

# 腺梗豨莩的化学成分研究(Ⅱ)<sup>△</sup>

北京医科大学天然药物及仿生药物国家重点实验室(100083)

傅宏征\*

国家生物医学分析中心

冯锐 杜泽涵 缪振春

颜贤忠 李光玉

**摘要** 从腺梗豨莩 *Siegesbeckia pubescens* 的乙醇浸膏中又分得 2 个新化合物,利用二维核磁共振技术,结合质谱和红外光谱确定的结构,分别为 12-羟基奇任醇和 2-酮基-16-乙酰基奇任醇。

**关键词** 二维核磁共振 腺梗豨莩 12-羟基奇任醇 2-酮基-16-乙酰基奇任醇

腺梗豨莩 *Siegesbeckia pubescens* Makino 是入药的菊科豨莩草属植物之一,近年来,国内外学者已从该属植物干燥的地上部分中分出 10 多种成分<sup>[1~4]</sup>,作者又从腺梗豨莩全草的乙醇提取物中又分到 2 个新化合物,现报道利用二维核磁共振技术进行这 2 个化合物的结构鉴定。

化合物 I 为白色颗粒状结晶,mp: 217 C ~ 219 C, FAB-MS m/z: 377(M+Na)<sup>+</sup>, 354(M)<sup>+</sup>, EI-MS m/z: 336(M-H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>, 结合元素分析推定分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>, IR 有羟基(3 334 cm<sup>-1</sup>)、不饱和碳氢(1 449 和 1 432 cm<sup>-1</sup>)和双键(947 cm<sup>-1</sup>)。 <sup>13</sup>CNMR 谱的 δ135. 8ppm 和 123. 7ppm 提示存在双键。 <sup>1</sup>HNMR 谱的 δ135. 8ppm 和 123. 7ppm 提示存在双键。 <sup>1</sup>HNMR 谱的 δ6. 05ppm(1 H, s) 为不饱和双键上的氢,充分说明存在 >C=CH-基团,考察 <sup>13</sup>CNMR、<sup>1</sup>HNMR 和 DEPT 谱发现,该化合物具有奇任醇的骨架特征。再分析二维氢氢相关谱,发现 δ4. 25ppm 与 δ2. 42ppm 和 δ1. 32ppm 相关,同时又与 δ2. 95ppm 相关。说明 C<sub>2</sub> 位连有羟基,其碳的化学位移为 63. 8ppm。 δ4. 30ppm 与 δ1. 74ppm 和 δ1. 36ppm 相关,说明 C<sub>12</sub> 位可能连有羟基。在远程碳氢相关谱中, C<sub>12</sub> 的 δ85. 6ppm 与 17-CH<sub>3</sub> 的 δ1. 32ppm 相关,从而指定 C<sub>12</sub> 位有羟基。 δ3. 78ppm(1 H, d, J=10. 2Hz)和 4.

12ppm(1 H, dt, J=9Hz)分别归属于 H18a 和 H18b; 4. 02(1 H, dt, J=9Hz)和 4. 21(1 H, dt, J=9 Hz)分别归属为 H16a 和 H16b, 4. 32(1 H, br, d), 归属为 15 位氢。 EIMS 未给出分子离子峰,只给出 366[M-H<sub>2</sub>O], 318[M-2H<sub>2</sub>O], 288[M-CH(OH)CH<sub>2</sub>(OH)-CH<sub>3</sub>], 综合上述分析,确定化合物 I 为 12-羟基奇任醇(12-hydroxy-kirenol), 为一新化合物(图 1)。

化合物 II 为白色簇晶, mp: 223 C ~ 224 C, FAB-MS m/z: 380(M+2)<sup>+</sup>, 379(M+1)<sup>+</sup>, 结合元素分析推定分子式为 C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>, IR 的 3 453, 1 731, 1 703, 1 660, 1 450 和 996 cm<sup>-1</sup> 提示结构中存在羟基、2 个羰基和 >C=CH-基团。 <sup>13</sup>CNMR 谱的 δ210. 7ppm 和 170. 7ppm 进一步说明 2 个羰基的存在。 δ139. 7ppm 和 127. 6ppm 证实 >C=CH-基团的存在。观察 <sup>13</sup>CNMR 和 <sup>1</sup>HNMR 可以发现与奇任醇的骨架有类似之处<sup>[4]</sup>。但 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 和 C<sub>4</sub> 的化学位移有很大的差异,化学位移的变化分别为 +4. 2, +146. 2, +4. 68 和 +2. 62ppm。通过氢氢相关谱的 δ2. 95 ppm(2 H, d) 只与 δ2. 21ppm 相关,说明 C<sub>2</sub> 位的基团可能是酮基。 δ1. 98ppm(3 H, s) 为孤立甲基,不与任何峰相关,可能是乙酰基的甲基。 δ5. 58ppm 与 δ4. 79ppm 相关,确认 C<sub>16</sub> 的化学位移为 68. 0 ppm,比正常值向低场位移

\* Address: Fu Hongzheng, National Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Beijing Medical University, Beijing  
傅宏征 男,博士学位,讲师,专业研究方向为天然药物化学。主要从事二萜类化学成分及海洋天然产物的研究。

△ 本课题得到国家“八五”攻关课题基金资助

+3.1 ppm, 由此推断 16 位的羟基被乙酰化。再观察二维 NOE 谱 H5 的  $\delta$ 1.87 ppm (1 H, t) 与 20 甲基的  $\delta$ 0.82 ppm (3 H, s) 和 19 甲基的  $\delta$ 1.25 ppm (3 H, s) 都有交叉峰, 说明 19 位甲基处于  $\beta$  位。FABMS 给出  $380[M+2]^+$ ,  $379[M+1]^+$ ,  $342[M-2H_2O]^+$  和  $327[M-2H_2O-CH_3]^+$  碎片峰, 从而确定化合物 I 的结构为 2-酮基-16-乙酰基奇任醇(2-ke-  
to-16-acetyloxykirenol)。也为一新化合物(图 1)。

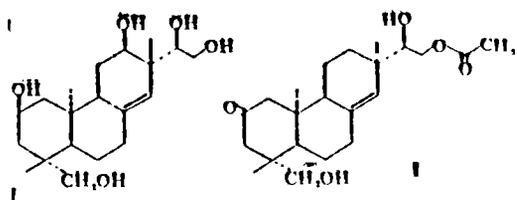


图 1 化合物 I 和 II 的化学结构式

## 1 仪器及试剂

柱层析用青岛海洋化工厂的 400 目硅胶, 熔点用 X-4 显微熔点测定仪。红外光谱用 PERKIN-ELMER983, 质谱用 JMS-SX102A 和 JMS-HX100 型质谱仪, 核磁共振仪是 JEOL 的 JNM GX400, 使用 JEOL 标准脉冲序列, 溶剂为氘代吡啶,  $^1\text{H}$ NMR 和  $^{13}\text{C}$ NMR 的工作频率各为 400 和 100 MHz。

## 2 提取和分离

材料采自吉林省磐石县烟筒山, 经鉴定为腺梗豨莨 *S. pubescens* Makino。用 95% 乙醇浸泡, 乙醇浸膏经甲醇水溶液溶解, 再用乙酸乙酯萃取, 经硅胶柱以不同比例的氯仿-甲醇混合液梯度洗脱, 分别收集后纯化。

## 3 鉴定

化合物 I: 白色颗粒状结晶, mp:  $217^\circ\text{C} \sim 219^\circ\text{C}$  (甲醇), 分子式  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_5$ , 元素分析实验值: C: 67.84%, H: 9.78%, 理论值: C: 67.77%, H: 9.67%。FAB-MS  $m/z$ : 377 ( $M+\text{Na}$ ), 354 ( $M$ ) $^+$ , EIMS  $m/z$ : 336, 318, 288。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3334, 3010, 2935, 2876, 1449, 1432, 1230, 1120, 1098, 890, 947。 $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ ppm: 6.05 (1 H,

$\text{C}_{14}\text{-H}$ ), 4.32 (1 H, m,  $\text{C}_{15}\text{-H}$ ), 4.30 (1 H, m,  $\text{C}_{12}\text{-H}$ ), 4.25 (1 H, m,  $\text{C}_2\text{-H}$ ), 4.21 (1 H, dt,  $J=9$  Hz,  $\text{C}_{16}\text{-Hb}$ ), 4.12 (1 H, d,  $J=10.8$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{-Ha}$ ), 4.02 (1 H, dt,  $J=9$  Hz,  $\text{C}_{16}\text{-Ha}$ ), 3.78 (1 H, d,  $J=10.8$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{-Hb}$ ), 2.95 (1 H, bd,  $J=12$  Hz,  $\text{C}_3\text{-H}$ ), 2.42 (1 H, bd,  $J=12$  Hz,  $\text{C}_1\text{-H}$ ), 1.74 (1 H, d,  $J=12.8$  Hz,  $\text{C}_{11}\text{-Hb}$ ), 1.36 (1 H, m,  $\text{C}_{11}\text{-Ha}$ ), 1.32 (3 H, s,  $\text{C}_{17}\text{-CH}_3$ ), 1.28 (3 H, s,  $\text{C}_{19}\text{-CH}_3$ ), 0.95 (3 H, s,  $\text{C}_{20}\text{-CH}_3$ )。  $^{13}\text{C}$ NMR (100 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ ppm: 135.8 ( $\text{C}_8$ ), 123.7 ( $\text{C}_{14}$ ), 85.6 ( $\text{C}_{12}$ ), 6.3 ( $\text{C}_{15}$ ), 72.1 ( $\text{C}_{16}$ ), 64.7 ( $\text{C}_{18}$ ), 63.8 ( $\text{C}_2$ ), 51.6 ( $\text{C}_9$ ), 50.8 ( $\text{C}_5$ ), 49.7 ( $\text{C}_1$ ), 45.9 ( $\text{C}_3$ ), 44.2 ( $\text{C}_{13}$ ), 40.5 ( $\text{C}_4$ ), 37.2 ( $\text{C}_{10}$ ), 32.9 ( $\text{C}_{11}$ ), 28.0 ( $\text{C}_{19}$ ), 23.5 ( $\text{C}_7$ ), 21.8 ( $\text{C}_{17}$ ), 20.2 ( $\text{C}_6$ ), 16.6 ( $\text{C}_{20}$ )。

化合物 II: 白色簇晶, mp:  $223^\circ\text{C} \sim 224^\circ\text{C}$  (甲醇), 分子式  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_5$ , 元素分析: 实验值: C: 69.62%, H: 9.14%, 理论值: C: 69.81%, H: 9.05%, FAB-MS  $m/z$ : 380, 379, 342, 327。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3453, 2929, 1731, 1703, 1660, 1450, 1431, 1370, 1202, 1064, 1031, 996。 $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ ppm: 5.58 (1 H, d,  $J=9$  Hz,  $\text{C}_{15}\text{-H}$ ), 5.28 (1 H, s,  $\text{C}_{14}\text{-H}$ ), 4.79 (2 H, m,  $\text{C}_{16}\text{-CH}_2$ ), 3.78 (1 H, d,  $J=11$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{-Ha}$ ), 3.55 (1 H, d,  $J=11$  Hz,  $\text{C}_{18}\text{-Hb}$ ), 2.95 (1 H, bd,  $J=12.8$  Hz,  $\text{C}_3\text{-Hb}$ ), 2.40 (1 H, d,  $J=8.0$  Hz,  $\text{C}_1\text{-Ha}$ ), 2.21 (1 H, m,  $\text{C}_3\text{-Ha}$ ), 1.98 (3 H, s,  $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ), 1.91 (1 H, d,  $J=8.0$  Hz,  $\text{C}_1\text{-Hb}$ ), 1.87 (1 H, t,  $\text{C}_5\text{-H}$ ), 1.25 (3 H, s,  $\text{C}_{19}\text{-CH}_3$ ), 0.98 (3 H, s,  $\text{C}_{19}\text{-CH}_3$ ), 0.82 (3 H, s,  $\text{C}_{20}\text{-CH}_3$ )。  $^{13}\text{C}$ NMR (100 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ ppm: 210.7 ( $\text{C}_2$ ), 170.7 ( $\text{CH}_3\text{-CO}$ ), 139.7 ( $\text{C}_8$ ), 127.6 ( $\text{C}_{14}$ ), 75.5 ( $\text{C}_{15}$ ), 68.0 ( $\text{C}_{16}$ ), 64.8 ( $\text{C}_{18}$ ), 54.7 ( $\text{C}_9$ ), 53.7 ( $\text{C}_1$ ), 50.5 ( $\text{C}_3$ ), 50.3 ( $\text{C}_5$ ), 44.5 ( $\text{C}_{10}$ ), 43.7 ( $\text{C}_4$ ), 37.3 ( $\text{C}_{13}$ ), 36.1 ( $\text{C}_7$ ), 32.2 ( $\text{C}_{12}$ ), 27.6 ( $\text{C}_{19}$ ), 23.4 ( $\text{C}_{17}$ ), 22.8 ( $\text{C}_6$ ), 20.8 ( $-\text{CH}_3\text{-CO}$ ), 18.7 ( $\text{C}_{11}$ ), 16.2 ( $\text{C}_{20}$ )。

## 参考文献

## Studies on the Chemical Constituents of Glandularstalk St. Paulswort

### (*Siegesbeckia pubescens*)( II )

Fu Hongzheng, Feng Rui, et al

Plants of the genus *Siegesbeckia* L. have been used as a Chinese traditional medicine, "Xi Xian", for expelling wind, removing dampness, and relieving rigidity of muscles and joints. In this thesis, the chemical constituents of the herb *S. pubescens* were studied. Two novel compounds were isolated from its ethanol extract, the structures of which were identified by spectral methods of 2D NMR, MS and IR, as 12-hydroxy-kirenol and 2-keto-16-acetyloxykirenol.

## 黄花铁线莲化学成分研究

张家口医学院(075029)

石 钺\*

中国医学科学院

药用植物研究所 王慧丽

中国协和医科大学

**摘 要** 从黄花铁线莲 *Clematis intricata* Bunge 的地上部分分得 5 个结晶性化合物, 经理化和光谱分析鉴定为  $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, I), 东莨菪内酯(scopoletin, II), 山柰酚(kaempferol, III), 槲皮素(querctetin, IV)和硝酸钾(V), 其中化合物 III, IV 和 V 为首次从该属植物中获得。

**关键词** 黄花铁线莲 化学成分

黄花铁线莲系毛茛科铁线莲属草本植物 *Clematis intricata* Bunge, 主治风湿关节炎和关节痛。我们曾对其醇提物做过初步药理学实验, 结果表明对动物的血压有迅速显著的降压作用, 对离体蟾蜍心脏也有抑制作用, 且无溶血现象, 认为其降压作用可能与对心脏的抑制有关。鉴于该植物在本地资源极其丰富, 为了合理地开发和利用这一植物资源, 我们对其地上部分的化学成分进行了研究, 从中获得 5 个化合物, 经光谱法分析鉴定了它们的结构。

### 1 仪器与材料

熔点用 X-4 型显微熔点测定仪(温度计

未校正)测定; UV 用 Philips PYE Unicam PU8800 型紫外光谱仪测定; IR 用 HITACHI260-50 型红外光谱仪测定; MS 用 ZAB-HS 型质谱仪测定; <sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR 用 Varian300 型核磁共振仪测定(TMS 为内标); 柱层析用硅胶 H(100~200 目)为青岛海洋化工厂产品。

黄花铁线莲采自河北省张家口市郊, 经张家口医学院中药教研室姜希强副教授鉴定为毛茛科铁线莲属 *Clematis intricata* Bunge 原植物。

### 2 提取与分离

黄花铁线莲地上部分 5 kg 适度粉碎后,

\* Address: Shi Yue, Zhangjiakou Medical College, Zhangjiakou

石钺, 1990 年于白求恩医科大学药物化学专业研究生毕业, 获得医学硕士学位。现为张家口医学院有机化学教研室副教授, 教研室副主任, 曾参与完成课题“长白山产猕猴桃植物化学成分和免疫调节作用研究”, 该课题 1995 年获得吉林省卫生厅科研成果三等奖。主持完成课题“软枣猕猴桃多糖 AAPS I、AAPS II 和 AAPS III 的分离纯化及组成单糖鉴定”, 该课题 1996-06 月获得河北省教委科技成果三等奖。