

细梗紫菊中的化学成分

叶晓霞*, 王明奎, 黄可新*, 官家发, 董生*

(中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 目的 对细梗紫菊 *Notoseris gracilipes* 全草的化学成分进行分离纯化、结构鉴定和抗菌活性测试。方法 以甲醇室温提取, 采用各种色谱技术进行分离纯化, 根据 NMR 等波谱数据鉴定结构, 按常规方法进行抗菌活性的定性测定。结果 从细梗紫菊全草的甲醇提取物中分离鉴定出 12 个化合物, 其中 8 个为倍半萜内酯: jacquilenin (), scorzoid (), ixerisoid D (), austriecin (), notoserolide A (), crepidiaside A (), crepidiaside B () 和 lactuside B ()。另外 4 个化合物分别鉴定为 6, 7-二羟基香豆素(), 野葛苷(), 木犀草素-7-葡萄糖苷() 和胡萝卜苷(), 倍半萜内酯的抗菌实验表明化合物 和 对蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus* AS. 1. 1688) 的生长有抑制作用。结论 这些化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 细梗紫菊; 倍半萜内酯; 抗菌活性

中图分类号: R 284. 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)11-0970-03

Chemical constituents of *Notoseris gracilipes*

YE Xiao-xia, WANG Ming-kui, HUANG Ke-xin, GUAN Jia-fa, DING Li-sheng

(Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu Sichuan 610041, China)

Abstract: **Object** To investigate the chemical constituents from the whole plant of *Notoseris gracilipes* Shih. **Methods** Compounds were isolated by various column chromatography and identified by

spectral analysis. **Results** Eight sesquiterpene lactones and four other compounds were isolated and identified as jacquilenin (), scorzoid (), ixerisoid D (), austriecin (), notoserolide A (), crepidiaside A (), crepidiaside B (), and lactuside B (). The other four were 6, 7-dihydroxycoumarin (), cichoriin (), luteolin-7-glucoside (), and daucosterol (). Among them, compounds and showed antibacterial activity against *Bacillus cereus* AS. 1. 1688. **Conclusion** All compounds were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Notoseris gracilipes* Shih; sesquiterpene lactone; antibacterial activity

菊科紫菊属 *Notoseris* sp., 是我国种子植物的一个特有属, 主要分布在南方各省^[1]。化学预试以及我们对南川紫菊^[2]和光苞紫菊^[3]的研究表明该属植物含有大量的倍半萜内酯, 这类化合物具有多种生理活性, 如细胞毒作用、镇痛作用、驱虫杀虫以及昆虫拒食作用等^[4]。我们从细梗紫菊全草中共分离鉴定出 8 个倍半萜内酯和 4 个其它类型的化合物: jacquilenin (), scorzoid (), ixerisoid D (), austriecin (), notoserolide A (), crepidiaside A (), crepidiaside B (), lactuside B (), 6, 7-二羟基香豆素(), 野葛苷(), 木犀草素-7-葡萄糖苷() 和胡萝卜苷(), 其中倍半萜内酯的抗菌实验表明化合物 和 对蜡状芽孢杆

菌(*Bacillus cereus* AS. 1. 1688) 的生长有抑制作用。上述化合物均为首次从该植物中分离得到, 化合物

~ 化学结构式见图 1。

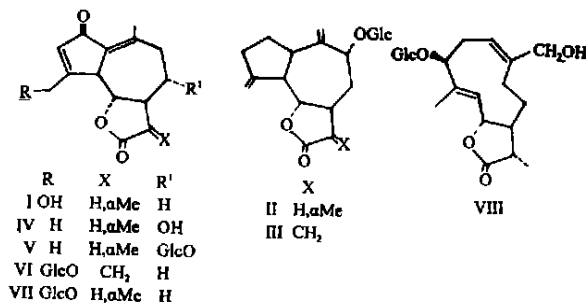


图 1 化合物 ~ 的化学结构式

收稿日期: 2001-01-05

基金项目: 中国科学院生物科技特支项目(STZ-97-3-08)

作者简介: 叶晓霞(1969-), 女, 温州医学院化学教研室讲师。TEL: (0577) 8834544(325003)

丁立生(158-), 通讯联系人, 男, 博导。TEL: (028) 5226292 E-mail: lsding@cib.ac.cn

* 客座研究人员 工作单位: 温州医学院化学教研室

1 仪器和材料

FAB-MS 用 VG Auto Spec-3000 型仪测定。红外光谱用 Nicolet MX-1 型仪测定, KBr 压片。NMR 用 Bruker AC-300P 型仪测定, TMS 为内标。X-单晶衍射由 Siemens P-4 型仪测定。柱层析和薄层层析硅胶为青岛海洋化工厂生产, 反相层析所用 Lobar RP-8(40 ~ 63 μm) B 型柱为 Merck 产品, 树脂 MCI (37 ~ 75 μm) 为三菱化工产品。植物样品采自重庆南川金佛山, 凭证标本由重庆市药物种植研究所刘正宇副研究员鉴定。

2 提取和分离

取细梗紫菊全草干粉 4.5 kg, 以 MeOH 室温浸提 2 次共 15 d, 提取液浓缩后加入适量水, 以石油醚脱脂后用 EtOAc 萃取 3 次, 回收溶剂得萃取物 30 g, 取 28 g 用树脂 MCI 柱脱去叶绿素, 反复进行硅胶柱层析(氯仿-丙酮或氯仿-甲醇梯度洗脱) 和 RP-

8 反相硅胶柱层析(甲醇-水梯度洗脱), 分离纯化得到 (150 mg), (36 mg), (28 mg), (1.5 g), (127 mg), 和 的混合物(20 mg), (2 g) 和 (24 mg)。

经 EtOAc 萃取后的水液, 用大孔吸附树脂(D-101) 柱吸附, 乙醇洗脱得浸膏 17 g, 将其同样反复进行硅胶柱层析和 RP-8 反相胶柱层析分离纯化得到 (3.0 g), (500 mg), (20 mg) 和 (80 mg)。

3 结构鉴定

化合物 : 无色晶体, mp 163 ~ 165 , 在硅胶 GF₂₅₄ TLC 上于紫外灯下显紫红色。¹³CNMR [(CD₃)₂CO] 数据(表 1) 与 jacquilenin 文献值^[5] 吻合, 其结构以 X-单晶衍射分析得到确证。

化合物 : 白色粉末, TLC 硫酸显色呈紫色。¹³CNMR(CD₃OD) 数据(表 1) 与文献^[6] 对照, 鉴定为 scorzoside。

表 1 化合物 ~ 的¹³CNMR 化学位移(δ)

C 位										
1	132.4	42.6	41.5	132.6	132.8	132.1	132.1	128.7		
2	195.4	33.7	34.0	197.1	194.9	195.7	195.8	33.3	161.0	160.7
3	132.8	30.7	30.8	134.4	134.9	134.4	134.2	84.1	111.8	113.6
4	175.0	154.5	154.1	172.7	170.6	169.6	170.0	141.4	144.7	144.3
5	50.3	52.8	52.5	51.0	50.3	50.5	50.3	128.4	112.6	113.2
6	84.4	87.6	88.2	81.7	81.2	84.8	84.4	82.5	143.1	143.8
7	56.4	40.0	40.2	60.8	59.2	52.9	56.2	55.5	150.6	149.0
8	26.5	38.5	38.0	68.5	77.0	24.7	26.3	29.4	102.9	103.6
9	38.0	84.0	83.8	47.3	45.9	37.6	38.0	37.0	148.7	148.0
10	153.2	152.7	152.4	148.1	146.7	153.6	154.0	142.0	111.0	112.8
11	41.6	45.2	141.2	40.8	39.9	140.3	41.6	43.3		
12	177.7	180.0	172.4	179.6	178.0	170.4	178.2	181.3		
13	12.5	13.3	120.8	14.3	15.2	118.7	12.4	13.4		
14	21.3	112.6	113.0	20.5	20.8	21.6	21.4	58.9		
15	62.8	108.3	108.6	18.6	19.5	69.1	69.2	11.8		
1'		103.4	103.5		104.1	103.7	103.7	102.5		101.2
2'		75.2	75.2		73.8	74.6	74.6	75.2		73.4
3'		78.1	78.1		77.2	77.5	77.3	78.0		77.5
4'		71.3	71.3		70.1	71.2	71.2	71.8		70.0
5'		77.8	77.8		77.1	77.5	77.5	78.0		76.1
6'		62.5	62.5		61.2	62.5	62.4	62.8		60.9

化合物 : 白色粉末, TLC 硫酸显色呈紫色。¹³CNMR(CD₃OD) 数据见(表 1) 与 ixeriside D 的文献值^[7] 吻合。

化合物 : 棱柱状晶体, mp 122 ~ 124 , 在硅胶 GF₂₅₄ TLC 上于紫外灯下显紫红色。IR(KBr) cm⁻¹: 3 497, 3 393, 2 928, 1 766, 1 680, 1 635, 1 615。¹³CNMR(CD₃OD) 数据见表 1。上述数据与 austriin^[2] 标准品一致, 作 TLC 对照 R_f 值也相同。

化合物 : 白色粉末, mp 246 ~ 248 , 在硅胶 GF₂₅₄ TLC 上于紫外灯下显紫红色。IR(KBr) cm⁻¹: 3 425, 2 923, 1 753, 1 667, 1 612。¹³CNMR

(DMSO-d₆) 数据见表 1。上述数据与 notoserolide A^[2] 一致, 与标准品作 TLC 对照 R_f 值也相同。

化合物 和 : 白色粉末, 在硅胶 GF₂₅₄ TLC 上于紫外灯下显紫红色。负离子 HRFAB-MS 显示的 2 个准分子离子峰 (m/z: 421.1638 [M - H]⁻, 423.1637 [M - H]⁻) 提示其为 2 个成分的混合物, 分子量分别为 422(C₂₁H₂₈O₉) 和 424(C₂₁H₂₈O₉)。IR (KBr) cm⁻¹: 3 428, 2 923, 1 762, 1 676, 1 617。¹³CNMR[CD₃] ₂CO 数据(表 1) 与文献^[8] 对照, 和 分别鉴定为 crepidiaside A 和 crepidiaside B。

化合物 : 无定形粉末, TLC 硫酸显色呈紫色。

IR(KBr) cm^{-1} : 3 407, 2 925, 1 757, 1 637。 ^{13}C NMR (CD₃OD)数据见表 1。上述数据与 lactuside B^[9]一致。

化合物：黄色固体,紫外灯(UV₂₅₄)下显蓝色荧光。IR(KBr) cm^{-1} : 3 200, 1 666, 1 616, 1 565。 ^1H NMR(DMSO-*d*₆) δ 10.20(s, OH-7), 9.40(s, OH-6), 7.84(1H, d, J= 9.5 Hz, H-4), 6.96(s, H-5), 6.72(s, H-8), 6.15(1H, d, J= 9.5 Hz, H-3)。 ^{13}C NMR(DMSO-*d*₆)数据与 6, 7-二羟基香豆素的文献值^[10]一致。

化合物：白色粉末,紫外灯(UV₂₅₄)下显桔红色荧光。IR(KBr) cm^{-1} : 3 399, 2 924, 1 693, 1 628, 1 568。 ^1H NMR(DMSO-*d*₆) δ 9.08(s, OH-6), 7.93(1H, d, J= 9.3 Hz, H-4), 7.13(1H, s, H-5), 7.09(1H, s, H-8), 6.31(1H, d, J= 9.3 Hz, H-3), 4.95(1H, s, J= 7 Hz, H-1)。 ^{13}C NMR(DMSO-*d*₆)数据见表 1。上述数据与野莴苣苷(7-*O*- β -D-葡萄糖基-6-羟基香豆素)^[10, 11]一致。

化合物：黄色结晶, mp 255 ~ 260, 紫外灯(UV₂₅₄)下显黄色荧光。 ^1H NMR和 ^{13}C NMR数据与文献^[12]比较, 将其鉴定为木犀草素-7-葡萄糖苷(3', 4', 5, 7-四羟基黄酮-7-*O*-葡萄糖苷)。

化合物：白色粉末, 5% 硫酸-乙醇液显紫红色。与胡萝卜苷标准品对照, TLC 的 R_f 值相同, ^{13}C NMR数据也吻合^[13]。

4 活性测试

参照文献方法^[14], 以大肠杆菌(*Escherichia coli* A1A 2.16)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus* No. 209)、蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus* AS.1.1688)、白色假丝酵母(*Candida albicans*

No.01)和黑曲霉(*Aspergillus niger* No.3.324)作指示菌进行抗菌活性测试, 结果表明 和 对革兰氏阳性细菌的代表之一蜡状芽孢杆菌(*B. cereus* AS.1.1688)的生长具有抑制作用, 其最低抑菌浓度有待进一步测定。

参考文献:

[1] 应俊生, 张玉龙. 中国种子植物特有属[M]. 北京: 科学出版社, 1994.

[2] Xu F L, Tian J, Li M L, *et al.* Sesquiterpene lactones from *Notoseris porphyrolpis* [J]. Chinese Chemical Letters, 2000, 11(10): 905-908.

[3] Ye X X, Chen J S, Wang M K, *et al.* A new sesquiterpene lactone glucoside from *Notoseris psilolpis* [J]. Chinese Chemical Letters, 2000, 11(11): 1007-1008.

[4] 徐任生. 天然产物化学[M]. 北京: 科学出版社, 1997.

[5] Kanayama T, Tada M. Sesquiterpene lactones from flowers of *Picris hieracioides* L. [J]. Bull Chem Soc Jpn., 1988, 61(8): 2971-2972.

[6] Bryanskii O V, Tolstikhina V V, Zinchenko S V, *et al.* A sesquiterpene glucoside from cultivated cells of *Scorzonera hispanica* [J]. Khim Prii Soedin, 1992, 28(6): 640-645.

[7] Warashina T, Ishino M, Miyase T, *et al.* Sesquiterpene glycosides from *Ixeris debilis* and *Ixeris repens* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(10): 3217-3224.

[8] Adegawa S, Miyase T, Ueno A, *et al.* Sesquiterpene glycosides from *Crepidiastrum keiskeanum* Nakai [J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33(11): 4906-4911.

[9] Nishimura K, Miyase T, Ueno A, *et al.* Sesquiterpene lactones from *Lactuca laciniata* [J]. Phytochemistry, 1986, 25(10): 2375-2379.

[10] 龚云淮. 天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移[J]. 昆明: 云南科技出版社, 1986.

[11] Kuwajima H, Morita M, Takaishi K, *et al.* Secoiridoid, coumarin and secoiridoid-coumarin glucosides from *Fraxinus chinensis* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(4): 1277-1280.

[12] Mizuno M, Kato M, Iinuma M, *et al.* Acylated luteolin glucosides from *Salix gilgiana* [J]. Phytochemistry, 1987, 26(8): 2418-2420.

[13] 王俊儒, 彭树林, 王明奎, 等. 大火草根部大化学成分[J]. 植物学报, 1999, 41(1): 107-110.

[14] 周德庆. 微生物学实验手册[M]. 上海: 上海科学出版社, 1986.

鼓槌石斛化学成分的研究

杨虹^{1, 2}, 龚燕晴¹, 王峥涛^{1, 2}, 徐珞珊¹, 胡之璧², 徐国钧¹

(1. 中国药科大学生药研究中心, 江苏 南京 210038; 2. 上海中医药大学中药研究所, 上海 200032)

摘要: 目的 研究鼓槌石斛的化学成分, 为阐明其活性成分, 开发其资源提供科学依据。方法 采用胶柱层析法进行分离, 根据光谱数据鉴定结构。结果 从中分得 10 个化合物, 分别为: erianin (), chrysotobibenzy (), chrysotoxene (), confusarin (), erianthridin (), dendroflorin (), chrysotoxone (), dengibisin () 和 β -sitosterol (), daucosterol ()。结论 化合物 为首次从石斛属植物中分得, 化合物 为首次从该植物中分

收稿日期: 2000-12-07
作者简介: 杨虹(1971-), 女, 甘肃兰州人, 中国药科大学生药专业 1999 级博士研究生。
王峥涛(1956-), 男, 辽宁朝阳人, 中国药科大学生药学教授。