

- [6] Hideaki O, Eiji H, Takakazu S, et al. Stereochemistry of megastigmane glucosides from *Glochidion zeylanicum* and *Alangium prennifolium* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(5): 763-768.
- [7] Otsuka H, Yao M, Kamada K, et al. Alangionosides G-M; Glycosides of megastigmane derivatives from the leaves of *Alangium prennifolium* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(5): 754-759.
- [8] 李杰. MTT 法肿瘤研究中的改良和应用进展 [J]. 中国肿瘤临床, 1998, 25(4): 312.

白头翁地上部分的化学成分研究

张晓琦, 石宝俊, 李药兰, 栗原博, 叶文才*

(暨南大学中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632)

摘要: 目的 研究白头翁 *Pulsatilla chinensis* 地上部分的化学成分。方法 应用硅胶和ODS 色谱柱进行分离纯化, 应用各种波谱技术(UV、IR、MS、NMR)鉴定化合物的结构。结果 从白头翁地上部分的 95%乙醇提取物中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为 *L*-菊苣酸(I)、银般苷(II)、芹菜素-7-O- β -D-(3"-反式对羟基肉桂酰氧基)葡萄糖苷(III)、4,6,7-三甲氧基-5-甲基香豆素(IV)、4,7-二甲氧基-5-甲基香豆素(V)、*myo*-肌醇(VI)、莽草酸(VII)、1,4-丁二酸(VIII)、5-羟基-4-氧代戊酸(IX)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 I 为新的天然产物。

关键词: 白头翁; *L*-菊苣酸; 莽草酸

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)05-0651-03

Chemical constituents in aerial parts of *Pulsatilla chinensis*

ZHANG Xiao-qi, SHI Bao-jun, LI Yao-lan, KURIHARA Hiroshi, YE Wen-cai

(Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the aerial parts of *Pulsatilla chinensis*.

Methods The compounds were isolated and purified by silica gel and ODS column chromatographies. Their structures were identified by physical and chemical properties as well as spectral data. **Results** Nine compounds were isolated from the 95% ethanol extract in the aerial parts of this plant. Their structures were elucidated as *L*-chicoric acid (I), tiliroside (II), apigenin 7-O-(3"-*p*-coumaryl)-glucoside (III), 4, 6, 7-trimethoxy-5-methyl coumarin (IV), 4, 7-dimethoxy-5-methyl coumarin (V), *myo*-inositol (VI), shikimic acid (VII), 1, 4-amber acid (VIII), and 5-hydroxy-4-oxo-pentanoic acid (IX), respectively. **Conclusion** Compound I is a new natural product. All compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Pulsatilla chinensis* (Bunge) Regel; *L*-chicoric acid; shikimic acid

白头翁 *Pulsatilla chinensis* (Bunge) Regel 为多年生草本植物, 又名白头草、野丈人等。始载于《神农本草经》, 为常用中药, 具有清热解毒、凉血止痢、燥湿杀虫的功效, 临幊上用于治疗细菌性痢疾、阿米巴痢疾、妇科阴道炎等^[1]。本课题组曾从白头翁药材(地下根茎)中分离鉴定出多种新的羽扇豆烷型三萜皂苷^[2~7], 笔者首次报道了白头翁地上部分的化学成分研究, 从该植物的 95%乙醇提取物中分离得到 9 个化合物, 经理化和波谱数据分析, 分别鉴定为

L-菊苣酸(*L*-chicoric acid, I)、银般苷(tiliroside, II)、芹菜素-7-O- β -D-(3"-反式对羟基肉桂酰氧基)葡萄糖苷[apigenin 7-O-(3"-*p*-coumaryl)-glucoside, III]、4,6,7-三甲氧基-5-甲基香豆素(4, 6, 7-trimethoxy-5-methyl coumarin, IV)、4,7-二甲氧基-5-甲基香豆素(4, 7-dimethoxy-5-methyl coumarin, V)、*myo*-肌醇(*myo*-inositol, VI)、莽草酸(shikimic acid, VII)、1,4-丁二酸(1, 4-amber acid, VIII)、5-羟基-4-氧代戊酸(5-hydroxy-4-oxo-pentanoic acid,

IX)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到,其中化合物 I 为新的天然产物。

1 仪器与材料

熔点用 X-5 型显微熔点测定仪测定(未校正);紫外光谱(UV)用 V-550 测定;红外光谱(IR)用 JASCO FI/IR-480 Plus Fourier Transform 红外光谱仪(KBr 压片)测定;NMR 用 BRUKER AV-400 型核磁共振仪测定;ESI-MS 用 Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪测定。柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品;硅胶 GF₂₅₄薄层预制板为烟台化学工业研究所产品;硅胶 G60 F₂₅₄薄层预制板、RP-18 F₂₅₄薄层预制板和 ODS 柱色谱材料为 Merck 公司产品;硅胶 G(200~300 目)柱色谱材料为青岛海洋化工厂产品;所用试剂均为化学纯或分析纯。

白头翁地上部分采集于安徽省金寨县,由中国药科大学秦民坚教授鉴定为 *Pulsatilla chinensis* (Bunge) Regel,标本(050601)保存于暨南大学中药及天然药物研究所。

2 提取与分离

干燥的白头翁地上部分 9 kg,粉碎,用 95%乙醇回流提取 3 次,每次 3 h,合并提取液,减压回收溶剂得总浸膏,总浸膏用水混悬,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。醋酸乙酯部位(88 g)经硅胶柱(氯仿-甲醇系统,100:0~50:50)反复色谱分离,得到化合物 I (67.8 mg)、II (28.4 mg)、IV (36.1 mg)、V (35.8 mg);正丁醇部位(160 g)经硅胶(氯仿-甲醇系统,100:0~0:100)和 ODS 柱(甲醇-水系统,90:10~0:100)反复色谱分离,得到化合物 I (148.8 mg)、VI (55.0 mg)、VII (42.7 mg)、VIII (25.0 mg)、IX (63.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:黄色粉末, $[\alpha]_D^{25} -270.2^\circ (c 0.114, \text{MeOH})$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 218, 234, 298, 326。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 211, 1 700, 1 597, 1 524。ESI-MS m/z : 474 [$M]^+$, 473 [$M-H^-$]。¹H-NMR ($\text{CD}_3\text{OD}, 400 \text{ MHz}$) δ : 7.65 (2H, d, $J=16.0 \text{ Hz}, \text{H}-7', 7''$), 7.09 (2H, d, $J=2.0 \text{ Hz}, \text{H}-2', 2''$), 6.98 (2H, dd, $J=8.0, 2.0 \text{ Hz}, \text{H}-6', 6''$), 6.38 (2H, d, $J=16.0 \text{ Hz}, \text{H}-8', 8''$), 6.36 (2H, d, $J=8.0 \text{ Hz}, \text{H}-5', 5''$), 5.76 (2H, s, H-2, 3); ¹³C-NMR ($\text{CD}_3\text{OD}, 100 \text{ MHz}$) δ : 171.1 (C-1, 4), 168.1 (C-9', 9''), 149.8 (C-3', 3''), 148.0 (C-7', 7''), 146.8 (C-4', 4''), 127.8 (C-1', 1''), 123.3 (C-6', 6''), 116.5 (C-5', 5''), 115.2 (C-2', 2''), 114.4 (C-8', 8''), 73.7 (C-2, 3)。以上数据与文献报

道^[8,9]一致,故鉴定化合物 I 为 L-菊苣酸。文献中仅有半合成报道,故为一新天然产物。

化合物 II:黄色粉末,mp 246~248 °C。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 203, 267, 315。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 459, 3 249, 1 724, 1 684, 1 620, 1 589。ESI-MS m/z : 593 [$M-H^-$], 617 [$M+\text{Na}^+$]。¹H-NMR ($\text{DMSO}-d_6, 400 \text{ MHz}$) δ : 12.57 (1H, s, 5-OH), 10.80 (1H, br s, 7-OH), 10.11 (1H, br s, 4'-OH), 10.10 (1H, br s, 4''-OH), 7.99 (2H, d, $J=8.8 \text{ Hz}, \text{H}-2', 6'$), 7.37 (2H, d, $J=8.4 \text{ Hz}, \text{H}-2'', 6''$), 7.34 (1H, d, $J=16.0 \text{ Hz}, \text{H}-7''$), 6.86 (2H, d, $J=8.8 \text{ Hz}, \text{H}-3', 5'$), 6.79 (2H, d, $J=8.4 \text{ Hz}, \text{H}-3'', 5''$), 6.39 (1H, d, $J=2.0 \text{ Hz}, \text{H}-8$), 6.15 (1H, d, $J=2.0 \text{ Hz}, \text{H}-6$), 6.11 (1H, d, $J=16.0 \text{ Hz}, \text{H}-8''$), 5.45 (1H, d, $J=7.2 \text{ Hz}, \text{H}-1'$), 4.28 (1H, d, $J=10.1 \text{ Hz}, \text{H}-6''$), 4.03 (1H, dd, $J=11.9, 6.4 \text{ Hz}, \text{H}-6''$), 3.18~3.41 (4H, m, H-2''~5'); ¹³C-NMR ($\text{DMSO}-d_6, 100 \text{ MHz}$) δ : 177.4 (C-4), 166.1 (C-9''), 164.1 (C-7), 161.1 (C-5), 159.9 (C-4'), 159.7 (C-4''), 156.4 (C-2), 156.3 (C-9), 144.5 (C-7''), 133.0 (C-3), 130.7 (C-2', 6'), 130.0 (C-2'', 6''), 124.9 (C-1''), 120.7 (C-1'), 115.7 (C-3', 5'), 115.0 (C-3'', 5''), 113.6 (C-8''), 103.8 (C-1''), 101.0 (C-10), 98.7 (C-6), 93.6 (C-8), 76.2 (C-3''), 74.2 (C-2''), 74.1 (C-5''), 69.4 (C-4''), 62.9 (C-6'')^[10]。以上数据与文献报道^[10]一致,故鉴定化合物 II 为银根苷。

化合物 III:淡黄色粉末,UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 204, 277, 318。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 451, 3 250, 1 722, 1 693, 1 606, 1 564。ESI-MS m/z : 1 179 [$2M+\text{Na}^+$], 577 [$M-H^-$]。¹H-NMR ($\text{DMSO}-d_6, 400 \text{ MHz}$) δ : 12.99 (1H, s, 5-OH), 10.40 (1H, s, 4'-OH), 9.99 (1H, s, 4''-OH), 7.97 (2H, d, $J=8.4 \text{ Hz}, \text{H}-2', 6'$), 7.59 (1H, d, $J=16.0 \text{ Hz}, \text{H}-7''$), 7.58 (2H, d, $J=8.2 \text{ Hz}, \text{H}-2'', 6''$), 6.95 (2H, d, $J=8.4 \text{ Hz}, \text{H}-3', 5'$), 6.88 (1H, s, H-3), 6.87 (1H, d, $J=2.0 \text{ Hz}, \text{H}-8$), 6.81 (2H, d, $J=8.2 \text{ Hz}, \text{H}-3'', 5''$), 6.48 (1H, d, $J=2.0 \text{ Hz}, \text{H}-6$), 6.44 (1H, d, $J=16.0 \text{ Hz}, \text{H}-8''$), 5.28 (1H, d, $J=7.6 \text{ Hz}, \text{H}-1''$), 5.09 (1H, t, $J=9.2 \text{ Hz}, \text{H}-3''$), 3.47~3.73 (5H, m, H-2'', 4'', 5'', 6''); ¹³C-NMR ($\text{DMSO}-d_6, 100 \text{ MHz}$) δ : 181.9 (C-4), 166.0 (C-9''), 164.2 (C-2), 162.6 (C-7), 161.3 (C-5), 161.1 (C-4'), 159.6 (C-4''), 156.8 (C-9), 144.4 (C-7''), 130.1 (C-2'', 6''), 128.5 (C-2', 6'), 125.2 (C-1''), 120.9 (C-1'), 115.9 (C-3', 5'), 115.7 (C-

$3''$, $5''$), 114.8(C-8''), 105.4(C-10), 103.1(C-31''), 99.4(C-8), 94.8(C-6), 77.2(C-3''), 76.8(C-5''), 71.2(C-2''), 67.4(C-4''), 60.2(C-6'')。

以上数据与文献报道^[10,11]一致, 故鉴定化合物Ⅲ为芹菜素-7-O- β -D-(3'-反式对羟基肉桂酰氧基)葡萄糖苷。

化合物Ⅳ: 无色针状结晶(氯仿), mp 209~210℃。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 205, 288, 313。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm $^{-1}$): 1721, 1600, 1556。ESI-MS m/z : 273[M+Na] $^{+}$, 523[2M+Na] $^{+}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$, 400 MHz) δ : 6.72(1H, s, H-8), 5.56(1H, s, H-3), 3.75, 3.91, 3.94(各 3H, s, 3×OMe), 2.58(3H, s, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl $_3$, 100 MHz) δ : 169.9(C-4), 163.1(C-2), 156.2(C-7), 152.4(C-9), 144.4(C-6), 130.0(C-5), 107.7(C-10), 98.5(C-8), 88.0(C-3), 60.6(OCH $_3$), 56.0(2×OCH $_3$), 14.0(CH $_3$)。以上数据与文献报道^[12]的一致, 故鉴定化合物Ⅳ为4,6,7-三甲氧基-5-甲基香豆素。

化合物Ⅴ: 无色针状结晶(氯仿), mp 196~197℃。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 211, 221, 307。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm $^{-1}$): 1722, 1618, 1561。ESI-MS m/z : 243[M+Na] $^{+}$, 463[2M+Na] $^{+}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$, 400 MHz) δ : 6.66(1H, d, J =2.4 Hz, H-8), 6.64(1H, d, J =2.4 Hz, H-6), 5.53(1H, s, H-3), 3.83, 3.93(各 3H, s, 2×OMe), 2.61(3H, s, Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl $_3$, 100 MHz) δ : 169.7(C-4), 163.1(C-2), 161.9(C-7), 156.7(C-9), 138.4(C-5), 115.6(C-6), 107.9(C-10), 98.7(C-8), 87.6(C-3), 55.9(OCH $_3$), 55.5(OCH $_3$), 23.4(CH $_3$)。以上数据与文献报道^[12]一致, 故鉴定化合物Ⅴ为4,7-二甲氧基-5-甲基香豆素。

化合物Ⅵ: 无色颗粒状结晶(甲醇), mp 224~227℃。薄层后10%硫酸显色为紫红色。IR、ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[13]一致, 故鉴定化合物Ⅵ为myo-肌醇。

化合物Ⅶ: 无色针状结晶(氯仿), mp 180~183℃。IR、ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的莽草酸一致^[14], 故鉴定化合物Ⅶ为莽草酸。

化合物Ⅷ: 淡黄色片状结晶(氯仿), mp 185~186℃。IR、ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文

献报道^[15]一致, 故鉴定化合物Ⅷ为1,4-丁二酸。

化合物Ⅸ: 白色结晶体(氯仿), mp 98~100℃。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm $^{-1}$): 3427, 2930, 1724, 1695。ESI-MS m/z : 263[2M-H] $^{-}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD $_3$ OD, 400 MHz) δ : 4.24(2H, s, H-5), 2.70(2H, t, H-3), 2.59(2H, m, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD $_3$ OD, 100 MHz) δ : 210.9(C-4), 176.2(C-1), 68.7(C-5), 33.4(C-3), 28.3(C-2)。以上数据与文献报道^[16]一致, 故鉴定化合物Ⅸ为5-羟基-4-氧代戊酸。

参考文献:

- 1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [2] Ye W C, Zhang Q W, Wendy W L, et al. New lupane glycosides from *Pulsatilla chinensis* [J]. *Planta Med*, 2002, 68: 183-186.
- [3] Ye W C, He A M, Zhao S X, et al. Pulsatilloside C from the roots of *Pulsatilla chinensis* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61: 658-659.
- [4] Ye W C, Ji N N, Zhao S X, et al. Triterpenoids from *Pulsatilla chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(3): 799-802.
- [5] Ye W C, Zhao S X, Cai H, et al. Studies on the chemical constituents of *Pulsatilla chinensis* (Ⅰ) [J]. *Chin Chem Letters*, 1991, 2(5): 375-376.
- [6] 叶文才, 赵训, 刘静涵. 中药白头翁化学成分的研究(Ⅱ) [J]. 中国药科大学学报, 1991, 22(6): 337.
- [7] 叶文才, 赵训, 刘静涵. 中药白头翁化学成分的研究(Ⅰ) [J]. 中国药科大学学报, 1990, 21(5): 264-266.
- [8] Veit M, Strack D, Czygan F, et al. Di-E-caffeyl-meso-tartric acid in the barren sprouts of *Equisetum arvense* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(2): 527-529.
- [9] Lin Z W, Neamati N, Zhao H, et al. Chicoric acid analogues as HIV-1 integrase inhibitors [J]. *J Med Chem*, 1999, 42: 1401-1414.
- [10] 丛悦, 王金辉, 郭洪仁, 等. 益母草化学成分的分离与鉴定Ⅰ [J]. 中国药物化学杂志, 2003, 13(6): 349-352.
- [11] EL-Ansari A, Nawwar M A, Saleh N A M. Stachysetin, a diapigenin-7-glucoside- ρ , ρ' -dihydroxy-truxinate from *Stachys aegyptiaca* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(5): 1543-1548.
- [12] 涂淑华, 吴大刚, 马云保, 等. 毛叶楠臭椿的化学成分 [J]. 中草药, 2003, 34(7): 590-592.
- [13] Marx F, Andrade E H A, Maia J G. Chemical composition of the fruit of *Solanum sessiliflorum* [J]. *Food Res Technol*, 1998, 206(5): 364-366.
- [14] 王静, 彭树林, 王明奎, 等. 金丝桃的化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2002, 27(2): 120-122.
- [15] 陈玉, 杨光忠, 李援朝. 雷公藤化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(3): 301-302.
- [16] Zou Z J, Dong Y S, Yang J S. Chemical Constituents of the Roots of *Anemone altaica* Fisch. ex C. A. Mey [J]. *J Integr Plant Biol*, 2005, 47(9): 1145-1147.

白头翁地上部分的化学成分研究

作者: 张晓琦, 石宝俊, 李药兰, 栗原博, 叶文才, ZHANG Xiao-qi, SHI Bao-jun, LI Yao-lan, KURIHARA Hiro-shi, YE Wen-cai
作者单位: 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东, 广州, 510632
刊名: 中草药 [ISTIC PKU]
英文刊名: CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS
年, 卷(期): 2008, 39(5)
被引用次数: 4次

参考文献(16条)

1. 江苏新医学院 中药大辞典 1977
2. Ye W C; Zhang Q W; Wendy W L Newlupane glycosides from Pulsatilla chinensis[外文期刊] 2002(2)
3. Ye W C; He A M; Zhao S X Pulsatilloside C from the roots of Pulsatilla chinensis[外文期刊] 1998(5)
4. Ye W C; Ji N N; Zhao S X Triterpenoids from Pulsatilla chinensis[外文期刊] 1996(03)
5. Ye W C; Zhao S X; Cai H Studies on the chemical constituents of Pulsatilla chinensis(II)[期刊论文]-Chinese Chemical Letters 1991(05)
6. 叶文才;赵守训;刘静涵 中药白头翁化学成分的研究(III)[期刊论文]-中国药科大学学报 1991(06)
7. 叶文才;赵守训;刘静涵 中药白头翁化学成分的研究(I)[期刊论文]-中国药科大学学报 1990(05)
8. Veit M; Strack D; Czygan F Di-E-caffeooyl-meso-tar-taric acid in the barren sprouts of Equisetum aruense[外文期刊] 1991(02)
9. Lin Z W; Neamati N; Zhao H Chieoric acid analogues as HIV-1 integrase inhibitors 1999
10. 从悦;王金辉;郭洪仁 益母草化学成分的分离与鉴定II[期刊论文]-中国药物化学杂志 2003(06)
11. EL-Ansarim A; Nawwar M A; Saleh N A M Stachysetin, a diapigenin-7-glucoside-P, P'-dihydroxy-truxinate from Stachys aegyptiaca[外文期刊] 1995(05)
12. 漆淑华;吴大刚;马云保 毛叶楠臭椿的化学成分[期刊论文]-中草药 2003(07)
13. Marx F; Andrade E H A; Maia J G Chemical composition of the fruit of Solanum sessiliflorum 1998(05)
14. 王静;彭树林;王明奎 金丝桃的化学成分[期刊论文]-中国中药杂志 2002(02)
15. 陈玉;杨光忠;李援朝 雷公藤化学成分的研究[期刊论文]-天然产物研究与开发 2005(03)
16. Zou Z J; Dong Y S; Yang J S Chemical Constituents of the Roots of Anemone altaica Fisch. ex C. A. Mey [期刊论文]-Journal of Integrative Plant Biology 2005(09)

本文读者也读过(2条)

1. 冯永刚, 姜明, 王春雷 牡丹江地区白头翁营养器官比较及繁殖技术研究[期刊论文]-安徽农业科学 2010, 38(4)
2. 孙辉, 李茜, 叶文才, 赵守训, 姚新生 兴安白头翁根茎的化学成分研究[期刊论文]-中草药 2008, 39(6)

引证文献(4条)

1. 徐秀廷, 赵玉英, 顾德昌 气相色谱法分析蒙药白头翁多糖的单糖组分[期刊论文]-武汉工程大学学报 2011(7)
2. 曾晖 白头翁药效成分的提取[期刊论文]-中医药导报 2010(8)
3. 方艳夕, 李大伟, 程程, 时维静, 俞浩 大孔吸附树脂纯化白头翁根总黄酮工艺研究[期刊论文]-中兽医医药杂志 2009(6)
4. 巩玉静, 董彩霞, 周洋, 沈琦, 刘丽芳 山木通的化学成分研究[期刊论文]-中国野生植物资源 2011(2)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200805004.aspx