

关,质子信号 H1分别与碳信号 C2和 C3相关,质子信号 H5与碳信号 C4相关。由 HMQC谱和以上数据并参考有关文献报道^[7]确定化合物Ⅶ的结构为 2-*N*-(2', 3'-dihydroxy-hexacosanoyl)-hexadecane-1, 3, 4-triol, ¹H-NMR和¹³C-NMR数据见表 1

表 1 化合物Ⅶ的¹H-NMR和¹³C-NMR数据

Table 1 ¹ H-NMR and ¹³ C-NMR Data of compoundⅦ							
序号		¹ H-NMR	¹³ C-NMR	序号		¹ H-NMR	¹³ C-NMR
1	4	56 dd (4.7, 10.9)	62	3	16	0.84 (3 H m)	14.7
	4	42 dd (5.0, 10.9)		1'	—	174.3	
2	5	14 (1H, m)	53	5	2'	4.74 (1 H d, J= 4.6)	76.7
	3	4		33 (1H, m)	77	3'	4.53 (1 H m)
4	4	27 (1H, m)	73	4	4'	2.02 (2 H m)	32.1
	5	2		24 (2H, m)	32	5'	1.58 (2 H m)
6	1	90 (2H, m)	26	6	6'-25'	1.23 brs	30.0
	7-15	1		23 brs	30	0	26'

3 讨论

从金钗石斛中首次分离得到一个查尔酮类化合物的异甘草苷和一个脑苷酯类化合物 2-*N*-(2', 3'-hydroxy-hexacosanoyl)-hexadecane-1, 3, 4-triol,也是首次从石斛属中分得。据文献报道异甘草苷具有清

除自由基、抗氧化的活性^[8],脑苷酯类化合物具有抗肝毒活性^[7],值得关注

References

[1] Ch P (中国药典) [S]. Vol II . 2000.
[2] Chen X M, Guo S X. Advances in the research of constituents and pharmacology of *Dendrobium* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2001, 13(1): 70-74.
[3] Talpatra B, Das A K, Talapatra S K. Defuscin, a new phenolic ester from *Dendrobium fuscescens* conformation of shikimic acid [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(1): 290-292.
[4] Li M F, Hirata Y, Xu G J, et al. Studies on the chemical constituents of *Dendrobium fimbriatum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1992, 23(5): 227-228.
[5] Zeng L, Zhang R Y. The chemical constituents of *Glycyrrhiza aspera* root [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1991, 33(2): 124-129.
[6] Min D, Xu L P. Studies on Chemical constituents of *Rheum wittrochii* Lundstr. (I) [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(7): 416-417.
[7] Huang Ping. Chemical constituents from *Typhonium flagelliforme* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2004, 27(3): 173-174.
[8] Hatano T, Kagawa H. Two new flavonoids and other constituents in licorice root: Their relative astringency and radical scavenging effects [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(6): 2090-2097.

金菊花的化学成分研究

彭少平¹,芦金清^{2*}

(1. 苏州大学医学院,江苏 苏州 215007; 2. 湖北中医学院 药理学系,湖北 武汉 430061)

金菊花为菊科菊属植物神农金菊的干燥头状花序,原植物由中国科学院武汉植物研究所赵子恩研究员鉴定为 *Dendranthema multifolium* Tze el. et Zhao,系神农香菊与黄山贡菊的杂交新品种,具有疏风清热、平肝明目、散风降压的功效。本课题组曾对其挥发油成分、总黄酮提取工艺及护肝作用、木犀草素质量分数等方面进行过研究报道^[1-3],现对其乙醇提取物的氯仿和醋酸乙酯萃取部位进行了研究,采用硅胶柱色谱法进行分离,利用¹³C-NMR、FAB-MS、¹H-NMR分析结合标准品对照,鉴定了 8 个化合物,分别为: 16, 28-二羟基羽扇醇(I)、正二十七烷醇(II)、绿原酸(III)、槲皮素(IV)、木犀草素(V)、β-香树脂醇(VI)、β-谷甾醇(VII)、胡萝卜苷(VIII),均为首次从该植物中分离得到。其中化合物II是首次从该属植物中得到。

1 材料及仪器

金菊花样品采自湖北荆州金菊花种植园,由湖北中医学院药理学系生药教研室陈科力教授鉴定。熔点用 XRC-1(四川科教仪器厂)显微熔点测定仪测定(未校正),NMR用 VARIN XL-200 核磁共振光谱仪测定(TMS内标),EI质谱仪为 THERMO QUEST公司 ZAB-3F型,FAB质谱仪为 VG公司 AZB-HS型,薄层色谱及柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产。

2 提取与分离

金菊花干花 5 kg 粉碎,95%乙醇浸泡 4 h 后渗漉提取,收集渗漉液至原药材量的 10 倍,回收溶剂得乙醇浸膏,用适量蒸馏水将浸膏悬浮,石油醚(60~ 90℃)脱脂后,依次以氯仿、醋酸乙酯萃取得氯仿部位和醋酸乙酯部位,分别对两个部位进行常

* 收稿日期: 2005-03-18
作者简介: 彭少平(1978-),男,湖北省天门人,助教,2003年毕业于湖北中医学院药理学系,现在苏州大学医学院中药研究所工作,主要从事天然药物提取分离工作。

压和减压硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯、氯仿-甲醇、氯仿-异丙醇系统反复洗脱,由醋酸乙酯部位洗脱得化合物I、II、VI、VII、VIII,由氯仿部位洗脱得化合物III、IV、V。

3 结构鉴定

化合物I:白色针状结晶(甲醇),mp 290~292℃,紫外无吸收,Libermann-Burchard反应阳性,提示可能有甾体母核 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 492 1 644 886 EI-MS (m/z): 458(M^+ , 14, 26), 459(M^+ - 1, 4, 20), 460(M^+ - 2, 0, 10), $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ 4.88 4.68各有1个H的偶合信号,提示分子中的末端双键, δ 4.55(1H, d, 11.1 Hz)和 3.79(1H, d, 1 Hz)各有1个H,碳谱提示30个碳的信号,DEPT谱提示有6个甲基、9个亚甲基、5个次甲基、5个季碳、1个末端双键碳,由同位素丰度比得出分子式: $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$, $\Omega = 6$,结构中可能含四个或五个环系。由谱图中189 207强的碎片离子峰,参照四环三萜和五环三萜类的骨架 triucallane β -amyrane α -amyrane lupane friedelane的图谱,发现只有AB环上单羟基取代的lupanol 189 207出现强峰的特征,故排除其他骨架类型,且由生源关系推导出羟基在3位。由lupanol的EI-MS裂解产生的 $[\text{AB}]^+$ (207)和 $[\text{DE}]^+$ (216),结合谱图中化合物AB、DE片断离子峰189 $[\text{AB}-\text{H}_2\text{O}]$ 232 $[\text{DE}-\text{H}_2\text{O}]$ 201 $[\text{DE}-\text{CH}_2\text{OH}]$ 219 $[\text{DE}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}]$,推断AB环有3位羟基取代,DE环有1个单羟基和1个仲羟基取代。结合文献关于菊花中羽扇豆醇的报道^[4],推断化合物I为1 β ,28-二羟基羽扇醇。将其mp IR EI-MS与文献报道的该化合物数据相比较,数据一致^[5],故鉴定化合物I为1 β ,28-二羟基羽扇醇。

化合物II:白色针状结晶(乙醇-水),mp 205~207℃,溴酚蓝反应为阳性,FeCl₃反应阳性,提示可能为酚酸类成分。其UV IR EI-MS NMR谱与文献报道绿原酸数据一致,故鉴定化合物II为绿原酸。

化合物III:白色无定形粉末(甲醇),mp 59.5~61.5℃,紫外无吸收。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 332 2 959 1 354 其中1 354 cm^{-1} 无裂分提示-CH₃与仲碳原子相连,724提示有长链 $[\text{CH}_2]_n$ ($n > 4$)存在,化合物可能为长链脂肪醇。FAB-MS给出分子离子峰 M^+ : 396 EI-MS (m/z): 43 57 71 85 99 113 127 141 155 169 13等碎片峰(属 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ 系列峰),并伴随着41 55 69 83 97 111 125 139 153 167 181

195等碎片峰(属 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ 峰),以97为中心呈倒钟形排列。此外谱图上还出现有295 281 267 253 239 225 211 197 183等 $[M^+ - (\text{CH}_2)_n\text{OH}]$ 系列峰,伴随着一系列的294 280 266 252等 $M^+ - \text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_2 = \text{CH})_n$ 等碎片峰,属典型脂肪醇的裂解,以上波谱数据证明化合物为直链脂肪醇^[6]: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{26} - \text{OH}$ 其IR和EI-MS与标准图谱一致,故鉴定为正二十七烷醇。

化合物IV:黄色针状结晶(甲醇),mp 312~314℃,紫外灯下黄色荧光,盐酸镁粉反应呈红色, EI-MS UV和 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献报道的槲皮素一致,故鉴定化合物IV为槲皮素。化合物IV为5,7,3',4'-四羟基黄酮醇,即槲皮素。

化合物V:黄色针晶(氯仿-甲醇),mp 326~328℃,盐酸镁粉反应阳性,三氯化铝反应呈黄色荧光, Molish反应阴性。IR UV MS数据与文献报道的木犀草素一致,故鉴定化合物V为木犀草素。

化合物VI:无色针状结晶,mp 292~293℃, Libermann-Burchard反应为阳性。FAB-MS给出分子离子峰424(M^+ , 13, 20)。EI-MS图谱、IR光谱与香树脂醇标准图谱一致,鉴定化合物VI为 β -香树脂醇。

化合物VII:无色针晶,mp 134~135℃(石油醚:丙酮),通过质谱及薄层对照,确定其为 β -谷甾醇。

化合物VIII:白色粉末,与胡萝卜苷标样多种展开系统的正、反相硅胶TLC对照,R_f值一致,混合后熔点不下降,确定该化合物为胡萝卜苷。

References

- [1] Li J, Lu J Q. Study on chemical constituents of *Dendranthema morifolium* by GC-MS [J]. *J Chin Med Mater* (中草药), 2001, 24(9): 642.
- [2] Peng S P, Li J. Study on extractal route of total flavonoid of *Dendranthema morifolium* [J]. *J Hubei Coll Tradit Chin Med* (湖北中医学院学报), 2002, 4(2): 29-30.
- [3] Lu J Q, Li J, Peng S P. Effect of acetate extracts of *Dendranthema morifolium* on experimental liver injury of rats [J]. *J Hepatopathy Integrated Tradit West Med* (中西医结合肝病杂志), 2001, 11(6): 345-346.
- [4] Hu L H, Yu D Q. Study on the chemical constituents of *Dendranthema morifolium* [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1997, 39(2): 85-89.
- [5] Erring S J, Ghisalberti E L, Jefferies P R. The chemistry of the Euphorbiaceae. X. XI. V: Lup-20(29)-ene-3, 16, 28-triol from *Beyeria brevifolia* var. *brevifolia* [J]. *Aust J Chem*, 1976, 29: 1509.
- [6] Eight Peak Index of Spectra. *The Mass Spectrometry Data Centre* [M]. 3th ed. UK: Univ Nottingham, The Loyal Society of Chemistry (UK), 1983.