

草威灵化学成分的研究

中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室(650204) 范多青* 罗士德 王慧英 张起凤

摘 要 从菊科植物草威灵 *Inula nervosa* 的乙醇提取物中分得 9 个化合物,经光谱鉴定为 7,8-二羟基-异丁酰基百里香酚(I),2,4-二甲基-6(3'-甲基-异丁烯基-5'-异丙基)-苯基-3,5-己二酮(II),异丁酰基百里香酚(III),百里香酚(IV),达玛二烯乙酸酯(V),1-亚油酸甘油酯(VI),1,3-双亚油酸甘油酯(VII),胡萝卜甙(VIII)和豆甾醇(IX)。其中 I 和 II 为新化合物。

关键词 草威灵 菊科 化学成分

草威灵 *Inula nervosa* Wall. 为菊科旋覆花属植物,广布于云南,四川,贵州等地,民间用其根作为威灵仙的代用品,用来治脘腹冷痛,食积腹胀,胃痛,风湿脚气,风湿性关节炎等^[1],其化学成分未见报道。

从云南个旧产的草威灵根的乙醇提取物中经反复柱层析,得到 9 个化合物,分别鉴定为 7,8-二羟基-异丁酰基百里香酚(I),2,4-二甲基-6(3'-甲基-异丁烯基-5'-异丙基)-苯基-3,5-己二酮(II);异丁酰基百里香酚(III),百里香酚(IV);达玛二烯乙酸酯(V),1-亚油酸甘油酯(VI),1,3-双亚油酸甘油酯(VII),胡萝卜甙(VIII)和豆甾醇(IX)。

化合物 I:淡黄色油状物, $C_{14}H_{20}O_5$, M^+ 268。IR $\nu_{\max}$ cm⁻¹:3500~3300(OH),1730(酯基)。¹H-NMR 谱中 δ 6.84(1 H,d,J=1.5 Hz),6.78(1 H,dd,J=8.0,1.5 Hz)及 6.97(1 H,d,J=8.0 Hz)的信号显示分子中存在 1,2,4-三取代苯环。 δ 2.58(1 H,dd,J=7 Hz)和 1.14(6 H,d,J=7 Hz)的信号说明分子中异丁基的存在,根据其化学位移判断与一氧相连。 δ 5.20(2 H,s)处的信号为一与氧原子相连的亚甲基。 δ 4.42 及 4.24(1 H,d,J=12 Hz)的信号为与氧原子相连的亚价甲基上的质子由于受邻近手性碳原子的影响而发生同碳耦合引起。以上数据表明化合物 I 与文献^[2]报道的已知化合物 7-羟基 8,9-二异丁

酰基百里香酚有非常相近的结构,只是缺少一个异丁酰基。在化合物 I 中由于受 8 位手性碳原子的影响, δ 4.42 和 4.24 ppm 处的质子发生同碳耦合,因此,异丁酰基连在 9 位,羟基连在 7 位,故化合物 I 的结构确定为 7,8-二羟基-9-异丁酰基百里香酚,结构如图 1。

化合物 II:砖红色油状物, $C_{22}H_{32}O_2$, M^+ 328。IR $\nu_{\max}$ cm⁻¹:3500~3100(OH),2980,1375,1170(异丙基),1720(COO-),1640,1600,1500,1450,1375,1170,¹H-NMR 中 δ 6.73,6.60 和 6.54 ppm 处的 3 个 1 H 的单峰显示分子中的苯环为 1,3,5 间三取代。¹H-NMR 中化学位移在 δ 3.06 和 1.19 ppm 的异丙基根据化学位移判断直接与苯环相连。在 ¹³C-NMR 波谱中位于 δ 153.02(C),145.32(C),21.26(CH₃)及 13.30(2 个 CH₃)的信号,提示分子中存在一个与苯环直接相连的 3'-甲基-烯基(C₅H₉)。EI-MS 谱中 m/z 69 峰的存在,证实了这个基团的存在。同时,按分子量计算,第 3 个取代基为 C₈H₁₃O,由 ¹H,¹³C-NMR 谱分析,分子中还存在另一个异丙基 [¹H-NMR: δ 188.93 ppm,1.19 ppm;¹³C-NMR: δ 22.68(2 个 CH₃),25.95(CH)],唯一一个羰基(δ 188.93 ppm),一个连在双键上的甲基 [¹H-NMR: δ 1.26(3 H,s),¹³C-NMR: δ 13.30 ppm] 及一个双键 [δ 186.47(C)和 155.20(C)],根据原子数及 IR 光谱知分子

* Address: Fan Duoqing, Yunnan Institute of Plants, Chinese Academy of Sciences, Kunming

中还有一个羟基的存在。EI-MS 中 m/z 71 (C_3H_5O) 峰的出现,说明异丙基与一羰基相连; m/z 141 及 127 峰的存在,说明亚甲基连在苯环上,由 ^{13}C -NMR 谱可以看出,两个双键季碳中,其中 δ 186.47 的碳的信号比其它双键远向低常场位移,说明其连有一个羟基,同时此羟基不与羰基相连,由此证实第三取代基如图 1,因此,化合物 I 的结构确定为 2,4-二甲基-6-(3'-甲基-异丁烯基-5'-异丙基)-苯基-3,5-己二酮,结构如图 1。EI-MS 质谱裂解证实了此结构的正确性。

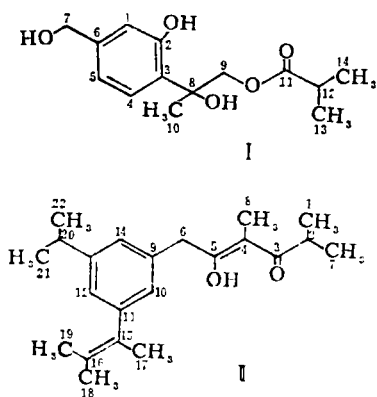


图 1 化合物 I 和 II 的化学结构式

1 仪器

熔点用 Kofler 熔点仪测定,温度计未校正。IR 用 Perkin-Elmer 577 仪测定;EI-MS 用 Finnigan-4510 质谱仪测定(70 eV),核磁共振仪为 Bruker AM-400 型, $CDCl_3$ 作溶剂,TMS 为内标。

2 提取和分离

4.5 kg 草威灵根粉,用甲醇提取 3 次,减压回收后,浸膏悬浮于水中,用等体积石油醚,氯仿萃取,分别合并石油醚和氯仿部分,用无水 Na_2SO_4 干燥,回收石油醚和氯仿,得石油醚和氯仿提取物,石油醚和氯仿提取物经硅胶柱层析,从石油醚部分得到化合物 V, VIII, IX, 从氯仿部分得到 I ~ IV, VI, VII 6 个化合物。

3 鉴定

化合物 I:淡黄色油状物, $C_{31}H_{40}O_5$, M^+

268。IR ν_{max} cm^{-1} : 3500 ~ 3300, 1730, 1615, 1580, 1500。EI-MS(70 eV): 251, 237, 180, 163, 149。 1H -NMR($CDCl_3$): 6.84(1 H, d, $J=1.5$ Hz, C_2-H), 6.78(1 H, dd, $J=8.0, 1.5$ Hz, C_6-H), 6.97(1 H, d, $J=8.0$ Hz, C_5-H), 5.02(2 H, s, C_7-H), 1.61(3 H, s, $C_{10}-H$), 4.42(1 H, d, $J=12$ Hz, C_9-H_a), 4.24(1 H, d, $J=12$ Hz, C_9-H_b), 2.58(1 H, d, $J=7$ Hz, $C_{12}-H$), 1.14(6 H, d, $J=7$ Hz, $C_{13,14}-H$)。 ^{13}C -NMR($CDCl_3$): 142.70(C_1), 117.21(C_2), 156.60(C_3), 140.80(C_4), 126.30(C_5), 118.81(C_6), 70.59(C_7), 69.26(C_8), 65.31(C_9), 29.95(C_{10}), 177.50(C_{11}), 34.02(C_{12}), 18.87($C_{13,14}$)。

化合物 II:砖红色油状物, $C_{22}H_{32}O_2$, M^+ 328。IR ν_{max} cm^{-1} : 3500 ~ 3100, 2980, 2900, 1720, 1650, 1450, 1170。EI-MS m/z : 328 (M^+ , $C_{22}H_{32}O_2$), 297, 285, 284, 269, 257, 255, 227, 199, 188, 173, 158, 141, 128, 91, 71, 69, 57。 1H -NMR($CDCl_3$): 6.73(1 H, s, $C_{14}-H$), 6.60(1 H, s, $C_{12}-H$), 6.54(1 H, s, $C_{10}-H$), 5.30(1 H, s, OH), 1.63(2 H, s, C_6-H), 3.15(1 H, m, $J=7$ Hz, C_2-H), 1.19(6 H, d, $J=7$ Hz, $C_{1,7}-H$), 3.06(1 H, m, $C_{20}-H$), 1.14(6 H, d, $J=7$ Hz, $C_{21,22}-H$), 1.93, 1.83(3 H, s, $C_{17,18}-CH_3$), 1.26(3 H, s, C_8-CH_3), 1.14(3 H, s, $C_{17}-CH_3$)。 ^{13}C -NMR($CDCl_3$): 22.68(C_1), 26.95(C_2), 188.93(C_3), 155.02(C_4), 186.47(C_5), 30.19(C_6), 22.68(C_7), 13.30(C_8), 131.93(C_9), 127.02(C_{10}), 141.87(C_{11}), 127.02(C_{12}), 134.30(C_{13}), 117.02(C_{14}), 145.32(C_{15}), 153.01(C_{16}), 21.23(C_{17}), 17.29(C_{18}), 21.23(C_{19}), 26.86(C_{20}), 22.24($C_{21,22}$)。

化合物 III:无色油状物, $C_{14}H_{20}O_2$, M^+ 220。其 IR、EI-MS、 1H , ^{13}C -NMR 光谱数据与文献^[3]报道的百里香酚异丁酸酯一致。

化合物 IV:白色针晶, $C_{10}H_{14}O$, M^+ 150, mp 49 °C ~ 51 °C, 1H -NMR 数据与文献^[4]报道的百里香酚一致。

化合物 V: 无色针晶, $C_{32}H_{52}O_2$, $M^+ 468$, mp151℃, 其 IR、 1H 、 $^{13}CNMR$ 数据与文献^[5]报道的达玛二烯乙酸酯一致。

化合物 VI: 淡黄色油状物, $C_{21}H_{38}O_4$, $M^+ 354$ 。其 IR、EI-MS 数据与文献^[12]报道的亚油酸甘油酯一致。

化合物 VII: 淡黄色油状物, $C_{39}H_{68}O_5$, $M^+ 618$, 其 IR、 $^{13}CNMR$ 数据与文献^[1,3]报道的双亚油酸甘油酯一致。

化合物 VIII: 白色粉末, mp296℃~297℃, IR、MS 及 1H 、 $^{13}CNMR$ 与胡萝卜甙对照, 混合熔点不下降。

化合物 IX: 无色针晶, mp170℃, IR、MS 及 1H 、 $^{13}CNMR$ 与豆甾醇对照一致, 混合熔点不下降。

致谢: 植物化学开放实验室仪器分析组测定所有光谱。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1977. 1585
- 2 Bohlmann F, et al. Chem Ber, 1969, 102: 864
- 3 沈佩琼, 等. 云南植物研究, 1984, 6(2): 223
- 4 江 滨, 等. 云南中医学院学报, 1988, 11(3): 376
- 5 Talapatra S K, et al. Aust J Chem, 1974, 27: 1137

(1996-02-02 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Veined Inula (*Inula nervosa*)

Fan Duoqing, Luo Shide, Wang Huiling, et al

Nine compounds were isolated from *Inula nervosa* Wall. . On the basis of chemical evidences and spectral analysis, they were elucidated as 7, 8-dihydroxy-isobutyryl thymol (I), 2, 4-dimethyl-6-(3'-methyl-isobutenyl-5'-isopropyl)-phenyl-3, 5-hexan-dione (II), isobutyryl thymol (III), thymol (IV), damma-diene acetate (V), 1-glyceryl-monolinoleate (VI), 1, 3-glyceryl-dilinoate (VII), daucosterol (VIII) and stigmasterol (IX). I and II were new compound.

毛花猕猴桃地上部分化学成分的研究

新乡医学院化学教研室(453003)

广西师范学院应用化学研究所

广西大学化学系

白素平* 李长正

黄初升

陈希慧

摘 要 从毛花猕猴桃 *Actinidia eriantha* 的地上部分得 5 个化合物, 经理化常数分析和光谱数据鉴定为 2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(I), 2 α , 3 β , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(II), 熊果酸(III), β -谷甾醇(IV)和 β -胡萝卜甙(V)。以上均为首次从该植物地上部分获得。

关键词 毛花猕猴桃 三萜 抗癌

毛花猕猴桃 *Actinidia eriantha* Benth 为猕猴桃科猕猴桃属落叶藤本植物。民间用其根治疗胃癌、鼻咽癌、乳腺癌^[1]等, 药理研究也表明确有抗癌活性^[2]。前文^[3,4]已报道了其根部的化学成分。现报道从该植物的地上部分分得的 5 个化合物的分离与鉴定。

1 仪器与材料

X-4 型显微熔点测定仪(温度计未校正); Bruker WH-90, Bruker WH-250 型核磁共振仪, 溶剂为 $C_5H_5N-d_5$, 内标为 TMS; NICOLET-FT-IR-TDX 红外光谱仪(KBr 压片); Nat4510(EI)型质谱仪; 柱层析, 薄层层

* Address: Bai Suping, Department of Chemistry, Xinxiang Medical College, Xinxiang