

紫菀中的多元酚类化合物

卢艳花¹,王峥涛^{1*},徐珞珊¹,吴子斌^{2*}

(1. 中国药科大学 生药研究室,南京 210038; 2. 香港中文大学 生物化学系)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)01-0017-02

紫菀为常用中药,具润肺下气、止咳祛痰之功效。主治气逆咳嗽、痰吐不利、肺虚久咳、痰中带血等症,在中医临床处方及中成药中用量很大。中国药典(1995年版)记载其来源为菊科植物紫菀 *Aster tataricus* L. f. 的干燥根茎及根,销全国大部分地区。文献报道紫菀中主要含三萜类^[1-3]、环肽^[4-9]、寡肽^[10]等成分,但止咳祛痰有效成分尚未确定。为了进一步确定其有效成分,为制定质量标准提供科学依据,我们对其化学成分进行了系统的研究,从中分离得到 20 余个单体化合物,鉴定出 14 个,部分已报道^[11],现报道另外的 5 个酚类和 1 个三萜类化合物。它们的结构经理化常数测定和波谱分析,鉴定为槲皮素(querletin, I)、山柰酚(kaempferol, II)、3-甲氧基山柰酚(kaempferol-3-OMe, III)、东莨菪素(scopoletin, IV)、大黄素(emodin, V)、 β -香树脂(β -amyrin, VI)。其中 V 为首次从菊科植物中分得; IV 为首次从紫菀属植物中分得; II、III、VI 为首次从该植物中分得。

1 仪器和材料

熔点测定用 X4 显微熔点测定仪(北京光电设备厂),温度未经校正。NMR 用 Bruker 300 核磁共振仪测定, TMS 为内标。IR 用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定。薄层层析及柱层析用硅胶为青岛海洋化工厂出品,所用试剂均为分析纯。

紫菀 *A. tataricus* 1997 年 11 月购自安徽亳州药材市场,经作者鉴定无误,凭证标本存于中国药科大学中药标本馆。

2 提取与分离

紫菀干燥根及根茎粗粉 8 kg,用丙酮回流提取,回收丙酮,得浸膏 200 g,经过反复硅胶柱层析和制备薄层层析,以石油醚-乙酸乙酯和氯仿-甲醇梯度洗脱,经反复精制得化合物 I ~ VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄绿色针晶(甲醇), mp 312℃ ~ 313℃。UV: ¹H ¹³CNMR 数据与文献^[12]中报道的 querletin 一致,与标准品共 TLC,其 R_f 值一致,混合熔点不下降,故该化合物鉴定为槲皮素。

化合物 II: 黄绿色粉末(甲醇), mp 262℃ ~ 264℃。¹H NMR 和 ¹³CNMR 光谱数据与文献^[12]中报道的 kaempferol 一致,与标准品共 TLC,其 R_f 值一致,混合熔点不下降,故该化合物鉴定为山柰酚。

化合物 III: 黄绿色粉末(甲醇), mp 291℃ ~ 292℃。UV $\lambda_{\max}$ (MeOH): 332, 268 nm; IR (KBr) cm⁻¹: 3500 (OH), 1648 (C=O); HCl-Mg 粉反应阳性, AlCl₃ 显色荧光加强,故推测该化合物为黄酮类化合物。¹H NMR 谱与化合物 II 比较在 δ 3.78 处多 1 个甲氧基信号。与 3-甲氧基山柰酚标准品 TLC,其 R_f 值一致,混合熔点不下降,故该化合物鉴定为 3-甲氧基山柰酚。

化合物 IV: 浅黄色针晶(氯仿), mp 207℃ ~ 208℃,¹H NMR (CDCl₃) 和 ¹³CNMR (CDCl₃) 光谱数据均与文献^[13]报道的东莨菪素一致,故该化合物 IV 鉴定为东莨菪素。

化合物 V: 橙色针晶(丙酮), mp 256℃ ~ 257℃,¹H NMR (DMSO-d₆) 和 ¹³CNMR (DMSO-d₆) 光谱数据均与文献^[14]报道的大黄素一致,故该化合物鉴定为大黄素。

化合物 VI: 白色颗粒状结晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 197℃ ~ 198℃, L-B 反应阳性, APCI-MS [M+H]⁺ 427, IR (KBr) cm⁻¹: 3483 (OH), ¹H NMR (CDCl₃) 示有 8 个角甲基和 1 双键, ¹³CNMR (CDCl₃) 示有 30 个碳原子;以上光谱数据与文献中报道的 β -香树脂一致^[15],并与对照品薄层层析 R_f 一致,故该化合物鉴定为 β -香树脂。

* 收稿日期: 2001-03-18

基金项目: 国家“九·五”攻关项目资助

作者简介: 卢艳花(1968-),女,1999年毕业于中国药科大学,获理学博士,现在南京大学生命科学学院作博士后,主要从事具生命活性的天然产物研究,已发表论文 10 篇。

* 联系人: Tel (025) 5391246

Fax: (025) 5309639

E-mail: Wang_zh@hotmail.com

致谢: 安徽亳州药检所田兵老师帮助购买药材, 香港中文大学化学系刘建辉博士帮助测定核磁共振谱。

参考文献:

[1] Nagao T, Hachiyama S, Okabe H, *et al.* Studies on the constituents of *Aster tataricus* L. f. (2) [J]. Chem Pharm Bull, 1989, 37(8): 1977-1983.
 [2] Nagao T, Okabe H, Yamauchi T. Studies on the constituents of *Aster tataricus* (3) [J]. Chem Pharm Bull, 1990, 38(3): 783-785.
 [3] Cheng D L, Shao Y. A new triterpene glycoside from the root of *Aster tataricus* L. f. [J]. Chin Chem Lett, 1992, 3(3): 889-890.
 [4] Morita H, Nagashima S, Takeya E, *et al.* Astin A and B, antitumor cyclic pentapeptides from *Aster tataricus* L. f. [J]. Chem Pharm Bull, 1993, 41(5): 992-993.
 [5] Morita H, Nagashima S, Shirota O, *et al.* Two new monochlorinated cyclic pentapeptides, astins D and E, from *Aster tataricus* [J]. Chem Lett, 1993, 41(11): 1877-1880.
 [6] Seiji K. Isolation and structure of asterin, a new halogenated cyclic pentapeptide from *Aster tataricus* [J]. Tetrahedron Lett, 1993, 34(8): 1291-1294.
 [7] Morita H, Nagashima S, Takeya K, *et al.* Structure and co-

nformation of antitumor cyclic pentapeptides, astin A, B and C, from *Aster tataricus* [J]. Tetrahedron, 1995, 51(4): 1121-1132.
 [8] Morita H, Nagashima S, Takeya K, *et al.* Antitumor cyclic pentapeptides, astin series from *Aster tataricus* [J]. Tennen Yuki Kagobutsu Toronkai Koen Yoshishu, 1994, 36(1): 445-448.
 [9] Morita H, Nagashima S, Takeya K, *et al.* Structure of a new peptide, astin J from *Aster tataricus* [J]. Chem Pharm Bull, 1995, 43(2): 271-273.
 [10] Cheng D L, Shao Y, Hartman R, *et al.* Oligopeptides from *Aster tataricus* [J]. Phytochemistry, 1994, 36(5): 945-948.
 [11] 卢艳花, 王峰涛, 徐珞珊, 等. 紫菀化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 1998, 29(2): 97-98.
 [12] Harborne J B, Mabry T J. The Flavonoids: advances in research [M]. London, New York: Chapman and Hall, 1982.
 [13] 江纪武, 肖庆祥. 植物药有效成分手册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
 [14] Danielsen, Kaksnes D W. NMR study of some anthraquinones from rhubarb [J]. Magnetic Resonance in Chemistry, 1992, 30(4): 359-363.
 [15] Knight S A. Carbon-13 NMR spectroscopy of some tetra- and penta cyclic triterpenoids [J]. Magn Reson, 1974, 6(2): 603-610.

华东蓝刺头地上部分化学成分研究

刘 玥, 叶 冠, 崔亚君, 张爱岩, 赵玉英, 果德安*
 (北京大学药学院 中医药现代研究中心 北京 100083)

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)01-0018-03

华东蓝刺头为菊科蓝刺头属植物, 其原植物学名为 *Echinops grijisii* Hance 《中国药典》2000版将其作为中药禹州漏芦的原植物之一收录。其药用部位为根。我们报道了对其根的化学成分研究^[1,2]。为开发、扩大药用资源, 我们对其他部分亦进行了化学成分研究, 从中共分得 13 个化合物, 并应用光谱法对其进行了结构鉴定。其结构分别鉴定为 5-(丁烯-3-炔-1)联噻吩(I), α -三联噻吩(II), 齐墩果-3-酮(III), 三十二烷醇(IV), 蒲公英萜醇乙酸乙酯(V), 槲皮素(VI), 芦丁(VII), 橙皮苷(VIII), 木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷(IX), 三十烷醇(X), 谷甾醇(XI), 谷甾醇 3-O-葡萄糖苷(XII), 卡多帕亭(XIII)。以上 13 种成分均为首次从该植物地上部分中得到。化合物 III, VIII 为首次从蓝刺头属植物中获得。

1 仪器与药品

熔点用 XT4A 数字显示双目显微熔点测定仪测定, 温度计未校正。UV 光谱用 UV-260 型仪测定。IR 光谱用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定, KBr 压片。NMR 光谱用 Joela-500, varian-USA-unrry 200 和 VXR 300 型仪器测定, TMS 内标。MS 用 AEI-MS-50 和 JMS-DX303 型质谱仪测定。

柱色谱硅胶 (100-200 目, 200-300 目) 和薄层色谱硅胶 G GF₂₅₄ HF₂₅₄ 均为青岛海洋工厂产品; 聚酰胺粉 (200 目) 为江苏无锡县中化教具厂产品; 聚酰胺膜为浙江黄岩化学实验厂产品; Sepadex LH-20 (25~100 μ m) 为 Pharmacia 公司产品, 上海化学试剂厂分装。

显色剂: 10% 硫酸乙醇溶剂, 5% 磷钼酸乙醇溶液, 5% 三氯化铁乙醇溶液。

药材作者于 1996 年 10 月采自河南省禹州市。

* 收稿日期: 2001-03-15

作者简介: 果德安 (1962-) 男, 教授, 博士生导师。现任北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室副主任, 中医药现代研究中心副主任。主要从事中药化学成分及中药生物技术研究。获国家杰出青年基金和教育部跨世纪优秀人才基金等多项人才基金。发表论 110 余篇, SCI 收录论文 30 篇, 被 SCI 引用 120 余次。主编教材 4 部。