

- [3] Cui M, Yin M, An L G. Antineoplastic activity of polysaccharide from *Portulaca oleracea* L. [J]. *Shandong Norm Univ, Nat Sci* (山东师范大学学报:自然科学版), 2002, 17(1): 73-76.
- [4] Wang X B, Liu D W, Wang L Q, et al. Immune effects of polysaccharide from *Portulaca oleracea* on mice with tumor S₁₈₀[J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 17(4): 453-456.
- [5] Zhang W J. *Biochemical Study Technology of Complex Polysaccharides* (糖复合物生化研究技术) [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1999.
- [6] Chen H S, Wang Z L, Zheng Q Y, et al. The structure characterization of *Phytolacca acinosa* polysaccharides I and II [J]. *Acad J Second Mil Med Univ* (第二军医大学学报), 1995, 16(5): 486-487.
- [7] Liu C P, Wang X S, Fang J N. Chemical studies on two acidic polysaccharides from *Salvia chinensis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35(1): 8-12.
- [8] Wu Y L, Huang J, Pan Y J. Isolation, purification and identification of polysaccharide of *Ficus carica* [J]. *J Zhejiang Univ, Sci Ed* (浙江大学学报:理学版), 2004, 31(2): 177-179, 187.

紫菀中多酚类化合物的研究

刘可越^{1,3}, 张铁军², 高文远³, 刘海军¹

(1. 九江学院, 江西 九江 332000; 2. 天津药物研究院, 天津 300193;
3. 天津大学 药物科学与技术学院, 天津 300072)

摘要:目的 研究紫菀 *Aster tataricus* 的多酚类化学成分。方法 采用硅胶柱色谱分离, 通过理化和波谱分析方法鉴定化合物结构。结果 从紫菀石油醚及醋酸乙酯萃取部位分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为: 芹菜素 (apigenin, I)、大黄酚 (chrysophanol, II)、大黄素 (emodin, III)、大黄素甲醚 (physcion, IV)、橙皮苷 (hesperidin, V)、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside, VI)、芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖苷 (apigenin-7-O-β-D-glucopyranoside, VII)、芦荟大黄素 (aloe-emodin, VIII)。结论 化合物 V~VIII 为首次从紫菀中分离得到。

关键词: 紫菀属; 紫菀; 酚类成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)12-1793-03

Phenolic Compounds Isolated from Root and Rhizoma of *Aster tataricus*

LIU Ke-yue^{1,3}, ZHANG Tie-jun², GAO Wen-yuan³, LIU Hai-jun¹

(1. Jiujiang University, Jiangxi Province, 332000, China; 2. Tianjin Pharmaceutical Institute, Tianjin, 300072, China;
3. The College of Pharmaceutical and Biotechnology, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

Key words: *Aster* L.; *Aster tataricus* L. f.; phenolic constituents

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^[1]。《本草纲目》中记载, 紫菀“主治咳逆上气, 胸中寒热结气, 去蛊毒痿蹶”是许多常用的止咳平喘复方中药制剂中的重要组成药物之一。文献报道紫菀中主要含三萜及其苷类^[2,3], 环肽^[4~8]、寡肽^[9]、酚类^[10]、植物甾醇^[11]等成分。现代药理研究表明紫菀具有祛痰、镇咳的作用, 但其确切活性成分尚未确定。为了寻找其止咳祛痰的有效成分, 并为进一步的质量标准制定提供科学的依据, 对其有效部位的化学成分进行了系统研究。笔者在前文中已经报道了其中的三萜及甾体及黄酮类成分, 现将分得的多酚类化合物报道如下: 芹菜素 (apigenin, I)、大黄酚 (chrysophanol, II)、大黄素 (emodin, III)、大黄素甲醚 (physcion, IV)、橙皮苷 (hesperidin, V)、山柰酚-3-

O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside, VI)、芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖苷 (apigenin-7-O-β-D-glucopyranoside, VII)、芦荟大黄素 (aloe-emodin, VIII)。其中化合物 V~VIII 为首次在紫菀中分得。这些化合物及其他分离产物的生物活性试验正在进行中。

1 仪器与材料

紫菀药材购自河北省安国市, 经天津药物研究院张铁军研究员鉴定为菊科植物紫菀 *A. tataricus* L. f.。熔点用 X₄ 显微熔点测定仪测定 (温度未校正); IR 光谱用 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪测定。NMR 用 Bruker DRX-400 核磁共振仪测定, MS 用 P5973N MSD 型质谱仪。色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品, 所用试剂均为分析纯。

2 提取与分离

紫菀根及根茎 10 kg, 粉碎成粗粉, 用 85% 工业乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h。合并提取液, 减压回收溶剂, 得醇提物。该醇提物悬浮于水中, 以石油醚、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取, 石油醚和醋酸乙酯萃取液减压浓缩后分别经硅胶柱色谱反复分离, 分别以石油醚-醋酸乙酯、氯仿-甲醇梯度洗脱, 从中分离得到化合物 I ~ VII。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 347~348 °C, Mg-HCl 反应阳性, 与芹菜素对照品薄层色谱 Rf 值及显色行为一致。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 7.93(2H, d, J=8.5 Hz, H-2', 6'), 6.86(2H, d, J=8.5 Hz, H-3', 5'), 6.83(1H, s, H-3), 6.52(1H, d, J=1.9 Hz, H-8), 6.23(1H, d, J=1.9 Hz, H-6)。¹H-NMR (DMSO-d₆) 与 ¹³C-NMR (DMSO-d₆) 数据均与文献报道^[11]一致, 化合物 I 鉴定为芹菜素。

化合物 II: 橙色柱晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 194~195 °C。与对照品大黄酚薄层色谱 Rf 值及显色行为一致,¹H-NMR (CDCl₃) 与 ¹³C-NMR (CDCl₃) 数据与文献报道^[12]一致, 鉴定化合物 II 为大黄酚。

化合物 III: 橙色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 252~253 °C。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 12.25(1H, s, α-OH), 11.99(1H, s, α-OH), 11.32(1H, s, β-OH), 7.39(1H, brs, H-4), 7.16(1H, brs, H-5), 7.26(1H, d, J=2.3 Hz, H-2), 6.35(1H, d, J=2.3 Hz, H-7), 2.36(3H, brs)。以上波谱数据与文献报道^[13]的大黄素基本相符故确定为大黄素。

化合物 IV: 淡黄色针状结晶(醋酸乙酯), mp 203~204 °C, 醋酸镁薄层显色为橙红色。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBt}}$ (cm⁻¹): 3 430, 1 670, 1 625, 1 564, 970, 873。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 12.21(1H, s, OH), 12.00(1H, s, OH), 7.62(1H, brs, H-4), 7.30(1H, d, J=2.5 Hz, H-5), 7.23(1H, brs, H-2), 6.89(1H, d, J=2.5 Hz, H-7), 3.98(3H, s, OCH₃), 2.56(3H, s)。以上波谱数据与文献报道^[14]的大黄素甲醚一致。

化合物 V: 白色粉末(醋酸乙酯), mp 258~262 °C。与橙皮苷对照品薄层色谱 Rf 值及显色行为一致,¹H-NMR (CDCl₃) 与 ¹³C-NMR (CDCl₃) 数据与文献报道^[12]一致, 化合物 V 鉴定为橙皮苷。

化合物 VI: 黄色粉末, mp 175~178 °C, ESI-MS m/z: 449[M+1]⁺。化合物经酸水解得苷元与糖部分。与已知苷元山奈酚及葡萄糖 TLC 对照 Rf 值一致。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ: 156.33(C-2), 133.23

(C-3), 177.32(C-4), 156.32(C-5), 98.23(C-6), 164.56(C-7), 93.65(C-8), 161.66(C-9), 104.58(C-10), 121.62(C-1'), 130.88(C-2', 6'), 115.39(C-3', 5'), 160.36(C-4'); 六碳糖信号: 102.21(C-1''), 74.36(C-2''), 77.65(C-3''), 70.83(C-4''), 76.32(C-5''), 60.82(C-6'')。¹H-NMR (CDCl₃) 与 ¹³C-NMR (CDCl₃) 数据与文献报道^[12]一致, 化合物 VI 鉴定为山奈酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 VII: 黄色粉末, mp 178~180 °C。化合物经酸水得苷元与糖部分。与已知苷元芹菜素及葡萄糖 TLC 对照 Rf 值一致。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ: 161.33(C-2), 103.23(C-3), 182.32(C-4), 163.32(C-5), 95.23(C-6), 164.56(C-7), 99.65(C-8), 161.66(C-9), 105.10(C-10), 121.62(C-1'), 128.88(C-2', 6'), 116.39(C-3', 5'), 157.36(C-4'); 六碳糖信号: 10.21(C-1''), 73.36(C-2''), 76.65(C-3''), 69.83(C-4''), 77.32(C-5''), 60.82(C-6'')。以上波谱数据与文献报道^[13]的芹菜素-O-β-D-葡萄糖苷基本相符, 故鉴定化合物 VII 为芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 VIII: 淡黄色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 276~278 °C, Mg-HCl 反应阳性。与芦荟大黄素对照品薄层色谱 Rf 值及显色行为一致,¹H-NMR (DMSO-d₆) 与 ¹³C-NMR (DMSO-d₆) 数据均与文献报道^[13]一致, 化合物 VIII 鉴定为芦荟大黄素。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.
- [2] Akihisa T, Kimura Y, Koike K, et al. Asterolone A, A triterpenoid Ketone Isolated from Roots of *Aster tataricus* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(11): 1824-1826.
- [3] Nagao T, Okabe H, Yamauchi T. Studies on the constituents of *Aster tataricus* L. f. I. Structures of Aster Saponins E and F isolated from the Root [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(5): 1153-1157.
- [4] Morita H, Nagashima S, Takeya E, et al. Astin A and B, antitumor cyclic pentapeptides from *Aster tataricus* L. f. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(5): 992-993.
- [5] Morita H, Nagashima S, Shirota O, et al. Two new monochlorinated cyclic pentapeptides, astins D and E, from *Aster tataricus* [J]. *Chem Lett*, 1993, 41(11): 1877-1880.
- [6] Seiji K. Isolation and structure of asterin, a new halogenated cyclic pentapeptide from *Aster tataricus* [J]. *Tetrahedron Lett*, 1993, 34(8): 1291-1294.
- [7] Morita H, Nagashima S, Takeya K, et al. Structure and conformation of antitumor cyclic pentapeptides, astin A, B and C, from *Aster tataricus* [J]. *Tetrahedron*, 1995, 51(4): 1121-1132.
- [8] Morita H, Nagashima S, Takeya K, et al. Structure of a new peptide, astin J from *Aster tataricus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(2): 271-273.
- [9] Cheng D L, Shao Y, Hartman R, et al. Oligopeptides from *Aster tataricus*. [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(5): 945-948.
- [10] Lu Y H, Wang Z T, Xu L S, et al. The phenolic compounds from *Aster tataricus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs (中草药)*,

2002, 33(1): 17-18.
 [11] Harborne J B, Marbry T J. *The Flavonoids: Advances in Research*. Londor [M]. New york, Chamman and Hall, 1982.
 [12] Ternai B, Mrham K R. Carbon-13 NMR studies of flavonoids- I flavones and falvonols. glycoside of *Osmunda asiatica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26(10): 1451.

[13] Min D, Xu L P, Zhang Z Z, et al. Compounds from *Rheum wittrochii* L. (I) [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(7): 416.
 [14] Qi Y P, Guo S M, Xia Z L, et al. Compounds from *Gas-sampinus malabarica* (I) [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1996, 21(4): 234.

天山雪莲的化学成分研究

王晓玲¹, 李启发¹, 丁立生²

(1. 西南民族大学少数民族药物研究所, 四川 成都 610041; 2. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

菊科风毛菊属植物天山雪莲花 *Saussurea involucrata* Kar. et Kir. 分布于我国新疆天山和昆仑山一带, 生长在雪线以上。其干燥地上部分为新疆雪莲药材, 有温肾助阳、祛风胜湿、通经活血等功效, 用于治疗风寒湿痹痛、类风湿性关节炎, 小腹冷痛, 月经不调^[1]。关于天山雪莲的化学成分和药理活性已经有一些研究报道^[2], 以前的研究结果表明主要有效成分是黄酮类、生物碱和倍半萜类化合物。为了充分研究利用这一药用植物资源, 阐明其中的活性物质, 寻找结构新颖的微量活性成分和先导结构, 并为建立其质量分析方法提供标准品, 本实验对采自新疆天山的天山雪莲进行了化学成分研究。通过正、反相硅胶柱色谱共分离纯化出 15 个化合物, 运用 MS、IR、UV 和 NMR 等现代波谱学技术确定其结构, 分别为粗毛豚草素 (I)、高车前素 (II)、芹菜素 (III)、槲皮素 (IV)、芦丁 (V)、槲皮苷 (VI)、异槲皮苷 (VII)、忍冬苷 (VIII)、紫丁香苷 (IX)、丁香脂素 (X)、咖啡酸 (XI)、没食子酸乙酯 (XII)、丁二酸 (XIII)、原儿茶酸 (XIV) 和东莨菪苷 (XV)。其中化合物 III、VIII、X ~ XV 为首次从该种植物中分离得到。

1 仪器及材料

熔点用 XRC-1 型熔点仪测定, 温度计未校正; 质谱用 Finnigan LQC^{DECA} 型质谱仪测定; 核磁共振用 Bruker AM 600 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; $[\alpha]_D$ 用 PE-341 polarimeter 型旋光仪测定; 检测用薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和分离用柱色谱硅胶 (160~200 目和 200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品; 反相柱色谱用硅胶 RP-18 (Cosmosil 75C₁₈ OPN) 为 Nacalai Tesque 公司产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。天山雪莲样品于 2005

年 7 月购自新疆乌鲁木齐中药材公司。凭证标本由中国科学院成都生物研究所胡孝宏副研究员鉴定。

2 提取分离

取天山雪莲全草 7 kg, 粉碎后用 95% 乙醇室温浸泡 3 次, 每次 1 周, 减压回收溶剂后得浸膏 680 g。将浸膏用水稀释至 1 000 mL, 以石油醚脱脂后用同体积的醋酸乙酯萃取 3 次, 得萃取物 162 g; 水相再用同体积的正丁醇萃取 3 次, 得萃取物 152 g。再将各部分进行硅胶柱色谱分离、RP-18 柱色谱分离及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 从醋酸乙酯部分得化合物 III 10 mg、I 21 mg、IV 60 mg、II 25 mg、XI 57 mg。从正丁醇部分得化合物 V 2.81 g、VI 35 mg、VII 12.5 mg、VIII 0.12 g、IX 7 mg、X 15 mg、XI 15 mg、XIII 0.20 g、XIV 24 mg 以及 XV 48 mg。

3 结构鉴定

化合物 I: 浅黄色针晶, mp 228 ~ 230 °C, C₁₇H₁₄O₇; ESI-MS: m/z 331 [M + H]⁺; UV 谱 (MeOH) 出现了黄酮的典型吸收峰 (280 和 350 nm), 与 FeCl₃ 反应呈棕绿色。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ : 6.93 (1H, s, H-8), 6.61 (1H, s, H-3), 6.98 (1H, s, H-5'), 7.55 ~ 7.56 (2H, m, H-6', 2') 3.74 (s, 6-OCH₃), 3.88 (s, 3'-OCH₃), 13.09 (s, OH-5), 10.70 (s, OH-7), 9.97 (s, OH-4); ¹³C-NMR (DMSO-d₆) 数据见表 1。化合物 I 与文献报道的粗毛豚草素数据一致^[2]。

化合物 II: 黄色粉末; mp 282 ~ 284 °C, C₁₆H₁₂O₆; ESI-MS m/z : 301 [M + H]⁺; UV 谱 (MeOH) 出现了黄酮的典型吸收峰 (278 和 340 nm), 与 FeCl₃ 反应呈棕绿色。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ : 6.79 (1H, s, H-3), 6.59 (1H, s, H-8), 7.92 (2H, d,

紫苑中多酚类化合物的研究

作者: [刘可越](#), [张铁军](#), [高文远](#), [刘海军](#), [LIU Ke-yue](#), [ZHANG Tie-jun](#), [GAO Wen-yuan](#), [LIU Hai-jun](#)

作者单位: [刘可越, LIU Ke-yue\(九江学院, 江西, 九江, 332000; 天津大学, 药物科学与技术学院, 天津, 300072\)](#), [张铁军, ZHANG Tie-jun\(天津药物研究院, 天津, 300193\)](#), [高文远, GAO Wen-yuan\(天津大学, 药物科学与技术学院, 天津, 300072\)](#), [刘海军, LIU Hai-jun\(九江学院, 江西, 九江, 332000\)](#)

刊名: [中草药](#) **ISTIC** **PKU**

英文刊名: [CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)

年, 卷(期): 2007, 38(12)

被引用次数: 5次

参考文献(14条)

1. [中华人民共和国药典\(一部\) 2000](#)
2. [Akihisa T;Kimura Y;Koike K Astertarione A:A triterpenoid Ketone Isolated from Roots of Aster tataricus L 1998\(11\)](#)
3. [Nagao T;Okabe H;Yamauchi T Studies on the constituents of Aster tataricus L. f. III. Structures of Aster Saponins E and F isolated from the Root 1990\(05\)](#)
4. [Morita H;Nagashima S;Takeya E Astin A and B, antitumor cyclic pentapeptides from Aster tataricus L. f 1993\(05\)](#)
5. [Morita H;Nagashima S;Shirota O Two new monochlorinated cyclic pentapeptides, astins D and E, from Aster tataricus\[外文期刊\] 1993\(11\)](#)
6. [Seiji K Isolation and structure of asterin, a new halogenated cyclic pentapeptide from Aster tataricus\[外文期刊\] 1993\(08\)](#)
7. [Morita H;Nagashima S;Takeya K Structure and conformation of antitumor cyclic pentapeptides, astin A, B and C, from Aster tataricus\[外文期刊\] 1995\(04\)](#)
8. [Morita H;Nagashima S;Takeya K Structure of a new peptide, astin J from Aster tataricus 1995\(02\)](#)
9. [Cheng D L;Shao Y;Hartman R Oligopeptides from Aster tataricus\[外文期刊\] 1994\(05\)](#)
10. [Lu Y H;Wang Z T;Xu L S The phenolic compounds from Aster tataricus\[期刊论文\]-中草药 2002\(01\)](#)
11. [Harborne J B;Marbry T J The Flavonoids:Advances in Research London 1982](#)
12. [Ternai B;Mrham K R Carbon-13 NMR studies of flavonoids-I flavones and flavonols.glycoside of Osmunda asiatica 1978\(10\)](#)
13. [Min D;Xu L P;Zhang Z Z Compounds from Rheum wittrochii L. \(I \) 1998\(07\)](#)
14. [Qi Y P;Guo S M;Xia Z L Compounds from Gassampinus malabarica \(II \) 1996\(04\)](#)

本文读者也读过(10条)

1. [程存归. 成则丰. 刘幸海. CHENG Cun-gui. CHENG Ze-feng. LIU Xing-hai 紫苑中紫苑酮的微波辅助加压溶剂提取研究\[期刊论文\]-中国药学杂志2006, 41\(7\)](#)
2. [王国艳. 吴弢. 林平川. 俞桂新. 王峥涛 紫苑酚类化学成分的研究\[期刊论文\]-中国中药杂志2003, 28\(10\)](#)
3. [修彦凤. 程雪梅. 刘蕾. 吴弢. 王峥涛. XIU Yan-feng. CHENG Xue-mei. LIU Lei. WU Tao. WANG Zheng-tao 不同紫苑饮片中紫苑酮的含量比较\[期刊论文\]-上海中医药大学学报2006, 20\(2\)](#)
4. [高文远. 张蓉. 贾伟. 潘力佳. 卢宾. 郑宗玉. 段宏泉 HPLC法测定紫苑中紫苑酮的含量\[期刊论文\]-中草药 2003, 34\(10\)](#)

5. [孙宏, 张泽. SUN Hong, ZHANG Ze 分光光度法测定天然多酚类化合物含量的研究进展](#)[期刊论文]-[生物质化学工程](#) 2008, 42(3)
6. [黄珊珊, 高英, 李卫民, 关红晖. HUANG Shan-shan, GAO Ying, LI Wei-min, GUAN Hong-hui 分光光度法测定紫苑中总三萜类成分的含量](#)[期刊论文]-[时珍国医国药](#)2008, 19(6)
7. [松林, 侯建平, 李怀斌, 张莹, 益小刚 HPLC法测定蒙药材紫苑花中槲皮素含量](#)[期刊论文]-[内蒙古医学院学报](#) 2009, 31(6)
8. [吴弢, 王国艳, 俞桂新, 谷丽华, 王峥涛, 胡之璧 HPLC法测定紫苑中紫苑酮的含量](#)[期刊论文]-[中国中药杂志](#) 2003, 28(8)
9. [侯海燕, 陈立, 董俊兴. HOU Hai-yan, CHEN Li, DONG Jun-xing 紫苑化学成分及药理活性研究进展](#)[期刊论文]-[中国药学杂志](#)2006, 41(3)
10. [唐倩因, 赖鹏翔, 张华 须弥紫苑中黄酮成分的研究](#)[期刊论文]-[安徽农业科学](#)2009, 37(16)

引证文献(5条)

1. [刘可越, 周斌, 刘海军, 张铁军, 高文远 紫苑止咳滴丸的制备工艺及质量标准](#)[期刊论文]-[中国实验方剂学杂志](#) 2011(13)
2. [王甫成, 夏成凯, 栗进才, 龚道锋, 唐超 HPLC同时测定紫苑中5种黄酮类成分](#)[期刊论文]-[中成药](#) 2012(2)
3. [刘可越, 刘海军, 曲伟红, 张铁军 紫苑中抗菌抗病毒化学成分的计算机虚拟筛选试验](#)[期刊论文]-[中国兽医杂志](#) 2011(11)
4. [陈睿, 廖艳芳, 霍丽妮 紫苑提取物油脂抗氧化效果研究](#)[期刊论文]-[化工技术与开发](#) 2012(11)
5. [刘可越, 赵昱波, 刘海军, 张铁军 紫苑属植物化学成分与生物活性研究进展](#)[期刊论文]-[现代药物与临床](#) 2009(5)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200712010.aspx