

紫茎泽兰脂溶性化学成分的研究

杨 婕¹, 曹 勘², 周东星³, 张德春¹, 何 兰^{1*}

(1. 北京师范大学 化学系, 北京 100875; 2. 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100094;

3. 江苏省中医药研究所, 江苏 南京 210037)

紫茎泽兰 *Eupatorium adenophorum* Spreng 系菊科泽兰属多年丛生型半灌木植物, 原产于中美洲墨西哥, 约在 20 世纪 50 年代前后从中缅、中越边境传入我国云南南部。这种植物具有惊人的繁殖能力, 可形成密集成片的单种优势群落, 排斥其他植物的生长。近 30 年来, 紫茎泽兰几乎以每年 30 km 的速度向北、向东飞速蔓延, 分布范围已达云南、贵州、广东、广西、四川、西藏等省区, 目前仅四川凉山州危害面积就达 $6.7 \times 10^5 \text{ km}^2$ 以上, 给蔓延区的农林牧副业带来了严重的危害^[1]。各地在加强控制紫茎泽兰蔓延的同时, 纷纷展开对其各方面的研究, 力图变害为宝, 为其利用开辟途径。本研究根据活性跟踪试验结果, 将具有杀虫活性的紫茎泽兰的石油醚部分进行了化学成分的研究, 以期能为其综合利用提供依据。

本实验从该植物根的石油醚提取物中分离并鉴定了 6 个化合物, 分别为豆甾醇()、豆甾醇乙酸酯()、达玛烷-20, 24-双烯-3-乙酸酯()、表木栓醇()、17-三十三酮()和 25-四十九酮()。其中化合物 ~ 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

北京科泰显微熔点仪; AVATAR-360FT-2R 红外光谱仪, KBr 压片; Burkert Ac-80&Ac-500 型核磁共振仪; HP-5988 型和 ZAB-HS 型质谱仪; Perkin Elmer 343 型旋光仪; Na 灯, 波长: 589 nm; 温度: 20 ; 柱色谱硅胶, 薄层色谱硅胶均为中国烟台源博硅胶有限责任公司产品。

紫茎泽兰 *Eupatorium adenophorum* Spreng 甲醇浸膏由中国农科院植物保护研究所提供。

2 提取和分离

紫茎泽兰根、叶各 1 kg 粉碎, 甲醇提取, 浓缩得甲醇浸膏, 再加 20% 甲醇溶解, 80% 水分散, 分别用石油醚、氯仿萃取, 减压回收溶剂, 得到根石油醚部分(A₁, 20 g)、叶石油醚部分(A₂, 157 g); 根氯仿部分(B₁, 6 g)、叶氯仿部分(B₂, 24 g); 水溶性部分 C₁、C₂。

A₁、A₂、B₁、B₂、C₁、C₂ 在相同条件下, 进行活性筛选实验, 实验结果表明 A₁、A₂ 具有杀线虫活性, 且活性相当。选取 A₁ 进行化学成分的研究, 结合活性筛选, 以期得到具有杀虫活性的生物源农药前体化合物。

将根石油醚部分 A₁(20 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮依次用 30 1~8 1 梯度洗脱, 共得到 7 个组分 A₁₁~A₁₇。A₁₂ 流份用丙酮重结晶得到无色针状晶体化合物(), 流份 A₁₃ 经多次硅胶柱色谱, 丙酮重结晶, 得 4 个化合物, 分别是化合物 、 、 、 。A₁₄ 用石油醚-丙酮(25 1) 硅胶柱色谱, 丙酮重结晶得化合物 。

3 结构鉴定

化合物 : 无色针状晶体, 易溶于氯仿; mp 164 (丙酮); Libermann-Burchard 反应阳性; $[\alpha]_D^{20} = -34$ (c 0.85, CHCl₃), 该化合物的 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 波谱数据与文献报道^[9] 的一致, 故化合物 为豆甾醇。

化合物 : 无色针状晶体, 易溶于氯仿; mp 121~122 (丙酮); Libermann-Burchard 反应阳性; 与化合物 的 ¹H-NMR 比较, 化合物 的 ¹H-NMR 中 δ 2.20 (3H, s, H-31) 处多了一乙酰甲基吸收(红外光谱 1731 cm⁻¹ 证实乙酰基的存在), 其他波谱数据均与化合物 吻合, 故化合物 为豆甾醇醋酸酯。

化合物 : 无色片状结晶, 易溶于氯仿; Libermann-Burchard 反应阳性; mp 148 ; $[\alpha]_D^{20} = +43$ (c 0.7, CHCl₃); EI-MS 给出分子离子峰 m/z 468, 409 (11), 结合 ¹³C-NMR (DEPT) 提示分子结构中存在 32 个碳(7×C+6×CH+11×CH₂+8×CH₃), IR 1700 cm⁻¹ 处有(C=O) 吸收, 1247 cm⁻¹ 处有(C-O) 吸收, 推断该化合物的分子组成为 C₃₂H₅₂O₂。¹H-NMR 中 δ 0.86 (3H, s, H-30), 0.89

* 收稿日期: 2005-04-03

基金项目: 农业部农业结构调整重大技术研究专项“紫茎泽兰和豚草的综合治理及生态修复技术研究”(2003-11-04A)

作者简介: 何 兰(1961-), 女, 浙江绍兴人, 博士, 博士生导师, 研究方向为天然产物化学。

Tel: (010) 58802076 E-mail: helan1961@hotmail.com

* 通讯作者 何 兰

(3H, s, H-18), 0.90(3H, s, H-19), 1.00(3H, s, H-29), 1.57(3H, s, H-28), 1.64(3H, s, H-27), 1.72(3H, s, H-26), 2.07(3H, s, H-32) 提示分子中有 8 个甲基存在; $^1\text{H-NMR}$ 中 δ 4.50(1H, dd, $J=10.5, 6.1$ Hz), 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ δ 80.9(CH) 示有 $\text{C}_3\text{-3H}\alpha$; $^1\text{H-NMR}$ 中 δ 2.07(3H, s), 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ δ 21.3(CH₃) 及 170.9(C) 示分子中存在乙酰基; $^1\text{H-NMR}$ 中 δ 4.75(2H, d, $J=16.50$ Hz), 5.15(1H, m); 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ δ 107.5(CH₂), 124.5(CH), 131.4(C), 152.7(C) 示分子中存在两组双键 20(21), 24(25)。该化合物的波谱数据与文献报道^[4] 的达玛烷-20, 24-双烯-3-醋酸酯一致, 故化合物 为达玛烷-20, 24-双烯-3-醋酸酯。

化合物 : 无色片状晶体, 易溶于氯仿; mp 280 (丙酮); EI-MS 给出分子离子峰 m/z 428, 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT) 给出分子组成 $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}$; $^1\text{H-NMR}$ 中 δ 0.88(3H, s), 0.95(3H, s), 0.97(3H, s), 0.98(3H, s), 1.01(3H, d), 1.02(3H, s), 1.03(3H, s), 1.19(3H, s) 示有 8 个甲基; $^1\text{H-NMR}$ 中 δ 3.76(1H, m), IR 3478 cm^{-1} , 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ δ 72.8(CH) 示 $\text{C}_3\text{-H}\alpha$ ^[7]。该化合物的波谱数据与文献报道^[5~8] 的表木栓醇一致, 故化合物 为表木栓醇。

化合物 : 无色针状固体, 易溶于氯仿; mp 80; IR 1701 cm^{-1} , $^{13}\text{C-NMR}$ δ 221.4 示有羰基存在; $^1\text{H-NMR}$ δ 0.90(6H, t, $J=7.0$ Hz), 1.28(52H, s), 1.66(4H, m), 2.37(4H, t, $J=7.5$ Hz), $^{13}\text{C-NMR}$ δ 14.1, 22.7, 24.7, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 31.9, 33.6, 结合 EI-MS 给出的分子离子 476[M+2]⁺ 提示该化合物为一对称的酮。化合物 的波谱数据与文献报道^[2,3] 的 17-三十三酮一致, 故化合物 为 17-三十三酮。

化合物 : 无色粉末, 易溶于氯仿; mp 76; IR 1706 cm^{-1} , $^{13}\text{C-NMR}$ δ 201.6 示有羰基存在; $^1\text{H-NMR}$ δ 0.90(6H, t, $J=7.0$ Hz), 1.28(84H, s), 2.37(4H, t, $J=7.5$ Hz), $^{13}\text{C-NMR}$ δ 14.1, 22.7, 24.7, 29.1, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9, 33.6, 结合 EI-MS 给出的分子离子峰 704, 推测该化合物为对称的酮, 化合物 的波谱数据与文献报道^[3] 的 25-四十九酮一致, 故化合物 为 25-四十九酮。

References:

- [1] Da P F, Hong Y Q. Damage characteristics of imperata cylindrica and its recent development of research and utilization [J]. *Forest Invent Plan* (林业调查规划), 2003, 28(1): 95-98.
- [2] Lawson T, Nunnally J. Isolation of compounds with antitumor activity from savoy chieftain cabbage [J]. *J Agric Food Chem*, 1989, 37(5): 1363-1367.
- [3] Keiko N, Yoshiko U. Thermal analysis of long-chain ketones and extrapolated equilibrium melting for polyethylene [J]. *Thermochim Acta*, 1996, 286(1): 161-171.
- [4] Talapatra K S, Bhar D S. Dammaradienyl acetate and taraxasterol from eupatorium cannabinum: Mass spectrometric study of dammaradienyl acetate and its derivatives [J]. *Aust J Chem*, 1974, 27: 1137-1142.
- [5] Zhu Z F, Yang G Z, Li G Q. Chemical constituents from flowers of *Eupatorium adenophorum* () [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1997, 9(3): 35-39.
- [6] Zhu Z G, Yang G M, Li G Q. In search of pesticide biological activity substances from plants [J]. *J Cent China Norm Univ: Nat Sci* (华中师范大学学报: 自然科学版), 1995, 29(2): 215-217.
- [7] Dominguez X A, Rojas P. Epi-friedelinol and taraxasterol acetate from *Eupatorium azureum* [J]. *Phytochemistry*, 1973, 12(1): 224.
- [8] Gao C Y, Li C J, Chen Y S, et al. Studies on the chemical constituents of roots of *Aster auriculatus* franch [J]. *China J Chin Mater Med* (中药通报), 1987, 12(9): 548-550.
- [9] Wang Z H. Isolation and identification of chemical compounds from Guangxi Dragon's Blood [A]. *Dissertation of Master's Degree of Beijing Normal University* (北京师范大学化学系硕士毕业论文) [D]. Beijing: Beijing Normal University, 2003.

紫菀化学成分的研究

刘可越¹, 张铁军^{2*}, 高文远¹, 陈海霞¹, 郑毅男^{3*}

(1. 天津大学 药物科学与技术学院, 天津 300072; 2. 天津药物研究院, 天津 300193;

3. 吉林农业大学中药材学院, 长春 130118)

紫菀是菊科植物紫菀 *Aster tataricus* L. f. 的干燥根及根茎, 具润肺下气、消痰止咳之功效, 主治

痰多喘咳、新久咳嗽、劳嗽咳血等症^[1]。《本草纲目》中记载, 紫菀“味苦, 性温, 无毒。主治咳逆上气, 胸中

* 收稿日期: 2005-04-28

作者简介: 刘可越, 吉林人, 在读博士, 研究方向为现代中药质量控制。

* 通讯作者 张铁军 Tel: (022) 23006848