

(1H, OH-7), 7.90 (2H, OH-2' and OH-4'); ¹³C-NMR (100 MHz, Me₂CO-d₆) δ: 70.5 (t, C-2), 32.5 (d, C-3), 31.0 (t, C-4), 130.9 (d, C-5), 108.6 (d, C-6), 157.3 (s, C-7), 103.6 (d, C-8), 114.3 (s, C-4a), 156.0 (s, C-8a), 119.5 (s, C-1'), 156.7 (s, C-2'), 103.4 (d, C-3'), 157.8 (s, C-4'), 107.6 (d, C-5'), 128.6 (d, C-6')。与文献报道^[7]对照, 确定化合物 V 为 2', 4', 7-三羟基异黄酮。

化合物 VI: 白色粉末, ESI-MS (*m/z*): 256 [M]⁺, 依据¹H-NMR、¹³C-NMR 数据分析, 确定化合物为甘草苷元^[8,11]。

化合物 VII: 黄色粉末, ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献 (α, R)-α, 3, 4, 2', 4'-pentahydroxydihydrochalcone^[9] 的基本一致, 故鉴定为 (α, R)-α, 3, 4, 2', 4'-五羟基二氢查耳酮。

化合物 VIII: 黄色粉末, 依据¹H-NMR、¹³C-NMR 数据分析确定化合物为 2', 3, 4, 4'-四羟基查耳酮^[10]。

化合物 IX: 3', 4', 6-三羟基橙酮, 橙色粉末, EI-MS (*m/z*, %): 270 ([M]⁺, 100), 269 ([M-H]⁺, 73), 253 (20), 213 (22), 137 (47), 112; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.58 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-4), 6.67 (3H, H-5, H-7, H-2'), 7.50 (1H, s, =CH), 6.82 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5'), 7.21 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-6'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 149.4 (s, C-2), 184.4 (s, C=O), 126.8 (d, C-4), 114.1 (d, C-5), 168.4 (s, C-6), 99.4 (d, C-7), 114.8 (s, C-3a), 169.8 (s, C-7a), 114.6 (d, =CH), 125.5 (s, C-1'), 116.7 (d, C-2'), 146.7 (s, C-3'), 147.7 (s, C-4'), 118.9 (d, C-5'), 126.4 (d, C-6')。与文献对照^[11], 确定化合物为 3', 4', 6-三羟基橙酮。

化合物 X: 白色粉末, 依据¹H-NMR、¹³C-NMR 数据分析, 确定化合物为 3', 4'-二羟基-7-甲氧基二氢黄酮^[8,10]。

化合物 XI, XII: 与对照品 TLC 进行对照, 确认为 β-谷甾醇 (XI), 胡萝卜苷 (XII)。

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] Dzshuraev K S, Anikina N B, Kazakova N M. Chemical characterization of *Indigofera tinctoria* L. grown under irrigation in Tadzhikistan [J]. *Izv Akad Nauk Tadzh SSR Otd Biol Nauk*, 1986, (3): 62-64.
- [3] Swapan K C, Li H, Fekadu F, et al. Isolation and structure identification of an active DNA strand-scission agent, (+)-3, 4-dihydroxy-8, 9-methylenedioxypterocarpan [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(12): 1966-1969.
- [4] Toshiya M, Junko I, Akiko J, et al. Antioxidative curcuminoids from rhizomes of *Curcuma xanthorrhiza* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10): 3645-3647.
- [5] Vijayalakshmi R, Satyanayana M N. An unsymmetrical diarylheptanoid from *Curcuma longa* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19: 2031-2032.
- [6] Reiko N, Yoshiyuki T, Hiroyuki Y, et al. Two curcuminoid pigments from *Curcuma domestica* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(2): 501-502.
- [7] Herath H M T B, Dassanyake R S, Priyadarshani A M A, et al. Isoflavonoids and a pterocarpan from *Gliricidia sepium* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(1): 117-119.
- [8] Ramadan M A, Kamel M S, Ohtani K, et al. Minor phenolics from *Crinum bulbispermum* bulbs [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54: 891-896.
- [9] Laura A, Guillermo D. C- and O-Glycosyl-α-hydroxydihydrochalcones from *Eysenhardtia polystachya* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50: 681-687.
- [10] Cleofe A C, John K M. A diterpenoid sulphate and flavonoids from *Wedelia asperima* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47: 1093-1099.
- [11] Yu D Q, Yang J S. *Analytic Chemistry Handbook* (分析化学手册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.

欧亚旋覆花中三萜和甾体化合物的分离和结构鉴定

吴一兵, 王云志, 查建蓬, 杨双革, 石晓伟, 张婧群*

(河北医科大学 新药开发研究室, 河北 石家庄 050017)

菊科旋覆花属植物欧亚旋覆花 *Inula britannica* L. 分布很广, 中国、韩国和日本等国都有分布, 是一

种传统中草药。据报道, 欧亚旋覆花含的主要化学成分有黄酮类、倍半萜内酯类和萜类化合物, 具有抗

收稿日期: 2005-07-22

基金项目: 河北省自然科学基金项目 (303470)

作者简介: 吴一兵 (1981-), 女, 在读硕士。 Tel: (0311) 86266335 Fax: (0311) 86052053 E-mail: xykf@hebm. edu. cn

* 通讯作者 张婧群

炎^[3,4]、抗肝炎、抗肝损伤^[5]、抗肿瘤等多种生物活性。旋覆花乙醇提取物用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取,并用 8 种肿瘤细胞:SK、ASPC、BG、HGC27、PANC、H466、Colon 和 Eca-109 对得到的四部分萃取物进行抗肿瘤试验,发现氯仿和石油醚部分对不同细胞系在 72 h 内有一定的抑制作用。本文对其石油醚部分中的成分进行了分离,得到 6 个化合物,分别是:蒲公英甾醇醋酸酯(I)、 β -香树脂(II)、 β -扶桑甾醇(β -rosasterol, III)、豆甾醇(IV)、羽扇豆醇(V)和 Ψ -蒲公英甾醇(VI),化合物 II~VI 为首次从该植物中分得。

1 材料与仪器

欧亚旋覆花采自山西运城地区,经河北医科大学药学院生药教研室聂凤提教授鉴定为菊科植物欧亚旋覆花 *I. britannica* L.。X-4 显微熔点测定仪;Bruker EQUINO55 型红外光谱仪;GCT 型质谱仪;Bruker AM-500 核磁共振仪;Agilent 1100 制备液相;柱色谱硅胶(300~400 目),薄层用硅胶 G(青岛海洋化工厂);石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇、香草醛、硫酸等试剂均为分析纯;甲醇(色谱纯)。

2 提取与分离

取 10 kg 欧亚旋覆花地上部分,粉碎后用 95% 乙醇室温提取 3 次,提取液减压浓缩至膏状物 762 g,膏状物依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取,萃取液减压浓缩。取石油醚萃取物 65 g,进行加压柱色谱分离,用石油醚-醋酸乙酯(10:1~0:10)进行梯度洗脱,将洗脱液合并成 3 部分,浓缩。第 1 部分经重结晶得到化合物 I (451 mg);第 2 部分经过反复柱色谱和制备液相色谱分离,得到化合物 II、V、VI。第 3 部分经制备液相制备得到化合物 III 和 IV。

3 结构鉴定

化合物 I:白色粉末(石油醚-醋酸乙酯), $C_{32}H_{52}O_2$, mp 241 °C, EI-MS m/z : 468, 408, 393, 365, 339, 297, 204, 189, 175, 121, 107; IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 2 939, 1 640(C=C), 1 729(C=O), 1 451, 1 370, 1 247, 1 014, 980, 880; 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$, TMS, δ): 0.839, 0.846, 0.850, 0.872, 0.923, 1.016, 1.023 (2H, 7 \times -CH₃), 2.048 (3H, s, COCH₃), 4.48 (1H, dd, H-3), 4.60 (2H, ddd, H-30); ^{13}C -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.46 (C-1), 23.71 (C-2), 80.97 (C-3), 37.81 (C-4), 55.47 (C-5), 18.20 (C-6), 34.02 (C-7), 40.93 (C-8), 50.42 (C-9), 37.06 (C-10), 21.61 (C-11), 26.16 (C-12),

39.18 (C-13), 42.05 (C-14), 26.66 (C-15), 38.31 (C-16), 34.54 (C-17), 48.68 (C-18), 39.39 (C-19), 154.64 (C-20), 25.63 (C-21), 38.89 (C-22), 27.95 (C-23), 15.90 (C-24), 16.34 (C-25), 16.51 (C-26), 14.71 (C-27), 19.49 (C-28), 25.50 (C-29), 107.14 (C-30), 170.97 (C=O), 21.31 (COMe)。化合物 I 与文献蒲公英甾醇醋酸酯的波谱数据一致^[1,2]。

化合物 II:白色粉末(乙醇), $C_{30}H_{50}O$, mp 194 °C, EI-MS m/z : 426, 408, 218(100), 203, 189; IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3 306(OH), 2 946, 1 658(C=C), 1 463, 1 383, 1 033 (C-O); 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$, TMS, δ): 0.81, 0.85, 0.89, 0.96, 0.97, 0.99, 1.02, 1.15 (24H, 8 \times -CH₃), 3.24 (1H, dd, H-3), 5.20 (1H, d, H-12); ^{13}C -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.12 (C-1), 26.77 (C-2), 78.54 (C-3), 38.29 (C-4), 54.72 (C-5), 17.89 (C-6), 32.19 (C-7), 39.17 (C-8), 47.17 (C-9), 36.48 (C-10), 23.04 (C-11), 121.25 (C-12), 144.69 (C-13), 41.20 (C-14), 25.68 (C-15), 26.47 (C-16), 32.00 (C-17), 46.77 (C-18), 46.36 (C-19), 30.57 (C-20), 34.26 (C-21), 36.66 (C-22), 27.89 (C-23), 14.99 (C-24), 15.07 (C-25), 16.32 (C-26), 25.48 (C-27), 27.60 (C-28), 32.82 (C-29), 23.19 (C-30)。化合物 II 的 HMBC 见图 1, 经与文献对照^[2], 化合物 II 与 β -香树脂的波谱数据一致, 故化合物 II 被鉴定为 β -香树脂。

化合物 III:白色粉末(乙醇), $C_{29}H_{50}O$, mp 130 °C, EI-MS m/z : 414(M^+), 399, 396(100), 381, 329, 303, 275, 273, 255, 229, 213, 81, 55; IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3 387(OH), 2 933, 1 667 (C=C), 1 464 (δ CH₃-CH₂), 1 377 (δ CHMe₂), 1 059, 958; 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$, TMS, δ): 0.68 - 1.08 (18H, 6 \times -CH₃), 3.52 (1H, s, H-3), 5.35 (1H, s, H-6); ^{13}C -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 36.85 (C-1), 31.26 (C-2), 71.40 (C-3), 121.29 (C-4), 140.36 (C-5), 41.91 (C-6), 31.50 (C-7), 31.50 (C-8), 49.75 (C-9), 36.10 (C-10), 20.67 (C-11), 27.82 (C-12), 41.91 (C-13), 56.37 (C-14), 23.89 (C-15), 39.38 (C-16), 55.67 (C-17), 11.44 (C-18), 19.39 (C-19), 35.73 (C-20), 18.36 (C-21), 33.56 (C-22), 25.67 (C-23), 45.43 (C-24), 28.78 (C-25), 18.97 (C-26), 18.61 (C-27), 22.67 (C-28), 11.56 (C-29)。经与文献对照^[7], 化合物 III 的 HMBC 见图 1, 化合物 III 与 β -扶桑甾醇的波谱数据一致, 故化合物 III 被鉴定为 β -

扶桑甾醇。

化合物 IV：白色粉末(乙醇)， $C_{29}H_{48}O$ ，mp 164 °C，经与文献^[6]对照，化合物 IV 与豆甾醇 EI-MS、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 的波谱数据一致，故化合物 IV 被鉴定为豆甾醇。

化合物 V：羽扇豆醇，白色粉末(乙醇)， $C_{30}H_{50}O$ ，EI-MS、IR、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据经与文献对照^[2]，化合物 V 与羽扇豆醇的波谱数据一致，故化合物 V 被鉴定为羽扇豆醇。

化合物 VI：白色粉末(乙醇)，mp 204 °C， $C_{30}H_{50}O$ ，EI-MS m/z : 426(M^+)，411, 408, 393, 365, 339, 326, 297, 271, 257, 229, 218, 207, 203, 189 (100), 175, 161, 147, 135, 121, 109, 107, 95; IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3 402 (OH), 2 938, 1 675 (C=C), 1 451 (δ CH_3-CH_2), 1 382 (δ $CHMe_2$), 1 043; ¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS, δ): 0.731–1.041 (24H, 8 \times $-CH_3$), 3.20 (1H, dd, H-3), 5.25 (1H, d, H-1); ¹³C-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.37 (C-1), 27.00 (C-2), 78.61 (C-3), 38.45 (C-4), 54.91 (C-5), 17.90 (C-6), 33.85 (C-7), 40.68 (C-8), 50.04 (C-9), 36.71 (C-10), 21.17 (C-11), 27.23 (C-12), 38.84 (C-13), 41.94 (C-14), 26.64 (C-15), 36.31 (C-16), 33.99 (C-17), 48.34 (C-18), 35.92 (C-19), 139.43 (C-20), 118.48 (C-21), 41.78 (C-22), 27.58 (C-23), 14.97 (C-24), 15.87 (C-25), 15.64 (C-26), 14.33 (C-27), 17.29 (C-28), 22.12 (C-29), 21.21 (C-30)。化合物 HMBC 见图 1。经与文献对照^[1,2]，化合物 VI 与 Ψ -蒲公英甾醇的波谱数据一致，故化合物 VI 被鉴定为 Ψ -蒲公英甾醇。

4 讨论

欧亚旋覆花石油醚萃取对 8 种癌细胞具有一定

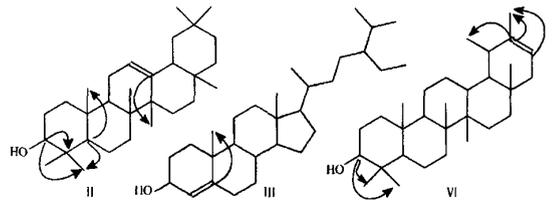


图 1 化合物 II、III 和 IV 的结构和 HMBC 相关
Fig. 1 Structures and main HMBC of compounds II, III, and VI

的生物活性，从石油醚部分分离得到 6 个化合物，其中 5 个首次从该植物中分离得到，6 个化合物对癌细胞的生物活性有待进一步进行评价；欧亚旋覆花的氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取物的分离工作正在进行中，有关研究将另文发表。

References:

[1] Iijima K, Kiyohara H, Tanaka M, et al. Preventive effect of taraxasteryl acetate from *Inula britannica* subsp. *japonica* on experimental hepatitis *in vivo* [J]. *Planta Med*, 1995, 61: 50-53.
 [2] Shashi B M, Asish P. ¹³C-NMR spectra of pentacyclic triterpenoids—a compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37: 1517-1575.
 [3] Han J W, Lee B G, Kim Y K, et al. Ergolide, sesquiterpene lactone from *Inula britannica*, inhibits inducible nitric oxide synthase and cyclo-oxygenase-2 expression in RAW 264.7 macrophages through the inactivation of NF- κ B [J]. *Brit J Pharm*, 2001, 133(4): 503-512.
 [4] Han M, Wen J K, Zheng B, et al. Acetylbritannatone suppresses NO and PGE2 synthesis in RAW 264.7 macrophages through the inhibition of iNOS and COX-2 gene expression [J]. *Life Sci*, 2004, 75(6): 675-684.
 [5] Song Q H, Kobayashi T. Hepatoprotective effects of *Inula britannica* on hepatic injury in mice [J]. *Phytother Res*, 2000, 14(3): 180-186.
 [6] Hisashi K, Norkil S, Akiko H, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. *Photochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2355.
 [7] Li L, Yang G J, Dong T Y, et al. Studies on Chemical Constituents of Dyers Woad (*Isatis tinctoria*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(7): 389-391.

瑶药苦耽挥发性成分 GC-MS 分析

冯毅凡¹, 郭晓玲¹, 韩亮²

(1. 广东药学院药物研究所, 广东 广州 510224; 2. 广州中医药大学新药研究中心, 广东 广州 510405)

瑶药苦耽为茄科植物灯笼草 *Physalis peruviana* L. 的干燥全草。性甘淡，微寒。具有清热、行气、止痛、消肿之功效，用于治疗感冒、疟腮、喉痛、咳嗽、腹胀、

疝气、天疱疹等^[1]。本品为瑶族山区天然草药，别名爆卜草。由于其来源广泛，疗效确切，被许多瑶族秘方采用。瑶族民间经典验方风湿骨痛酒即将其列为主

收稿日期: 2005-09-02

作者简介: 冯毅凡(1963—), 男, 广东人, 副教授, 硕士生导师, 长期从事中药新药开发及质量研究工作。

Tel/Fax: (020)37074146 E-mail: yffeng@pub. guangzhou. gd. cn