

· 有效成分 ·

抱茎苦苣菜化学成分的研究

封锡志¹,徐绥绪^{1*},姚金鹏¹,沙沂²,李文¹

(1. 沈阳药科大学 植化教研室,辽宁 沈阳 110015; 2 沈阳药科大学 分析测试中心,辽宁 沈阳 110015)

摘要:目的 研究抱茎苦苣菜 *Ixeris sonchifolia* 全草的化学成分。方法 利用各种色谱技术进行分离纯化,通过理化方法及光谱 (IR, ESI-MS, ¹HNM R, ¹³CNM R, HM QC和 HMBC)分析鉴定其化学结构。结果 从抱茎苦苣菜全草的氯仿提取物中分离得到 6个化合物,分别鉴定为:蒲公英烷-20烯- β , 16 α -二羟基-3-乙酯 (taraxaster-20-en- β , 16 α -diol-3-acetate, I), 蒲公英甾醇乙酯 (taraxasteryl acetate, II), (*E*)-2, 5-二羟基桂皮酸 [(*E*)-2, 5-dihydroxy cinnamic acid, III], 本犀草素 (luteolin, IV), 棕榈酸 (palmitic acid, V) 和 β -谷甾醇 (β -sitosterol, VI)。结论 化合物 I 为新化合物, II 为首次从该种植物中分离得到。

关键词:抱茎苦苣菜;三萜类化合物;蒲公英烷-20烯- β , 16 α -二羟基-3-乙酯

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2001)02-0097-03

Studies on chemical constituents of *Ixeris sonchifolia*FENG Xi-zhi¹, XU Sui-xu¹, YAO Jin-peng¹, SHA Yi², LI Wen²

(1. Department of Phytochemistry, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang Liaoning 110015, China; 2. Test Center of Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang Liaoning 110015, China)

Abstract Object To study the chemical constituents of whole plant *Ixeris sonchifolia*. **Methods** Various chromatographic techniques were employed for the isolation and purification of its constituents; and structurally identified by spectral analysis (IR, ESI-MS, ¹HNM R, ¹³CNM R, HM QC and HMBC) and chemical evidences. **Results** 6 compounds were identified from its chloroform extract as taraxaster-20-en- β , 16 α -diol-3-acetate (I); taraxasteryl acetate (II); (*E*)-2, 5-dihydroxy cinnamic acid (III); luteolin (IV); palmitic acid (V); and β -sitosterol (VI). **Conclusion** Compound I was a new compound and II was found in this plant for the first time.

Key words *Ixeris sonchifolia* Hance; triterpenoids; taraxaster-20-en- β , 16 α -diol-3-acetate

抱茎苦苣菜 *Ixeris sonchifolia* Hance 为菊科苦苣菜属植物,分布于我国的东北三省、内蒙古等地,具有清热解毒、排脓、止痛之功效^[1]。文献报道该药对循环系统具有增加冠脉流量、改善心肌循环等作用;对血液系统能显著抑制血小板聚集功能,明显增加纤维蛋白溶解酶的活性^[2-4],有望开发成为治疗心脑血管系统疾病的药物。我们从抱茎苦苣菜全草的氯仿提取物中分离得到 6 个化合物,经理化常数的测定和光谱 (IR, ESI-MS, ¹HNM R, ¹³CNM R, ¹H-¹HCO SY, HM QC, HMBC)解析,确定了它们的结构。

化合物 I: 无色针状结晶, Liebermann-Berchard 反应阳性。ESI-MS 给出准分子离子峰为 485 (M⁺ + 1), 结合 ¹HNM R, ¹³CNM R 和 DEPT 谱

推出分子式为 C₃₂H₅₂O₃。 ¹³CNM R 谱中共有 32 个碳信号, δ 171.0, 21.3 显示存在一个乙酰基, ¹HNM R δ 在 2.04 (3H, s) 可确证乙酰基的存在, 说明此化合物为一乙酰化的三萜。IR 光谱中有 3 400 (OH), 1 735 (C=O) 和 1 639 (C=C) cm⁻¹ 吸收峰。 ¹HNM R 显示结构中有一个烯氢 δ 5.57 (1H, d, J = 6.3 Hz), 两个连氧碳次甲基质子 δ 4.44 (1H, dd, J = 10.5, 5.7 Hz), 3.30 (1H, d, J = 6.6 Hz) 及一个乙酰基的甲基质子 δ 2.05 (3H, s)。 ¹³CNM R 证明了结构中有一个双键 δ 145.7, 121.9, 两个连氧碳 δ 81.0, 74.0 将其 ¹³CNM R 数据与文献报道的蒲公英烷-20烯- β , 16 α -二醇^[5] (I a) 相对照 (表 1), 除多出一个乙酰基信号及 3 位由于乙酰化而产生的位移外, 其他数据均一致。HMBC 谱中可以观察到乙酰基的羰基与

* 收稿日期: 2000-04-28

作者简介: 封锡志, 男, 1996年7月毕业于山东医科大学药理学系, 获理学学士学位, 现在沈阳药科大学攻读药物化学博士学位, 主要从事天然产物的化学结构和药理活性研究。

* 通讯联系人: 博士研究生导师 电话: 024-23843711-3715

H-3存在远程相关,可以确定乙酰基连在 3位上;而连氧碳 $\delta 74.1$ 则与 28位甲基存在远程相关,则进一步确定羟基连在 16位上。因此,确定该化合物的结构为蒲公英烷-20烯- β ,16 α -二羟基-3-乙酯。此化合物未见文献报道,为一新化合物(见图 1)

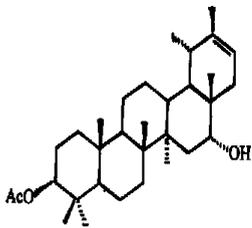


图 1 化合物I 的化学结构式

1 仪器和材料

熔点用 Fisher-Johns型熔点仪测定,温度计未校正;红外光谱用 Bruker IFS 55型红外光谱仪测定;电喷雾质谱用 Finnigan LCQ型液质连用质谱仪测定;核磁共振用 Bruker ARX 300型超导核磁共振仪测定;薄层层析及柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品;溶剂和显色剂均为分析纯和化学纯。

2 提取和分离

抱茎苦蕒菜全草 5 kg,粉碎后用 70%乙醇多次回流提取,减压回收溶剂得浸膏 1 230 g,悬浮于水中,分别用氯仿、乙酸乙酯、正丁醇依次萃取,减压回收溶剂,得 80 g 氯仿萃取物、30 g 乙酸乙酯萃取物和 80 g 正丁醇萃取物。氯仿萃取物用常压柱层析(硅胶 H, 200~300目),石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,得 10个部分,再分别反复硅胶柱层析及重结晶,得化合物 I~VI。

3 鉴定

化合物 I: 无色针状结晶(氯仿), mp 244 °C~246 °C, $[\alpha]_D^{20} = -32.0^\circ$ (c, 0.1, CHCl₃), Liebermann-Berchard 反应阳性。IR (KBr) cm^{-1} : 3 400 (OH), 1 735 (-COOR), 1 639 (C=C)。ESI-MS (m/z): 485 ($M^+ + 1$)。¹H NMR δ (CDCl₃): 0.66 (3H, s, CH₃-28), 0.85 (3H, s, CH₃-25), 0.86 (3H, s, CH₃-23), 0.88 (3H, s, CH₃-26), 0.99 (3H, s, CH₃-27), 1.04 (3H, d, J= 4.8 Hz, CH₃-29), 1.05 (3H, s, CH₃-24), 1.69 (3H, s, CH₃-30), 2.05 (3H, s, Ac), 3.30 (1H, d, J= 6.6 Hz, H-16), 4.44 (1H, dd, J= 10.5, 5.7 Hz), 5.57 (1H, d, J= 6.6 Hz, H-21)。¹³C NMR 数据见表 1。

化合物 II: 无色针状(氯仿), Liebermann-Berchard 反应阳性。¹³C NMR 谱中共有 32个碳信号, $\delta 170.98, 21.3$ 显示存在一个乙酰基,说明该化

表 1 化合物I 和 I a 的 ¹³C NMR (75 MHz) 的光谱数据 (CHCl₃)

C	I	I a	C	I	I a
1	38.5	38.5	16	74.0	74.0
2	27.6	27.8	17	37.8	37.8
3	81.0	79.0	18	41.0	41.0
4	38.2	38.8	19	36.5	36.8
5	55.4	55.5	20	145.7	145.6
6	18.2	18.2	21	121.9	121.9
7	34.2	34.3	22	29.9	29.9
8	41.2	41.2	23	28.0	28.1
9	50.4	50.5	24	16.1	16.2
10	37.1	37.2	25	16.5	16.6
11	21.6	21.4	26	16.4	16.4
12	23.7	23.6	27	14.7	14.5
13	38.7	38.7	28	18.1	18.2
14	43.3	43.5	29	22.9	22.7
15	26.8	26.6	30	21.8	21.6
			COCH ₃	171.0	
			COCH ₃	21.3	

合物可能为乙酰化的三萜类化合物。IR (KBr) cm^{-1} : 2 942, 1 730, 1 639, 1 451, 1 370, 1 247。ESI-MS (m/z): 469 ($M^+ + 1$)。¹H NMR δ (CDCl₃): 0.74 (3H, s, CH₃), 0.85 (9H, s, CH₃ × 3), 0.88 (3H, s, CH₃), 0.93 (3H, d, J= 5.0 Hz, CH₃), 1.02 (3H, s, CH₃), 2.04 (3H, s, CH₃), 4.50 (1H, m), 4.61 (1H, brs), 4.62 (1H, brs)。¹³C NMR (CDCl₃) δ 38.5 (C-1), 26.2 (C-2), 81.0 (C-3), 37.8 (C-4), 55.5 (C-5), 18.2 (C-6), 34.1 (C-7), 41.0 (C-8), 50.5 (C-9), 37.1 (C-10), 21.5 (C-11), 23.7 (C-12), 39.2 (C-13), 42.1 (C-14), 26.7 (C-15), 38.3 (C-16), 34.6 (C-17), 48.7 (C-18), 39.4 (C-19), 154.7 (C-20), 25.7 (C-21), 38.9 (C-22), 28.0 (C-23), 15.9 (C-24), 16.5 (C-25), 16.4 (C-26), 14.8 (C-27), 19.5 (C-28), 25.5 (C-29), 107.2 (C-30), 21.3 (-OCOCH₃), 170.98 (-OCOCH₃)。以上数据与文献报道蒲公英甾醇乙酯^[5]一致,故可确定为蒲公英甾醇乙酯。

化合物 III: 黄色粉末, mp 206 °C~207 °C。¹H NMR δ (pyridine-d₅): 7.27 (1H, d, J= 8.2 Hz, H-3), 7.19 (1H, dd, J= 7.6, 2.0 Hz, H-4), 7.63 (1H, d, J= 2.0 Hz, H-6), 8.08 (1H, d, J= 15.6 Hz, H-7), 6.76 (1H, d, J= 15.6 Hz, H-8)。¹³C NMR δ (pyridine-d₅): 127.2 (C-1), 147.5 (C-2), 116.6 (C-3), 115.6 (C-4), 145.5 (C-5), 116.8 (C-6), 145.1 (C-7), 121.8 (C-8), 169.8 (C-9)。根据以上数据,化合物 III 为 (E)-2,5-二羟基桂皮酸,与文献相符^[6]。

化合物 IV: 黄色针晶, mp 328 °C~330 °C。¹H NMR ¹³C NMR 数据与文献^[7,8]报道的木犀草素

一致,故化合物IV确定为木犀草素

化合物V:白色固体(氯仿-甲醇), mp 63℃~65℃。其 R_f值与 IR EI-MS数据与参考文献^[9]一致,且与对照品棕榈酸混合测熔点不下降,故确定该化合物为棕榈酸

化合物VI:黄色针晶, mp 138℃~139℃。Liebermann-Berchard反应阳性 其 R_f值与 IR光谱与β-谷甾醇对照品一致,且与其混合测熔点不下降,故鉴定该化合物为β-谷甾醇

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上册. 上海: 上海人民出版社, 1977.
[2] 冯玉书, 桂绿荷, 魏文庄, 等. 抱茎苦苣菜对心血管系统的药理作用 [J]. 中草药通讯, 1979, 10(3): 31-34.

- [3] 桂绿荷, 冯玉书, 徐暑民, 等. 苦碟子治疗冠心病的研究 [J]. 沈阳药学院学报, 1981, 13: 18-22.
[4] 冯玉书, 桂绿荷, 徐暑民, 等. 苦碟子治疗冠心病的研究 [J]. 沈阳药学院学报, 1981, 13: 23-29.
[5] Shashi B M, Kunda A P. ¹³C NMR spectral of pentacyclic triterpenoids—a compilation and some salient features [J]. Phytochemistry, 1994, 37(6): 1517-1575.
[6] 马继元, 王峰涛, 徐珞珊, 等. 抱茎苦苣菜 *Ixeris sonchifolia* Hance的化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 1998, 29(2): 94-96.
[7] Ternai B, Markham K R. Carbon-13 NMR Studies of flavonoids-I flavones and flavonols [J]. Tetrahedron, 1976, 32: 565-569.
[8] Markham K R, Ternai B. ¹³C NMR of flavonoids-II flavonoids other than flavone and flavonol aglycones [J]. Tetrahedron, 1976, 32: 2607-2612.
[9] 从浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.

白桦叶中的二苯基庚烷类化合物

王素娟, 裴月湖*

(沈阳药科大学 天然药物研究室, 辽宁 沈阳 110015)

摘要: 目的 对白桦叶的化学成分做系统研究, 以更好的开发利用我国的植物资源。方法 采用硅胶柱、凝胶柱及制备薄层色谱法进行分离, 通过波谱技术 (¹H NMR, ¹³C NMR, ¹H-¹H COSY, HMQC, HMBC, NOESY) 进行结构鉴定。结果 分离鉴定了 4种二苯基庚烷类化合物, 槭木素丁 (I), 氧杂二苯庚烯 (II), 17-甲基-15-甲氧基-7-氧代槭木素丁 (III), 槭木素十一 (IV)。结论 化合物 III, IV 均首次从本种植物中分离得到, 并纠正了化合物 III 的碳谱数据归属。

关键词: 白桦叶; 桦木属; 化学成分; 二苯基庚烷类化合物

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)02-0099-03

Diarylheptanoids from leaves of *Betula platyphylla*

WANG Su-juan, PEI Yue-hu

(Department of Natural Product Chemistry, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang Liaoning 110015, China)

Abstract Object To study the chemical constituents of *Betula platyphylla* Suk. for the better development and utilization of botanic resources of our country. **Methods** The constituents were isolated by column chromatography (silica gel and Sephadex LH20) and preparative TLC, and identified by means of spectral data (¹H NMR, ¹³C NMR, ¹H-¹H COSY, HMQC, HMBC, NOESY). **Results** 4 diarylheptanoids were obtained and elucidated as acerogenin E (I), (3R)-3, 5'-dihydroxy-4'-methoxy-3', 4'-oxo-1, 7-diphenylheptene (II), 15-methoxy-17-O-methyl-7-oxoacerogenin E (III), acerogenin K (IV). **Conclusion** Compounds III and IV were isolated for the first time from this plant and the assignment of ¹³C NMR data of compound III was corrected.

Key words leaves of *Betula platyphylla* Suk.; *Betula* L; chemical constituents; diarylheptanoids

白桦 *Betula platyphylla* Suk. 为桦木科桦木属植物, 桦树皮和桦树汁具有清热利湿、镇咳祛痰等功效。在我国白桦分布范围广, 植物资源丰富, 但研究开发甚少, 仅王建华报道了桦树皮的镇咳祛痰成

分^[1]。国外对桦木属植物在化学、药理及开发利用等方面研究较多, 尤其是日本学者对日本境内的桦木属植物做了系统研究。因此, 极有必要对我国白桦进行研究, 以更好的开发利用我国丰富的植物资源。我