

- [7] Yukinobu I, Ko S, Minoru O, *et al.* Four new phenolic glycosides from *Polygala tenuifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(10): 2600-2605.
- [8] Wataru K, Toshio M, Sayako S, *et al.* Oligosaccharide esters from the roots of *Polygala arillata* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(8): 1066-1069.
- [9] Toshio M, Hiroshi N and Xinmin C. Sucrose esters and xanthone C-glycosides from the roots of *Polygala sibirica* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(7): 993-996.
- [10] Ikeya Y, Sugama K, Maruno M. Xanthone C-glycoside and acylated sugar from *Polygala tenuifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(11): 2305-2308.
- [11] Daniel S, Kurt H. Chemistry and pharmacology of *Gentiana lactea* [J]. *Planta Med*, 1988, 54(3): 219-221.

## 飞机草化学成分研究

袁经权<sup>1,2</sup>, 杨峻山<sup>1\*</sup>, 缪剑华<sup>2</sup>

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094; 2. 中国医学科学院药用植物研究所广西分所 广西药用植物研究所, 广西 南宁 530023)

**摘要:**目的 研究飞机草的化学成分。方法 对飞机草 95%乙醇提取物的石油醚和氯仿部分进行色谱分离, 根据光谱数据和理化性质确定各化合物的结构。结果 分离得到 10 种已知成分, 分别为飞机草素(I)、五桠果素(dillenetin, II)、柳穿鱼黄素(III)、槲皮黄素-7, 4'-二甲基醚(IV)、山柰酚-4'-甲基醚(V)、异樱花素(VI)、金合欢素(VII)、三十二烷酸(VIII)、β-谷甾醇(IX)、胡萝卜苷(X)。结论 化合物 I、II 和 VII 为首次从本植物中分离得到。

**关键词:** 菊科; 飞机草; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)12-1771-03

### Chemical constituents of *Eupatorium odoratum*

YUAN Jing-quan<sup>1,2</sup>, YANG Jun-shan<sup>1</sup>, MIAO Jian-hua<sup>2</sup>

(1. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100094, China; 2. Guangxi Affiliated Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences & Guangxi Institute of Medicinal Plant, Nanning 530023, China)

**Abstract: Objective** To investigate the chemical constituents of *Eupatorium odoratum*. **Methods** The constituents of the CHCl<sub>3</sub>-soluble and petroleum ether-soluble portions in the 95% ethanol extract were isolated and purified by means of chromatography. Compounds were identified by their physical characteristics and spectral features. **Results** Ten compounds were isolated and identified as odoratin (I), dillenetin (II), pectolinarigenin (III), quercetin-7, 4'-dimethyl ether (IV), kaempferol 4'-methyl ether (V), isosakuranetin (VI), acacetin (VII), dotriacontanic acid (VIII), β-sitosterol (IX), daucosterol (X). **Conclusion** Compounds I, II, and VII are isolated from this plant for the first time.

**Key words:** Compositae; *Eupatorium odoratum* L.; chemical constituents

飞机草 *Eupatorium odoratum* L. 为菊科泽兰属植物, 是入侵我国的外来植物, 2003 年国家环境保护局公布危害我国最严重的 16 种外来入侵物种中, 飞机草危害程度名列第七位。飞机草也是我国民间常用草药, 具有散瘀消肿、解毒和止血功效, 主要用于跌打肿痛、疮疡肿毒、皮炎和外伤出血<sup>[1]</sup>。为探讨其有效成分, 变害为宝, 并为进一步开发提供依据, 笔者对其进行了系统的化学成分研究, 从其石油

醚和氯仿萃取物中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为: 飞机草素(I)、五桠果素(II)、柳穿鱼黄素(III)、槲皮黄素-7, 4'-二甲基醚(IV)、山柰酚-4'-甲基醚(V)、异樱花素(VI)、金合欢素(VII)、三十二烷酸(VIII)、β-谷甾醇(IX)、胡萝卜苷(X)。

#### 1 仪器和材料

药材于 2004 年 2 月采自广西南宁, 经中国科学院植物研究所覃海宁博士鉴定为飞机草 *E. odora-*

收稿日期: 2005-04-15

基金项目: 国家高新技术研究发展计划(863 计划)“创新药物筛选技术平台的研究和应用”资助项目(2004AA2Z3782)

作者简介: 袁经权(1967-), 男, 广西玉林市人, 中国协和医科大学在读硕士, 研究方向为天然药物化学。

\* 通讯作者 杨峻山 Tel: (010)62899707 Fax: (010)62898425 E-mail: junshanyang@hotmail.com

tum L.。Fisher—Johns 型显微熔点仪(温度未校正),Autospec—Ultima ETOF 质谱仪,INOVA—500 核磁共振仪。柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶板均为青岛海洋化工厂产品,Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。

## 2 提取分离

飞机草地上部分 10 kg,粉碎,95%乙醇回流提取 2 次,提取液浓缩得浸膏 1.5 kg。浸膏悬浮于蒸馏水中,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取。经反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 纯化,从石油醚萃取物中得到 I (22 mg)、II (18 mg)、IV (26 mg)、VI (12 mg)、VIII (56 mg),从氯仿萃取物得到 III (17 mg)、V (20 mg)、VII (25 mg)、IX (65 mg)、X (28 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 I:橘红色针晶,mp 138~139 °C。EI-MS:  $m/z$  344 ( $M^+$ , 75), 210 (100), 195 (90), 167 (55)。 $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.47 (1H, d,  $J=15.5$  Hz, H- $\alpha$ ), 7.60 (1H, d,  $J=15.5$  Hz, H- $\beta$ ), 7.68 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-2, 6), 7.01 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-3, 5), 6.37 (1H, s, H-5'), 12.35 (6'-OH), 3.84, 3.83, 3.80, 3.70 ( $\text{OCH}_3 \times 4$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 192.4 (C=O), 124.5 (C- $\alpha$ ), 143.4 (C- $\beta$ ), 127.2 (C-1), 130.3 (C-2, 6), 114.6 (C-3, 5), 161.3 (C-4), 110.1 (C-1'), 153.3 (C-2'), 134.6 (C-3'), 158.1 (C-4'), 96.4 (C-5'), 158.2 (C-6'), 61.5, 60.6, 56.0, 55.3 ( $\text{OCH}_3 \times 4$ )。根据以上数据并参照文献报道<sup>[2,3]</sup> 鉴定化合物 I 为 6'-羟基-2', 3', 4, 4'-四甲氧基查耳酮,即飞机草素(odoratin)。

化合物 II:黄色粉末,mp 307~308 °C, HCl-Mg 粉反应阳性。EI-MS:  $m/z$  330 ( $M^+$ , 100), 315 (15), 287 (15), 165 (10)。  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.19 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.48 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 7.74 (1H, s, H-2'), 7.12 (1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-5'), 7.79 (1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-6'), 3.83, 3.84 (3', 4'- $\text{OCH}_3$ ), 12.42 (5-OH), 10.78 (7-OH), 9.51 (3-OH)。  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 146.1 (C-2), 136.2 (C-3), 176.0 (C-4), 160.7 (C-5), 98.2 (C-6), 164.0 (C-7), 93.6 (C-8), 156.2 (C-9), 103.0 (C-10), 123.3 (C-1'), 111.5 (C-2'), 148.3 (C-3'), 150.4 (C-4'), 110.8 (C-5'), 121.4 (C-6'), 55.6 ( $\text{OCH}_3 \times 2$ )。根据以上数据并参照文献报道<sup>[2,4]</sup> 鉴定化合物 II 为 5, 7-二羟基-3', 4'-二甲氧基-黄酮醇,即五椴果素(dillenetin)。

化合物 III:黄色粉末,mp 204~205 °C, HCl-Mg 粉反应阳性。EI-MS:  $m/z$  314 ( $M^+$ , 100), 167 ( $[\text{A}_1 - \text{CH}_3]^+$ , 15), 139 ( $[\text{A}_1 - \text{CH}_3 - \text{CO}]^+$ , 18), 133 ( $[\text{B}_1 + \text{H}]^+$ , 10)。  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.86 (1H, s, H-3), 6.61 (1H, s, H-8), 8.02 (2H, d,  $J=9.0$  Hz, H-2', 6'), 7.10 (2H, d,  $J=9.0$  Hz, H-3', 5'), 3.85 (3H, s, 6- $\text{OCH}_3$ ), 3.75 (3H, s, 4'- $\text{OCH}_3$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 163.3 (C-2), 103.0 (C-3), 182.1 (C-4), 152.7 (C-5), 131.4 (C-6), 157.3 (C-7), 94.3 (C-8), 152.4 (C-9), 104.1 (C-10), 122.8 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 114.6 (C-3', 5'), 162.3 (C-4'), 59.9 (6- $\text{OCH}_3$ ), 55.5 (4'- $\text{OCH}_3$ )。以上数据与文献报道<sup>[5]</sup> 的一致,故鉴定为柳穿鱼黄素。

化合物 IV:黄色粉末,mp 236~237 °C, HCl-Mg 粉反应阳性。EI-MS:  $m/z$  330 ( $M^+$ , 100), 315 (24), 301 (9), 287 (10), 259 (10)。  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.35 (1H, d,  $J=2.5$  Hz, H-6), 6.71 (1H, d,  $J=2.5$  Hz, H-8), 7.71 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2'), 7.08 (1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-5'), 7.68 (1H, dd,  $J=8.5, 2.0$  Hz, H-6'), 3.86, 3.85 (7, 4'- $\text{OCH}_3$ ), 12.44 (5-OH), 9.56 (3-OH), 9.31 (3'-OH)。  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 146.7 (C-2), 136.4 (C-3), 176.1 (C-4), 160.3 (C-5), 97.5 (C-6), 165.0 (C-7), 91.9 (C-8), 156.1 (C-9), 104.0 (C-10), 123.3 (C-1'), 114.7 (C-2'), 146.2 (C-3'), 149.4 (C-4'), 111.7 (C-5'), 119.8 (C-6'), 56.0 (7- $\text{OCH}_3$ ), 55.6 (4'- $\text{OCH}_3$ )。以上数据与文献报道<sup>[6]</sup> 的一致,故鉴定为槲皮黄素-7, 4'-二甲基醚。

化合物 V:黄色粉末,mp 229~230 °C, HCl-Mg 粉反应阳性。EI-MS:  $m/z$  300 ( $M^+$ , 100), 285 (22), 271 (10), 257 (12), 229 (10), 135 (10)。  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.19 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.45 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 8.13 (2H, d,  $J=9.0$  Hz, H-2', 6'), 7.10 (2H, d,  $J=9.0$  Hz, H-3', 5'), 3.84 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ -4'), 12.44 (5-OH), 10.79 (7-OH), 9.50 (3-OH)。  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 146.2 (C-2), 136.0 (C-3), 176.0 (C-4), 160.7 (C-5), 98.2 (C-6), 164.0 (C-7), 93.5 (C-8), 156.2 (C-9), 103.1 (C-10), 123.2 (C-1'), 129.3 (C-2', 6'), 114.0 (C-3', 5'), 160.5 (C-4'), 55.3 (4'- $\text{OCH}_3$ )。以上数据与文献报道<sup>[6]</sup> 的一致,故鉴定为山柰酚-4'-甲基醚。

化合物 VI:淡黄色粉末,mp 178~180 °C。EI-MS:  $m/z$  286 ( $M^+$ , 100), 269 (15), 179 (15), 152 (9), 134 (60), 121 (40)。  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ :

5.50(1H, d,  $J=2.5, 12.5$  Hz, H-2), 2.71(1H, dd,  $J=2.5, 17.0$  Hz, H-3 $\beta$ ), 3.27(1H, dd,  $J=12.5, 17.0$  Hz, H-3 $\alpha$ ), 5.88(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 5.89(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 7.43(2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-2', 6'), 6.97(2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-3', 5'), 3.77(3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 12.13(5-OH), 10.79(7-OH)。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) $\delta$ : 78.1(C-2), 41.9(C-3), 196.2(C-4), 163.5(C-5), 95.8(C-6), 166.6(C-7), 94.9(C-8), 162.8(C-9), 101.8(C-10), 130.6(C-1'), 128.2(C-2', 6'), 113.8(C-3', 5'), 159.4(C-4'), 55.2(4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道<sup>[7]</sup>的一致,故鉴定为异樱花素。

化合物 VII: 黄色粉末, mp 259~260 °C, HCl-Mg 粉反应阳性。EI-MS:  $m/z$  284(M<sup>+</sup>, 100), 269(7), 152(15), 132(28)。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) $\delta$ : 6.87(1H, s, H-3), 6.24(1H, d,  $J=1.5$  Hz, H-6), 6.51(1H, d,  $J=1.5$  Hz, H-8), 8.03(2H, d,  $J=9.0$  Hz, H-2', 6'), 7.12(2H, d,  $J=9.0$  Hz, H-3', 5'), 3.86(3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 12.93(5-OH), 10.85(7-OH)。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) $\delta$ : 164.2(C-2), 103.5(C-3), 181.8(C-4), 162.3(C-5), 98.9(C-6), 163.3(C-7), 94.0(C-8), 157.3(C-9), 103.7(C-10), 122.8(C-1'), 128.3(C-2', 6'), 114.6(C-3', 5'), 161.4(C-4'), 55.5(4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道<sup>[8]</sup>的一致,故

鉴定为金合欢素。

化合物 VIII、IX 和 X 与相应对照品对照, Rf 值一致, 且混合熔点不下降, 分别鉴定为三十二烷酸、 $\beta$ -谷甾醇和胡萝卜苷。

References:

[1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China; *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.  
 [2] Gong Y H. <sup>13</sup>C-NMR Chemical Shifts of Natural Organic Compounds (天然有机化合物的<sup>13</sup>C-NMR核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Scientific and Technical Publisher, 1986.  
 [3] Bose P K, Chakrabarti P, Chakravarti S, et al. Flavonoid constituents of *Eupatorium odoratum* [J]. *Phytochemistry*, 1973, 12: 667-668.  
 [4] Pavanasasivam G, Sultanbawa M U S. Flavonoid of some *Dilleniaceae* species [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14: 1127-1128.  
 [5] Pu X Y, Zhou J. Studies on the chemical components from *Leucosceptum canum* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1989, 11(3): 263-266.  
 [6] Ding Z H, Zhang X M, Liu J K, et al. The chemical constituents from *Eupatorium odoratum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2001, 13(5): 22-24.  
 [7] Ding L S, Chen P Q, Peng S L, et al. Chemical constituents of *Clinopodium polycephalum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1998, 10(1): 6-8.  
 [8] Qu G R, Liu J, Li X X, et al. Chemical constituents of *Sonchus arvensis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(5): 233-235.

## 山海螺化学成分研究

任启生<sup>1,2\*</sup>, 余雄鹰<sup>2</sup>, 宋新荣<sup>1,2</sup>, 陈黄实<sup>1</sup>

(1. 北京江中泽生科技有限责任公司, 北京 100050; 2. 江西中医学院, 江西 南昌 330006)

山海螺是桔梗科党参属植物, 广泛分布于我国东北、华北、华东和中南地区, 以根入药, 有消肿、解毒、排脓、催乳、抗疲劳等功效。为了开发山海螺的药用价值, 笔者对山海螺的化学成分作了较为系统的研究。从山海螺干燥根中分离鉴定出 11 个化合物, 经波谱解析和物理常数测定为蒲公英萜酮(I)、蒲公英萜醇(II)、 $\alpha$ -蒎甾醇(III)、顺丁烯二酸(IV)、二十六烷酸甲酯(Va)、正二十九烷(Vb)、二十四碳酸二十一烷醇酯(VIa)、四十四烷酸甲酯(VIb)、 $\alpha$ -蒎甾醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷(VIIa)、 $\Delta^7$ -豆甾烯醇- $\beta$ -D-葡萄糖

苷(VIIb)、豆甾醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷(VIIc)。其中 Va、Vb、VIa、VIb、VIIa、VIIb 为首次从该植物中分得。

### 1 仪器与材料

XT-4A 型熔点测定仪(温度未校正), Cintra-10 型紫外分光光度计, Perkin-Elmer 683 型红外光谱仪, JNM-GX400 型核磁共振仪, VGZ-AB-2F 型质谱仪, 柱色谱和薄层色谱用硅胶、硅藻土(青岛海洋化工厂分厂), 柱色谱用聚酰胺和聚酰胺薄膜(浙江黄岩四青生化材料厂)。山海螺干切片购于安国药材市场, 经中国中医研究院谢宗万研究