C; $[\alpha]_D^{20} - 110^\circ$ (MeOH, c 0.9); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3 400、2 928、1 692、1 643、1 442、1 374、1 301、1 077、1 041; FAB-MS (m/z): 406 [M]⁺; $^1\text{H-NMR}$ (D_2O) δ : 7.38 (1H, s, H-3), 5.53 (1H, d, $J=2.5 \text{ Hz}$, H-1), 4.68 (1H, d, $J=7.5 \text{ Hz}$, H-1'), 4.04 (1H, m, H-6), 3.83 (1H, d, $J=12.4 \text{ Hz}$, H-6'), 3.63 (1H, dd, $J=12.4$, 5.8 Hz, H-6'), 3.67 (3H, s, OMe), 2.61 (1H, brd, $J=10.3 \text{ Hz}$, H-9), 2.92 (1H, m, $J=10.0 \text{ Hz}$, H-5), 2.03 (1H, dd, $J=15.6 \text{ Hz}$, H-7 β), 1.75 (1H, dd, $J=15.4$, 6.0 Hz, H-7 α), 1.18 (3H, s, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT (100 MHz, D_2O , TMS) δ : 95.1 (d, C-1), 153.0 (d, C-3), 111.0 (s, C-4), 40.2 (d, C-5), 77.5 (d, C-6), 49.0 (t, C-7), 79.3 (s, C-8), 50.9 (d, C-9), 24.7 (q, C-10), 170.8 (s, C-11), 99.5 (d, Glc-1), 73.8 (d, Glc-2), 76.8 (d, Glc-3), 70.8 (d, Glc-4), 76.6 (d, Glc-5), 62.0 (t, Glc-6), 53.2 (q, COOCH₃)

以上光谱数据与文献报道^[9,10]的山柰苷甲酯相符。

化合物Ⅳ: 白色粉末, $[\alpha]_D^{20} - 80^\circ$ (MeOH, c 0.1); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 423、1 711、1 638、1 549、1 442、1 378、1 081、1 024; FAB-MS (m/z): 449 $[M+1]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代吡啶, TMS) δ : 7.65 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d, $J=1.0$ Hz, H-1), 5.31 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'), 4.72 (1H, brd, $J=2.3$ Hz, H-6), 3.53 (3H, s, OMe), 3.56 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-5), 3.48 (1H, d, $J=8.9$ Hz, H-9), 2.47 (1H, brd, $J=14.1$ Hz, H-7 β), 2.09 (1H, dd, $J=14.6, 5.2$ Hz, H-7 α), 1.80 (3H, s, OAc), 1.68 (3H, s, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT (100 MHz, 氘代吡啶, TMS) δ : 95.8 (dd, C-1), 153.0 (d, C-3), 111.1 (s, C-4), 40.2 (d, C-5), 74.5 (d, C-6), 47.3 (t, C-7), 88.6 (s, C-8), 49.6 (d, C-9), 21.9 (q, C-10), 167.4 (s, C-11), 101.5 (d, Glc-1), 74.7 (d, Glc-2), 78.3 (d, Glc-3), 71.5 (d, Glc-4), 78.5 (d, Glc-5), 63.0 (t, Glc-6), 51.0 (q, COOCH₃), 172.9 (s, CH₃CO), 22.3 (q, CH₃CO)。以上光谱数据与文献报道^[10]的 8-乙酰山柰苷甲酯相符。

化合物Ⅴ: 白色粉末, $[\alpha]_D^{20} - 94.0^\circ$ (MeOH, c 0.08); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 389、2 934、1 698、1 603、1 520、1 446、1 065、1 038; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 220、245 sh、291、334; FAB-MS (m/z): 647 $[M+Na]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D₂O, TMS) δ : 3,4-二羟基苯乙醇基, 6.63 (1H, brs, H-2), 6.65 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5), 6.47 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-6), 2.58 (1H, t, $J=7.2$ Hz, H- β); 咖啡酰基: 6.95 (1H, brs, H-2), 6.83 (1H, brd, $J=8.0$ Hz, H-6), 6.70 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 7.42 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H- γ), 6.09 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H- β); 糖基: 4.89 (1H, brs, rha-1), 4.14 (1H, d, $J=7.7$ Hz, glc-1), 0.89 (1H, d, $J=6.0$ Hz, rha-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (D₂O) δ : 3,4-二羟基苯乙醇基: 132.4 (C-1), 117.2 (C-2), 143.5 (C-3), 145.0 (C-4), 117.3 (C-5), 122.3 (C-6), 35.7 (C- β), 72.2 (C- α); 咖啡酰基: 127.8 (C-1), 114.7 (C-2), 148.6 (C-3), 145.5 (C-4), 116.4 (C-5), 124.1 (C-6), 148.6 (C- γ), 114.7 (C- β), 169.3 (C- α); 葡萄糖基: 103.2 (C-1), 75.0 (C-2), 81.8 (C-3), 70.5 (C-4),

74.8 (C-5), 61.4 (C-6), 鼠李糖基: 102.7 (C-1), 71.1 (C-2), 71.5 (C-3), 73.0 (C-4), 69.8 (C-5), 18.3 (C-6)。以上光谱数据和文献报道^[11,12]的 acteoside 相符。

化合物Ⅵ: 片状结晶, $[\alpha]_D^{20} - 42.0^\circ$ (吡啶, c 1.50); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 3 516、3 431、1 446、1 386、1 076、1 028; EI-MS (m/z): 414 $[M-162]^+$, 396, 382, 329, 255, 213, 145, 81。化合物Ⅵ与 β -胡萝卜苷的 R_f 值相同, 混合熔点不降低, 从而确定化合物Ⅵ为 β -胡萝卜苷。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Morita H, Nagashima S, Uchiumi Y, et al. Cyclic peptides from higher plants. XXVIII. Antitumor activity and hepatic microsomal biotransformation of cyclic pentapeptides, astins, from *Aster tataricus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(7): 1026-1032.
- [3] Shao Y, Ho C, Chin C. Aster lingulosides C and D, cytotoxic triterpenoid saponins from *Aster lingulatus* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(2): 337-341.
- [4] Shirata O, Morita H, Takeya K, et al. Cytotoxic triterpene saponins from *Aster tataricus* [J]. *Nat Med*, 1997, 51(1): 170-172.
- [5] Ng T B, Liu F, Lu Y H, et al. Antioxidant activity of compounds from the medicinal herb *Aster tataricus* [J]. *Comp Biochem Physical Part C*, 2003, 136(1): 109-115.
- [6] Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences. *Handbook of Flavonoides Identification* (黄酮化合物鉴定手册) [M]. Beijing: Science Press, 1981.
- [7] El-Sayed N H, Lenherr A, Sunberg S, et al. Flavonoids of *Aster subulatus* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 1987, 15(3): 549-550.
- [8] Katagiri M, Ohtani K, Kasai R. Diterpenoid esters from *Phlomis youghusbandii* and *P. medicinalis* roots [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(2): 439-442.
- [9] Byrne L T, Sasse J M, Skelton B W, et al. The iridoid glucosides of *barleria lupulina*: isolation, crystal structure and plant growth-inhibiting properties of 6-O-acetylshanzhiside methyl ester [J]. *Aust J Chem*, 1987, 40: 785-794.
- [10] Achenbach H, Waibel R, Raffelsberger B, et al. Iridoid and other constituents of *Canthium subcordatum* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(7): 1591-1595.
- [11] Endo K, Takahash K, Abe T, et al. Structure of forsythoside A, an antibacterial principle of *Forsythia suspensa* stems [J]. *Heterocycles*, 1981, 16(8): 1311-1314.
- [12] Sasaki H, Taguchi H, Endo T, et al. The glycosides of *Martynia louisiana* Miu. A new phenylpropanoid glycoside, martynoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26: 2111-2121.