

少花斑鸠菊中的一个新三萜^①袁珂¹, 贾安², 蔡贤雷¹, 叶盛¹

(1. 浙江林学院食品与药学院, 浙江 临安 311300; 2. 河南中医学院药学院, 河南 郑州 450008)

摘要: 目的 研究海南少花斑鸠菊 *Vernonia chinii* 的化学成分。方法 采用反复柱色谱法进行分离纯化, 利用光谱数据及理化性质鉴定化合物的结构。结果 分离鉴定了4个化合物, 分别为: 羽扇豆醇丙酸酯(I)、羽扇豆醇(II)、齐墩果酸(III)、胡萝卜苷(IV)。结论 化合物I为新化合物, 命名为羽扇豆醇丙酸酯(lupenyl propionate), 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 少花斑鸠菊; 三萜; 羽扇豆醇丙酸酯

中图分类号: R 284.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)02-0168-03

A new triterpene from *Vernonia chinii*YUAN Ke¹, JIA An², CAI Xian-lei¹, YE Sheng¹

(1. College of Food and Pharmacy, Zhejiang Forestry University, Lin'an 311300, China; 2. College of Pharmacy, Henan University of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China)

Abstract Objective To study the chemical constituents from *Vernonia chinii* of Hainan Province.

Methods The constituents were isolated and purified by repeated column chromatography. Their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectral data. **Results** Four compounds were isolated and identified as: lupenyl propionate (I), lupenyl (II), oleanolic acid (III), and daucosterol (IV). **Conclusion** Compound I is a new compound, the others are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Vernonia chinii* Chang; triterpenes; lupenyl propionate

少花斑鸠菊为菊科斑鸠菊属植物 *Vernonia chinii* Chang^[1], 该属植物在我国有30种, 主要分布于南部及东南部。海南分布有6种, 特有种1种。斑鸠菊属中某些植物在民间主要用于感冒咳嗽、风湿痹痛、咽喉炎的治疗及活血止血等^[2]。曾报道从海南少花斑鸠菊乙醇提取物的石油醚萃取部位分离鉴定了5个三萜类化合物^[3]。在此基础上笔者继续对石油醚萃取部位进行化学成分研究, 从中又分离得到了4个三萜类化合物, 经理化常数测定和波谱解析分别鉴定为羽扇豆醇丙酸酯(I)、羽扇豆醇(II)、齐墩果酸(III)、胡萝卜苷(IV)。其中化合物I为新化合物, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

化合物I: 无色针晶, mp 212~214 °C, 易溶于氯仿和石油醚中, R_f 0.44 (环己烷-醋酸乙酯 45:1), 10% H₂SO₄ 喷雾显粉红色斑点, Liebermann-Burchard 反应阳性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3437, 2920, 2851, 1730, 1640, 1467, 1455, 1381, 978, 883, 其中978, 883 cm⁻¹提示分子中有一末端烯键的存在。

ESI-MS *m/z*: 481 [M - H]⁻, 质谱结合¹³C-NMR谱确定化合物的分子式为C₃₃H₅₄O₂。¹H-NMR δ 4.68 (1H, br s, H₁-29), 4.57 (1H, br s, H₂-29) 为烯键氢信号, 4.46 (1H, dd, *J* = 10.5, 6.2 Hz) 为三萜母核上的3位氢信号, 且分子中存在 δ 1.04 (3H, s), 0.98 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.84 (3H, s), 0.79 (3H, s), 1.68 (3H, s) 7个甲基质子信号, 推测该化合物可能为羽扇豆醇类。¹³C-NMR谱中, δ 150.9, 109.4的存在提示可能为羽扇豆醇类20位与29位的烯碳信号。 δ 173.7, 80.6的存在提示母核3位的羟基被酯化。DEPT-135显示有11个亚甲基存在。HMBC谱显示 δ 1.59 (2H, m, H-2) 与 δ 80.6 (C-3) 相关, δ 4.46 (1H, m, H-3) 与 δ 173.7 (C-1) 相关, δ 2.27 (2H, m, H-2) 与 δ 34.4 (C-2) 相关, δ 1.51 (3H, m, H-3) 与 δ 173.7 (C-1) 相关。HSQC中, H-3 (δ 4.46) 与 C-3 (δ 80.6) 相连, 进一步证实了分子的3位羟基被酯化。将该化合物的氢谱和碳谱数据与已知化合物羽扇豆醇乙酸酯^[3]对比非常一

① 收稿日期: 2007-09-22

作者简介: 袁珂, 女, 教授。 Tel: (0571) 63743607 E-mail: Yuan.ke001@163.com

致,二者的区别:在该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中, δ 1.51出现了3氢三重峰信号, δ 2.27出现了2氢多重峰信号;且通过HSQC可以看到H-2(δ 2.27)与C-2(δ 34.40)相连;HMBC显示H-2(δ 2.27)与C-1(δ 173.7), C-3(δ 80.6)有交叉峰; $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY显示 δ 2.27(2H, m)与 δ 1.51(3H, m)有交叉峰。综合分析各种光谱数据并与羽扇豆醇乙酸酯的光谱数据对比,确定化合物I的结构为羽扇豆醇丙酸酯,经文献检索为一新化合物,结构式见图1。

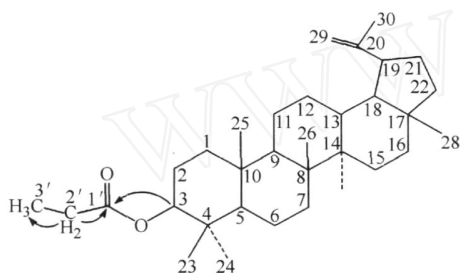


图1 化合物I的结构(↘ HMBC)

Fig. 1 Structure of compound I (↘ HMBC)

1 材料与仪器

1.1 供试药材:少花斑鸠菊采自海南三亚,由海南大学药用植物学教授黄世满鉴定为菊科斑鸠菊属植物 *Vernonia chunii*。标本存于本研究室。

1.2 仪器和实验材料:WRS-1B型数字熔点测定仪(上海精密科学仪器有限公司);Waters ZQ 2000质谱仪;Bruker DPX-400核磁共振仪(TMS为内标),真空薄膜浓缩仪^[4](自装),柱色谱用硅胶(200~300目)、薄层色谱用硅胶G和GF₂₅₄(青岛海洋化工厂产品),其他试剂均为分析纯。

2 提取分离

取少花斑鸠菊药材10 kg,干燥后粉碎成粗粉,用10倍量90%乙醇渗漉提取。提取液用真空薄膜浓缩装置进行减压浓缩至无醇味,得浓缩后的总浸膏1.2 kg。将浸膏超声分散于水中,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取,将所得各部分萃取液进行减压浓缩得到石油醚部位(120 g)、醋酸乙酯部位(285 g)、正丁醇部位(226 g)和水部位(640 g)。取石油醚部位60 g进行硅胶柱色谱,以石油醚-石油醚-醋酸乙酯、醋酸乙酯-甲醇溶剂系统进行梯度洗脱,每份收集150 mL, TLC 检识,相同流份合并。其中石油醚洗脱部分得化合物I(45 mg);石油醚-醋酸乙酯(20:1~1:1)梯度洗脱得化合物II(32 mg)和III(25 mg);甲醇-醋酸乙酯(20:1~1:1)梯度洗脱得化合物IV(26 mg)。

3 结构鉴定

化合物I:无色针晶,mp 212~214 °C,易溶于氯仿和石油醚中,Rf 0.44(环己烷-醋酸乙酯45:1),10% H₂SO₄ 喷雾显粉红色斑点,Liebmann-Burchard 反应阳性。IR_{KBr}(cm^{-1}):3 437, 2 920, 2 851, 1 730, 1 640, 1 467, 1 455, 1 381, 978, 883,其中978 cm^{-1} , 883 cm^{-1} 提示分子中有一末端烯键的存在。ESI-MS m/z : 481 [M-H]⁺,质谱结合¹³C-NMR谱确定化合物的分子式为C₃₃H₅₄O₂。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 4.46(1H, dd, J =10.5, 6.2 Hz, H-3), 1.51(3H, m, H-3'), 2.27(2H, m, H-2), 1.04(3H, s, H-23), 0.98(3H, s, H-24), 0.89(3H, s, H-25), 0.86(3H, s, H-26), 0.84(3H, s, H-27), 0.79(3H, s, H-28), 4.68(1H, br s, H-29), 4.57(1H, br s, H-29), 1.68(3H, s, H-30);¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 38.0(C-1), 23.5(C-2), 80.6(C-3), 37.8(C-4), 55.3(C-5), 18.0(C-6), 34.9(C-7), 41.9(C-8), 50.3(C-9), 37.8(C-10), 22.1(C-11), 25.2(C-12), 38.0(C-13), 42.3(C-14), 27.9(C-15), 34.8(C-16), 42.9(C-17), 48.3(C-18), 48.3(C-19), 150.9(C-20), 29.7(C-21), 39.5(C-22), 28.1(C-23), 16.6(C-24), 16.2(C-25), 15.9(C-26), 14.3(C-27), 18.0(C-28), 109.4(C-29), 19.2(C-30), 173.7(C-1'), 34.4(C-2'), 22.5(C-3')。

化合物II:白色无定形粉末,mp 216~218 °C,易溶于丙酮,Rf 0.42(环己烷-醋酸乙酯20:1),Liebmann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR和¹³C-NMR波谱数据与文献报道一致^[5],故鉴定为羽扇豆醇。

化合物III:白色粉末,mp 285~286 °C,易溶于氯仿、丙酮中,Rf 0.21(环己烷-醋酸乙酯8:2),10% H₂SO₄ 喷雾显粉红色斑点,Liebmann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR和¹³C-NMR光谱数据与文献报道一致^[6],且混合熔点测定不下降,确定此化合物为齐墩果酸。

化合物IV:白色粉末,mp 290~292 °C(分解),易溶于甲醇中,10% H₂SO₄ 喷雾显粉红色斑点,Liebmann-Burchard 反应阳性,Molish 反应呈阳性。¹³C-NMR波谱数据与文献报道一致^[7],且与胡萝卜苷对照品混合熔点不下降,在3种不同的展开系统下展开,均与对照品一致,故确定为胡萝卜苷。

参考文献

[1] 中国科学院华南植物研究所. 海南植物志[M]. 第三卷. 北

- 京: 科学出版社, 1974.
- [2] 江苏省植物研究所. 新华本草纲要 [M]. 第三卷. 上海: 上海科技出版社, 1990.
- [3] 袁珂, 贾安, 张爱莲. 少花斑鸠菊化学成分的研究 (I) [J]. 中国药理学杂志, 2006, 41(19): 1313-1315.
- [4] 袁珂, 俞莉. 真空薄膜浓缩装置的研制及应用研究 [J]. 分析化学, 2005, 33(9): 1358-1360.
- [5] 罗永明, 刘爱华, 余邦伟, 等. 中药草珊瑚的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(17): 1296-1298.
- [6] 许旭东, 杨峻山. 偏斜淫羊藿的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(3): 175-178.
- [7] 杨云裳, 何荔, 杨爱梅, 等. 藏药短穗兔耳草化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(2): 153-154.

黄芪复合剂有效部位化学成分的研究^①

师音¹, 陈娟², 戚欢阳², 师彦平^{1,2*}

(1. 兰州大学 功能有机分子化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院 兰州化学物理研究所 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 目的 研究黄芪复合剂有效部位的化学成分, 阐明其产生降血糖作用的物质基础。方法 采用硅胶、聚酰胺柱色谱进行分离、纯化, 根据化合物理化常数及核磁共振、质谱、紫外、红外光谱数据鉴定结构。结果 从黄芪复合剂水煎液的正丁醇萃取部位中分离并鉴定了 9 个化合物, 经波谱分析鉴定, 分别为 1-羟基-2, 3, 4, 6-四甲氧基呋喃酮 (I)、1-羟基-2, 3, 4, 7-四甲氧基呋喃酮 (II)、1-羟基-2, 3, 5, 7-四甲氧基呋喃酮 (III)、1-羟基-2, 3, 5-三甲氧基呋喃酮 (IV)、1-羟基-2, 3, 7-三甲氧基呋喃酮 (V)、甘草素 (VI)、甘草苷 (VII)、异甘草苷 (VIII)、棉毛黄芪皂苷 IV (IX)。化合物 I~V 为呋喃酮类化合物。结论 5 个呋喃酮类化合物均为首次从该复合剂中分离得到, 推测可能是该复合剂的活性成分。

关键词: 中药复方; 黄芪复合剂; 有效部位

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)02-0170-03

Chemical constituents in active fraction of Radix Astragalis Formula

SHI Y in¹, CHEN Juan², QI Huan-yang², SHI Yan-ping^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: **Objective** To study the hypoglycemic mechanism of Radix Astragalis Formula and investigate the chemical constituents in its active fraction. **Methods** The constituents were separated by means of column chromatography and their structures were identified by spectral data and compared with literature data. **Results** Nine compounds were isolated from *n*-butyl alcohol fraction of Radix Astragalis Formula and identified as five xanthenes, three flavonoids, and one triterpenoidal saponin. They are 1-hydroxy-2, 3, 4, 6-tetraethoxyxanthone (I), 1-hydroxy-2, 3, 4, 7-tetraethoxyxanthone (II), 1-hydroxy-2, 3, 5, 7-tetraethoxyxanthone (III), 1-hydroxy-2, 3, 5-tetraethoxyxanthone (IV), 1-hydroxy-2, 3, 7-tetraethoxyxanthone (V), liquiritigenin (VI), liquiritin (VII), isoliquiritin (VIII), and astragaloside IV (IX). **Conclusion** Those five xanthenes are isolated from Radix Astragalis Formula for the first time and speculated as bioactive constituents.

Key words: formula of Chinese materia medica; Radix Astragalis Formula; active fraction

黄芪复合剂是一具有明显降血糖作用的中药方, 在前期工作中, 曾将该复方视为一个整体对其进

行系统分离, 并以降血糖这一药效学指标为导向, 进行活性追踪, 筛选出其活性组分主要集中在水煎液

① 收稿日期: 2007-08-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20475057); 中国科学院 2002 年度“百人计划”基金项目; 甘肃省自然科学基金项目 (ZS021-A 25-011-Z 和 ZS051-A 25-0777)

作者简介: 师音 (1983-), 女, 兰州大学化学化工学院硕士研究生, 主要从事天然药物化学研究工作。

* 通讯作者 师彦平 E-mail: shiyp@lzb.ac.cn