

## 金沙绢毛菊的三萜成分

吕建伟, 张承忠, 李冲, 陶保全

(兰州大学药学院 天然药物化学实验室, 甘肃 兰州 730000)

金沙绢毛菊 *Sorosaris gillii* (S. Moore) Stebb. 为菊科绢毛苣属植物, 主要分布在四川、青海等地。作为一种较常用藏药, 其全草入药, 具有清热解毒的功效, 可解救食物中毒及其引起的发烧, 还可治疗头疮和四肢黄水病等。本实验从金沙绢毛菊的乙醇提取液中分得 6 个三萜类化合物, 经物理常数和光谱数据分析, 它们分别为降香萜醇乙酸酯(I)、 $\alpha$ -香树脂醇(II)、 $\beta$ -香树脂醇(III)、羽扇豆醇(IV)、齐墩果酸(V)和熊果酸(VI)。这些化合物为首次从绢毛菊属植物中分得。

### 1 仪器与试剂

XT-显微熔点测定仪, Bruker AM-400 核磁共振谱仪(TMS 内标), VGZAB-HB 质谱仪。薄层色谱硅胶 G 和柱色谱硅胶(100~200 目)均为青岛海洋化工厂产品。其他化学试剂均为分析纯。

植物样品采自青海省循化县, 经兰州大学药学院药用植物教研室赵汝能教授鉴定为菊科绢毛苣属金沙绢毛菊 *S. gillii* (S. Moore) Stebb., 标本保存于兰州大学药学院药用植物教研室植物标本室。

### 2 提取与分离

干燥金沙绢毛菊全草 6 kg, 粉碎后经 95% 乙醇回流提取, 合并提取液, 减压浓缩后用醋酸乙酯萃取。将醋酸乙酯浸膏上硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯(10:1, 6:1, 3:1)依次洗脱, 经重结晶和反复柱色谱分离, 得到化合物 I~VI。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶,  $C_{32}H_{52}O_2$ , mp 293~297 °C。EI-MS  $m/z$ : 468[M]<sup>+</sup>, 453, 393, 284。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 5.38(1H, d,  $J=3.2$  Hz, H-7), 4.49(1H, dd,  $J=4.8, 10.8$  Hz, H-3), 2.03(3H, s, COCH<sub>3</sub>), 1.04(3H, d,  $J=7.3$  Hz, H-27), 0.91(3H, d,  $J=5.9$  Hz, H-30), 0.99, 0.94, 0.93, 0.90, 0.85, 0.76 (3H $\times$ 6, s)。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道<sup>[1]</sup>的降香萜醇乙酸酯(bauerenyl acetate)一致。

化合物 II: 白色针晶,  $C_{30}H_{50}O$ , mp 180~181 °C。EI-MS  $m/z$ : 426[M]<sup>+</sup>, 411, 218。<sup>1</sup>H-NMR (CD-

Cl<sub>3</sub>) $\delta$ : 5.10(1H, t,  $J=7.0$  Hz, H-12), 3.23(1H, dd,  $J=5.2, 10.4$  Hz, H-3), 0.99(3H, d,  $J=8.0$  Hz, H-30), 0.94(3H, d,  $J=5.2$  Hz, H-29), 1.23, 1.05, 0.97, 0.93, 0.78, 0.77(3H $\times$ 6, s)。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道<sup>[2]</sup>的  $\alpha$ -香树脂醇( $\alpha$ -amyrin)一致。

表 1 化合物 I~VI 的 <sup>13</sup>C-NMR 光谱数据

Table 1 <sup>13</sup>C-NMR Data of compounds I~VI

碳位	I	II	III	IV	V	VI
1	37.7	38.7	38.5	38.7	38.4	32.7
2	24.0	27.2	27.0	27.4	26.9	26.9
3	81.1	79.0	79.1	79.0	76.8	76.8
4	36.5	38.7	38.7	38.8	38.5	38.4
5	50.5	55.2	55.1	55.2	54.8	54.7
6	24.2	18.3	18.3	18.3	18.0	17.9
7	116.2	32.9	32.6	34.2	32.7	32.7
8	145.5	40.0	39.6	40.8	39.3	41.3
9	54.9	47.7	47.6	50.4	47.0	47.0
10	35.1	36.9	37.0	37.1	36.6	36.3
11	29.2	23.3	23.4	20.9	23.2	22.8
12	29.7	124.4	121.7	25.1	121.5	124.5
13	32.0	139.6	145.2	38.0	143.7	138.1
14	41.2	42.0	41.7	42.8	41.6	41.6
15	16.8	28.7	28.4	27.4	27.5	28.2
16	32.4	26.6	26.2	35.5	23.3	23.7
17	31.5	33.7	32.5	43.0	46.8	47.2
18	48.1	59.0	47.2	48.3	41.3	52.3
19	35.3	39.6	46.8	48.0	45.7	38.9
20	38.0	39.6	31.1	151.0	30.4	38.4
21	28.9	31.2	34.7	29.8	33.4	30.1
22	37.7	41.5	37.2	40.0	32.2	36.6
23	15.8	28.1	28.1	28.0	28.2	27.5
24	27.5	15.6	15.5	15.4	16.0	15.2
25	13.0	15.6	15.5	16.1	15.2	16.0
26	22.7	16.8	16.8	16.0	16.9	16.9
27	22.5	23.3	26.0	14.5	25.6	23.2
28	22.6	28.1	27.3	18.0	178.5	178.2
29	23.7	17.5	33.3	19.3	33.1	17.0
30	21.3	21.4	23.6	109.3	23.5	21.0
COCH <sub>3</sub>	171.0					
COCH <sub>3</sub>	21.3					

化合物 III: 白色针晶,  $C_{30}H_{50}O$ , mp 196~198 °C。EI-MS  $m/z$ : 426[M]<sup>+</sup>, 411, 218。<sup>1</sup>H-NMR (CD-Cl<sub>3</sub>) $\delta$ : 5.16(1H, t,  $J=6.8$  Hz, H-12), 3.15(1H, dd,  $J=5.4, 10.4$  Hz, H-3), 1.11, 0.98, 0.93, 0.91,

0.87, 0.85, 0.80, 0.76(3H×8, s)。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道<sup>[3]</sup>的 β-香树脂醇(β-amyrin)一致。

化合物 IV: 白色针晶, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, mp 190~192 °C。EI-MS *m/z*: 426[M]<sup>+</sup>, 411, 218。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.68(1H, d, *J*=2.4 Hz, H-29), 4.56(1H, d, *J*=2.4 Hz, H-29), 3.18(1H, dd, *J*=5.4, 10.8 Hz, H-3), 2.35(1H, m, H-19), 1.68, 1.03, 0.96, 0.94, 0.83, 0.79, 0.76(3H×7, s)。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道<sup>[4]</sup>的羽扇豆醇(lupeol)一致。

化合物 V: 白色针晶, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>, mp 307~309 °C。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1。EI-MS、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 数据与文献报道<sup>[5]</sup>的齐墩果酸(oleanic acid)一致。

化合物 VI: 白色针晶, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>, mp 260~261 °C。EI-MS、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR <sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道<sup>[5]</sup>的熊果酸(ursolic acid)一致。

#### References:

- [1] Liang Q L, Min Z D. Studies on the constituents from the herb of *Vernonia patula* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2003, 28(3): 235.
- [2] Du F L, Lou F H, Wu M Y, et al. Studies on the constituents of *Marsdenia sinensis* Hems [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1986, 17(7): 2.
- [3] Li Y S, Wang Z D, Zhang M, et al. Studies on identification of terpenes from *Ligularia kanaitzensis* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2002, 37(1): 12.
- [4] Li M X, Zhang C Z, Li C, et al. Studies on constituents of *Caesalpinia decapetala* (Poth) Alston [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2002, 25(11): 794.
- [5] Liu X K, Li W. Chemical constituents from *Magianzi* (*Strychnos nux-vomica*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(7): 435.

## 葛花化学成分的研究(I)

尹俊亭, 仲英\*, 孙敬勇, 刘鲁, 王彬

(山东省医学科学院药物研究所, 山东 济南 250062)

葛花为豆科植物野葛 *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi 的干燥花蕾, 广泛分布于湖南、河南、广东等省。具有解酒醒脾的功效, 主治伤酒发热烦渴、不思饮食、呕逆吐酸、吐血、肠风下血等症。葛花的化学成分主要为异黄酮类和皂苷类化合物<sup>[1]</sup>。药理研究发现, 葛花所含异黄酮类化合物具有解酒保肝等作用<sup>[2,3]</sup>, 其皂苷类化合物具有降低血糖血脂以及抗诱变等作用<sup>[4,5]</sup>, 具有很大的开发利用价值。

本实验从葛花药材丙酮和甲醇提取物中初步分离得到了 5 个化合物, 经波谱和化学方法确证其结构分别为尼泊尔鸢尾素(irisolidone I, I)、尼泊尔鸢尾素-7-O-β-D-葡萄糖苷(kakkalidone, II)、葛花苷(kakkalide, III)、染料木素(genistein, IV)、鸢尾苷(tectoridin, V)。

### 1 仪器与材料

Stuart smp3 型熔点测定仪; Agilent 8453 型紫外分光光度计; NICOLET AVATAR-330 型红外光谱仪; Bruker advanced 600 型核磁共振测定仪(内标为 TMS, 溶剂为 DMSO-d<sub>6</sub>); 色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品; 所用试剂一般均为分析纯。

葛花采自陕西省大巴山区, 晾干, 去柄。药材经山东省中医药研究院孙立立研究员鉴定。

### 2 提取与分离

取干燥的葛花 9.0 kg, 依次用石油醚、乙醚、丙酮和甲醇索氏提取器回流提取, 浓缩成浸膏。丙酮和甲醇部分的浸膏分别经硅胶柱色谱分离, CHCl<sub>3</sub>-MeOH 梯度洗脱, 各洗脱部分经多次硅胶柱色谱分离、纯化, 反复重结晶, 得到化合物 I~V。

### 3 鉴定

化合物 I: 淡黄色针晶, mp 189~190 °C, FeCl<sub>3</sub> 反应呈阳性, HCl-Mg 粉反应呈阴性。UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 266, 355; UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH+AlCl<sub>3</sub></sup> nm: 275, 315, 375; UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH+AlCl<sub>3</sub>+HCl</sup> nm: 277, 312, 374; UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH+NaOAc</sup> nm: 271, 335(未熔融); IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3 370(OH), 2 940, 1 658(C=O), 1 622, 1 582, 1 519。<sup>13</sup>C-NMR 及 <sup>1</sup>H-NMR 数据分别见表 1 和表 2。紫外测定中加入 NaOAc(未熔融)红移 5 nm, 示有 7-OH。AlCl<sub>3</sub>/HCl 谱和 AlCl<sub>3</sub> 谱一致, 示无邻二酚羟基结构。且较 MeOH 谱有变化, 示有 3-及/或 5-OH。δ 7.45(1H, d, *J*=8.8 Hz)和 δ 7.05(2H, d, *J*=8.8 Hz)分别为 2', 6' 和 3',