

• 化学成分 •

新疆一枝蒿化学成分的研究

杨建波, 吉腾飞, 宋卫霞, 王爱国, 苏亚伦*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

摘要:目的 研究新疆一枝蒿 *Artemisia rupestris* 全草的化学成分。方法 采用硅胶、聚酰胺和 Sephadex LH-20 等方法进行分离纯化, 采用光谱分析和理化常数对照等方法对所得化合物进行结构鉴定。结果 从新疆一枝蒿的醋酸乙酯部分分离得到 6 个化合物, 分别是: 6-去甲氧基-4'-O-甲基茵陈色原酮-7-O-[6"-乙酰氧基)- β -D-葡萄糖苷 (6-demethoxy-4'-O-methylcapillarisin-7-O-(6"-acetoxy)- β -D-glucopyranoside, I), 6-去甲氧基-4'-O-甲基茵陈色原酮-7-O- β -D-葡萄糖苷 (6-demethoxy-4'-O-methylcapillarisin-7-O- β -D-glucopyranoside, II), 刺槐素-7-O- β -D-葡萄糖苷 (acacetin-7-O- β -D-glucopyranoside, III), *p*-羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, IV), 一枝蒿酮酸 (rupestonic acid, V), 胡萝卜苷 (daucosterol, VI)。结论 其中化合物 I 为新化合物, 命名为一枝蒿苷 A (rupestriside A), 化合物 II ~ IV 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 蒿属; 新疆一枝蒿; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)08-1125-03

Chemical constituents from herb of *Artemisia rupestris*

YANG Jian-bo, JI Teng-fei, SONG Wei-xia, WANG Ai-guo, SU Ya-lun

(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College,

Beijing 100050, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents from herb of *Artemisia rupestris*. **Methods**

The chemical constituents were isolated by column chromatography on silica gel, polyamide, and Sephadex LH-20. Their structures were elucidated on the basis of spectral analysis. **Results** Six compounds were isolated from this plant and their structures were identified as 6-demethoxy-4'-O-methylcapillarisin-7-O-(6"-acetoxy)- β -D-glucopyranoside (I), 6-demethoxy-4'-O-methylcapillarisin-7-O- β -D-glucopyranoside (II), acacetin-7-O- β -D-glucopyranoside (III), *p*-hydroxybenzoic acid (IV), rupestonic acid (V), and daucosterol (VI). **Conclusion** Compound I is a new compound named as rupestriside A and compounds I - IV are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Artemisia* L.; *Artemisia rupestris* L.; chemical constituents

新疆一枝蒿(一枝蒿) *Artemisia rupestris* L. 为菊科蒿属植物, 主要分布在新疆维吾尔自治区, 欧洲^[1,2]也有分布, 是维吾尔族常用药物, 具有抗炎、抗肿瘤、抗过敏、活血、保肝和解蛇毒等作用。文献报道新疆一枝蒿全草含有黄酮类、倍半萜类、多糖、氨基酸和挥发油等多种成分, 国内学者从中分离得到一枝蒿酸 (rupestric acid) 和一枝蒿酮酸 (rupestonic acid) 等倍半萜酮酸类化合物^[2,3]。在抗病毒药物的筛选中, 发现新疆一枝蒿的乙醇提取物能够抑制 HBV-DNA 的复制, 对柯萨奇病毒 B₃B₅、副流感病

毒、流感病毒 A₃、呼吸道合胞病毒、单纯疱疹病毒均有显著的抑制作用。为阐明其有效成分, 对其进行了系统的化学成分研究。新疆一枝蒿乙醇提取物使用不同溶剂提取, 得到了石油醚、氯仿、醋酸乙酯、丙酮和乙醇 5 个部位。本实验从醋酸乙酯中分到 6 个化合物。分别是: 6-去甲氧基-4'-O-甲基茵陈色原酮-7-O-(6"-乙酰氧基)- β -D-葡萄糖苷 [6-demethoxy-4'-O-methylcapillarisin-7-O-(6"-acetoxy)- β -D-glucopyranoside, I], 6-去甲氧基-4'-O-甲基茵陈色原酮-7-O- β -D-葡萄糖苷 (6-demethoxy-4'-O-methylcapi-

收稿日期: 2008-01-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20572134)

作者简介: 杨建波 (1982-), 男, 江苏淮安人, 研究实习员, 主要从事天然药物化学研究。

* 通讯作者 苏亚伦 Tel: (010) 63165327 Fax: (010) 63017757 E-mail: suyulun@imm.ac.cn

llarisin-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **I**)、刺槐素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(acacetin-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **II**)、对羟基苯甲酸(**IV**)、一枝蒿酮酸(rupestronic acid, **V**)、胡萝卜苷(**VI**)。其中化合物**I**为新化合物,命名为一枝蒿苷(Arpestriside A);化学结构式见图1。化合物**I**~**IV**为首次从该植物中分离得到。

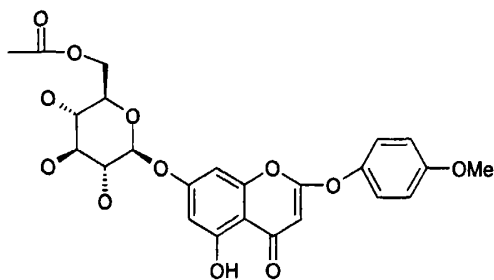


图1 化合物**I**的结构式

Fig. 1 Structure of compound **I**

1 仪器、试剂与材料

熔点用Boetius显微熔点测定仪测定;红外光谱用Nicolet Impact 400型傅里叶变换红外光谱仪测定(KBr压片);紫外光谱用UV-Lab 2000型紫外分光光度计测定;EI-MS用VGZAB-2F型质谱仪测定;ESI-MS用美国Agilent 1100系列LC/MSD Trap-SP型质谱仪测定;核磁共振波谱用美国Vairan公司Mercury-300、400和Inova-500型核磁共振仪测定。硅胶GF₂₅₄为青岛海洋化工厂出品;聚酰胺薄膜为浙江台州市路桥四青生化材料厂生产;柱色谱用硅胶(140~160目,200~300目,硅胶H)为青岛海洋化工厂出品;Sephadex LH-20为Pharmacia公司出品。显色剂为10%硫酸乙醇溶液和10%三氯化铝乙醇溶液。其他试剂均为分析纯。药材采于新疆,由新疆医科大学刘发教授鉴定为*A. rupestris* L.。

2 提取与分离

新疆一枝蒿干燥全草10 kg,用95%乙醇回流提取3次,每次回流2 h,合并提取液,减压回收溶剂,得浸膏1.6 kg。取浸膏1.4 kg与硅胶(140~460目)拌匀,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、丙酮和95%乙醇回流提取,减压回收溶剂后得到石油醚(366.8 g)、氯仿(369.7 g)、醋酸乙酯(48 g)、丙酮(170.5 g)和乙醇(255.7 g)等5个部位。醋酸乙酯部位(48 g)利用硅胶、聚酰胺和Sephadex LH-20等方法进行分离纯化,从中分离得到化合物**I**~**IV**。

3 结构鉴定

化合物**I**:淡黄色固体;ESI-MS m/z 505[M+

H]⁺, 563[M+CH₃CO₂]⁻,根据HRESI-MS m/z : [M+Na]⁺ 527.119 2(calc. 527.116 5)推断出相应的分子式为C₂₄H₂₄O₁₂。¹H-NMR(500 MHz, CD₃COCD₃) δ : 12.83(1H, s, 5-OH), 7.27(2H, d, J =9.0 Hz, H-2', 6'), 7.04(2H, d, J =9.0 Hz, H-3', 5'), 6.60(1H, d, J =2.0 Hz, H-8), 6.42(1H, d, J =2.0 Hz, H-6), 5.10(1H, s, H-3), 5.09(1H, d, J =5.5 Hz, H-1''), 4.40(1H, dd, J =7.0, 11.5 Hz, H-6''a), 4.16(1H, dd, J =2.0, 11.5 Hz, H-6''b), 3.80(3H, s, OCH₃-4'), 3.00~4.75(m-sugar-H); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃COCD₃) δ : 20.7(COCH₃), 56.0(OCH₃-4'), 169.5(C-2), 88.4(C-3), 184.5(C-4), 162.8(C-5), 101.3(C-6), 163.8(C-7), 95.6(C-8), 155.9(C-9), 105.1(C-10), 145.7(C-1'), 122.7(C-2', 6'), 116.2(C-3', 5'), 159.3(C-4'), 101.1(C-1''), 74.5(C-2''), 75.1(C-3''), 71.2(C-4''), 77.7(C-5''), 64.2(C-6''), 170.9(COCH₃)。NOE:照射OCH₃(δ : 3.80), δ : 7.04(H-3', 5')的信号峰有增益,说明OCH₃连接在4'位;照射H-6(δ 6.42)和H-8(δ 6.60), δ 5.09(H-1'')即糖的端基氢信号有增益,说明糖连接在7位。参考文献报道^[4,5]确定该化合物为6-去甲氧基-4'-*O*-甲基茵陈色原酮-7-*O*-(6''-乙酰氧基)- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物**II**:白色针状晶体;mp 278 °C;ESI-MS m/z 463[M+H]⁺, 485[M+Na]⁺; ¹H-NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.79(1H, s, 5-OH), 7.34(2H, d, J =9.0 Hz, H-2', 6'), 7.07(2H, d, J =9.0 Hz, H-3', 5'), 6.70(1H, d, J =1.5 Hz, H-8), 6.46(1H, d, J =1.5 Hz, H-6), 5.03(1H, d, J =7.5 Hz, H-1''), 5.09(1H, s, H-3), 3.79(3H, s, 4'-OCH₃), 3.13~3.71(m-sugar-H); ¹³C-NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 56.3(4'-OCH₃), 168.5(C-2), 87.7(C-3), 183.5(C-4), 160.9(C-5), 100.3(C-6), 162.9(C-7), 95.2(C-8), 154.8(C-9), 104.0(C-10), 144.5(C-1'), 122.3(C-2', 6'), 115.7(C-3', 5'), 158.1(C-4'), 100.2(C-1''), 73.2(C-2''), 76.3(C-3''), 69.8(C-4''), 77.3(C-5''), 60.8(C-6'')。参考文献报道^[4,5]确定该化合物为6-去甲氧基-4'-*O*-甲基茵陈色原酮-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物**III**:白色粉末;mp 259~260 °C;ESI-MS m/z 447[M+H]⁺, 469[M+Na]⁺, 485[M+K]⁺; EI-MS m/z 446, 284, 132; ¹H-NMR(500 MHz, CD₃COCD₃) δ : 12.94(1H, s, 5-OH), 8.03(2H, d, J =9.0 Hz, H-2', 6'), 7.13(2H, d, J =9.0 Hz, H-

3', 5'), 6.81 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.73 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.15 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 3.93 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.50 ~ 3.77 (m-sugar-H); ¹³C-NMR (125 Hz, DMSO) δ : 56.3 (OCH₃), 163.2 (C-2), 104.5 (C-3), 182.8 (C-4), 157.7 (C-5), 100.6 (C-6), 163.7 (C-7), 95.6 (C-8), 161.8 (C-9), 106.1 (C-10), 123.4 (C-1'), 129.2 (C-2', 6'), 115.3 (C-3', 5'), 164.5 (C-4'), 100.3 (C-1''), 73.8 (C-2''), 77.1 (C-3''), 70.2 (C-4''), 77.9 (C-5''), 61.3 (C-6''). 参考文献报道^[6,7]确定该化合物为刺槐素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物IV: 白色固体; mp 213 °C; ESI-MS m/z 137[M-1]⁻, 161[M+Na]⁺; ¹H-NMR数据参考文献报道^[8]确定该化合物为对羟基苯甲酸。

化合物V: 无色棱状晶体, 溴甲酚绿原位薄层反应阳性, 提示该化合物为有机酸。与一枝蒿酮酸标准品对照, 薄层色谱Rf值相同, 氢谱和质谱数据均相

同, 故确定该化合物为一枝蒿酮酸。

化合物VI: 淡黄色固体粉末; 与胡萝卜苷的对照品对照, 薄层色谱Rf值相同, 氢谱、碳谱和质谱数据均相同, 故确定该化合物为胡萝卜苷。

参考文献:

- [1] 刘勇民, 刘伟新, 伊吾提·依克木, 等. 维吾尔药志 [M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1985.
- [2] 刘勇民, 于德泉. 新疆一枝蒿化学成分研究 [J]. 药学报, 1985, 20(7): 514-518.
- [3] 徐广顺, 陈希元, 于德泉. 新疆一枝蒿新倍半萜成分一枝蒿酮酸的结构 [J]. 药学报, 1988, 23(2): 122-125.
- [4] 阿吉艾克拜尔·艾萨, 赵芸, 宿珍, 等. 2-苯氧基色原酮苷类新化合物及其制备方法和用途 [P]. 中国专利: CN1944452, 2007-04-11.
- [5] 林生, 肖永庆, 张启伟, 等. 滨蒿化学成分的研究 (I) [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(5): 429-431.
- [6] 曾晞, 张前军, 卢玉振. 贵阳蜂胶黄酮成分研究 [J]. 化学研究与应用, 1999, 11(5): 517.
- [7] 龚复俊, 王国亮, 王有为. 神农香菊花的化学成分研究 (I) [J]. 武汉植物学研究, 2005, 23(6): 610-612.
- [8] 黄洪波, 包文芳, 杨芳芳, 等. 灯盏花的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2001, 18(4): 266-268.

喙英云实中一个新二萜类化合物

吴兆华

(牡丹江医学院 药理学系, 黑龙江 牡丹江 157011)

摘要:目的 研究喙英云实 *Caesalpinia minax* 的化学成分。方法 采用多种色谱方法分离纯化, 依据理化性质、波谱数据分析进行结构鉴定。结果 从喙英云实的95%乙醇溶液回流提取物中分离鉴定了一个呋喃二萜类化合物 minaxin A, 并利用MTT法研究这个化合物对人肝癌细胞HepG2的生长抑制作用。结论 该化合物为新化合物, 药理活性实验结果表明 minaxin A 对人肝癌细胞HepG2具有一定的生长抑制作用。

关键词: 喙英云实; minaxin A; 人肝癌细胞; 抑制活性

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)08-1127-03

A novel diterpene from *Caesalpinia minax*

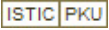
WU Zhao-hua

(Department of Pharmacy, Mudanjiang Medical University, Mudanjiang 157011, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Caesalpinia minax*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by various chromatographic methods and their structures were elucidated by the analysis of spectral data and physicochemical properties. **Results** One diterpene compound was isolated from the 95% alcohol extract of *C. minax*, which was named minaxin A, and the inhibitory activities of the compound on HepG2 cell were studied by use of MTT method. **Conclusion** Minaxin A is a new compound and shows the significant inhibitory activities on HepG2 cell.

Key words: *Caesalpinia minax* Hance; minaxin A; HepG2 cell; inhibitory activities

新疆一枝蒿化学成分的研究

作者: 杨建波, 吉腾飞, 宋卫霞, 王爱国, 苏亚伦
作者单位: 中国医学科学院中国协和医科大学药物研究所, 北京, 100050
刊名: 中草药 
英文刊名: CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS
年, 卷(期): 2008, 39 (8)
被引用次数: 3次

参考文献(8条)

1. 刘勇民;刘伟新;伊吾提·依克木 维吾尔药志 1985
2. 刘勇民;于德泉 新疆一枝蒿化学成分研究 1985 (07)
3. 徐广顺;陈希元;于德泉 新疆一枝蒿新倍半萜成分一枝蒿酮酸的结构 1988 (02)
4. 阿吉艾克拜尔·艾萨;赵芸;宿珍 2-苯氧基色原酮苷类新化合物及其制备方法和用途 2007
5. 林生;肖永庆;张启伟 滨蒿化学成分的研究(III) [期刊论文]-中国中药杂志 2004 (05)
6. 曾唏;张前军;卢玉振 贵阳蜂胶黄酮成分研究 1999 (05)
7. 龚俊俊;王国亮;王有为 神农香菊花的化学成分研究(II) [期刊论文]-武汉植物学研究 2005 (06)
8. 黄洪波;包文芳;杨芳芳 灯盏花的化学成分研究 [期刊论文]-沈阳药科大学学报 2001 (04)

本文读者也读过(10条)

1. 梁永红. 谭英. 孙颖 一枝蒿的药理研究进展 [期刊论文]-新疆中医药2005, 23 (2)
2. 吉腾飞. 杨建波. 宋卫霞. 王爱国. 苏亚伦. 袁玲. JI Teng-fei. YANG Jian-bo. SONG Wei-xia. WANG Ai-guo. SU Ya-lun. YUAN Ling 新疆一枝蒿化学成分研究 II [期刊论文]-中国中药杂志2007, 32 (12)
3. 宋卫霞. 吉腾飞. 司伊康. 苏亚伦. SONG Wei-xia. JI Teng-fei. SI Yi-kang. SU Ya-lun 新疆一枝蒿化学成分的研究 [期刊论文]-中国中药杂志2006, 31 (21)
4. 阿丽艳. 古力米热 维吾尔药一枝蒿的应用简介 [期刊论文]-中国民族医药杂志2004, 10 (4)
5. 李智伟 人禽流行性感冒的研究进展 [期刊论文]-中国实用内科杂志2006, 26 (20)
6. 梁永红. 佟瑞敏 一枝蒿化学成份及临床应用研究进展 [期刊论文]-新疆中医药2009, 27 (1)
7. 方美珠. 晁群芳. 兰雁. 王虹 新疆一枝蒿的研究进展 [会议论文]-2009
8. 唐艳丽. 邓雁如. 汪汉卿 黄帚橐吾挥发油化学成分的研究 [期刊论文]-中国中药杂志2003, 28 (7)
9. 刘研. 王旭. 高虹. 陈江婷 流行性感冒病毒疫苗临床研究进展 [期刊论文]-中国预防医学杂志2005, 6 (3)
10. 刘延泽. 王萼卿. 谢兰. 贺存恒. 谢晶曦 天葵化学成分的研究 I. 天葵苷的结构 [期刊论文]-中草药1999 (1)

引证文献(3条)

1. 张秋红. 朱子微. 李晋. 常艳旭 中药青蒿化学成分与种植研究现状 [期刊论文]-中国医药导报 2011 (19)
2. 何海. 朱燕. 刘宁. 晁群芳. 刘小宁 棉铃虫中肠谷胱甘肽S-转移酶(GST)对新疆一枝蒿黄酮提取物和萜类提取物的响应 [期刊论文]-新疆农业科学 2012 (12)
3. 王星星. 王振月. 王博 色原酮及其苷在植物中的分布和生物活性研究进展 [期刊论文]-中国药师 2010 (12)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200808002.aspx