

6), 166.0 (C-7), 92.9 (C-8), 158.1 (C-9), 105.9 (C-10), 122.2 (C-1'), 128.8 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 161.9 (C-4'), 164.2 (C-2''), 103.6 (C-3''), 182.8 (C-4''), 154.6 (C-5''), 125.2 (C-6''), 157.1 (C-7''), 95.7 (C-8''), 159.1 (C-9''), 105.1 (C-10''), 126.4 (C-1'''), 129.1 (C-2''', 6'''), 117.0 (C-3''', 5'''), 162.9 (C-4'''), 56.0 (7-OCH<sub>3</sub>), 与文献对照<sup>[8]</sup>, 确定该化合物为新柳杉双黄酮(neocryptomerin)。

化合物IX: 淡黄色粉末, mp >300 °C, 易溶于甲醇、丙酮。硅胶 GF<sub>254</sub> 板检识显棕黄色暗斑。遇 FeCl<sub>3</sub>-K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 试剂显蓝色, 茴香醛-浓硫酸喷雾后加热显黄色。<sup>1</sup>H-NMR [400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO] δ: 7.93 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.01 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.52 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.24 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 6.60 (1H, s, H-3)。<sup>13</sup>C-NMR [100 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO] δ: 163.9 (C-2), 103.0 (C-3), 181.9 (C-4), 161.3 (C-5), 99.0 (C-6), 164.3 (C-7), 99.1 (C-8), 157.5 (C-9), 103.8 (C-10), 121.3 (C-1'), 128.7 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 161.6 (C-4'), 与文献对照<sup>[9]</sup>, 确定该化合物为芹菜素(apigenin)。

化合物X: 浅黄色粉末, mp 235~238 °C, 易溶于甲醇、丙酮。硅胶 GF<sub>254</sub> 板检识显棕黄色暗斑。遇 FeCl<sub>3</sub>-K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 试剂显蓝色, 茴香醛-浓硫酸喷雾后加热显黄色。<sup>1</sup>H-NMR [400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO] δ: 7.46 (1H, dd, J = 2.5, 8.5 Hz, H-6), 7.44 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-2'), 6.98 (1H, d, J =

8.5 Hz, H-5'), 6.56 (1H, s, H-3), 6.24 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.59 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8)。<sup>13</sup>C-NMR [100 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO] δ: 164.0 (C-2), 103.0 (C-3), 181.8 (C-4), 161.7 (C-5), 99.0 (C-6), 164.4 (C-7), 94.0 (C-8), 157.5 (C-9), 103.8 (C-10), 121.6 (C-1'), 113.5 (C-2'), 145.9 (C-3'), 149.9 (C-4'), 116.2 (C-5'), 119.2 (C-6'), 与文献对照<sup>[10]</sup>, 确定该化合物为木犀草素(luteolin)。

致谢: 核磁共振图谱由郑州大学分析测试中心康建勋、朱卫国代测。

#### 参考文献:

- [1] 郑晓珂, 毕跃峰, 冯卫生, 等. 卷柏中化学成分 [J]. 药学学报, 2004, 39(14): 228-266.
- [2] Millard D R. The island flap in cleft palates surgery [J]. Surg Gynaecol Obstet, 1993, 116: 297.
- [3] 赵军, 闫明, 黄毅, 等. 新疆圆柏黄酮类成分的研究 [J]. 林产化学与工业, 2008, 28(2): 33-37.
- [4] Dai Z, Ma S C, Wang G L, et al. A new glucoside from *Selaginella sinensis* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2006, 8(6): 529-533.
- [5] 贾晓东, 冯熙, 赵兴增, 等. 灰毡毛忍冬的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(11): 1635-1636.
- [6] 王武宝, 巴杭, 阿吉艾克拜尔, 等. 新疆圆柏化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(5): 588-591.
- [7] 张云峰, 魏东, 郭祀远, 等. 大花罗布麻的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(6): 954-957.
- [8] 郑晓珂, 史社坡, 毕跃峰, 等. 卷柏中黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2004, 35(7): 742-743.
- [9] 陈妍, 乌莉娅·沙依提, 李茜, 等. 维药芹菜根化学成分的研究 [J]. 新疆中医药, 2008, 26(1): 33-35.
- [10] 桑育黎, 郝延军, 杨松松. 独一味的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(11): 1622-1624.

## 苏门白酒草的化学成分研究

解笑瑜<sup>1</sup>, 苏艳芳<sup>1,3\*</sup>, 柴欣<sup>1</sup>, 周维义<sup>2</sup>, 邓小娟<sup>2</sup>, 郭丽萍<sup>1</sup>, 高秀梅<sup>3</sup>, 张伯礼<sup>3</sup>

(1. 天津大学药学院, 天津 300072; 2. 天津大学分析测试中心, 天津 300072;

3. 天津中医药大学 天津市中药化学与分析重点实验室, 天津 300193)

**摘要:**目的 研究苏门白酒草的化学成分。方法 运用溶剂萃取、硅胶和聚酰胺柱色谱、重结晶等方法分离纯化, 并通过核磁共振谱鉴定化合物的结构。结果 从苏门白酒草中分离鉴定了12个化合物: 芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖醛酸苷-6"-甲酯(I)、芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖醛酸苷(II)、金圣草黄素-7-O-β-D-葡萄糖醛酸苷-6"-甲酯(III)、金圣草黄素-7-O-β-D-葡萄糖苷(IV)、4'-羟基黄芩素(V)、金合欢素-7-O-芸香糖苷(VI)、金圣草黄素(VII)、蒽醇苷-3-O-β-D-葡萄糖苷(VIII)、蒽醇苷-3-O-β-D-葡萄糖苷-6'-O-棕榈酸酯(IX)、(2S,3S,4R,8E)-8,9-二脱氢植物鞘氨醇(2'R)-2'-羟基二十二、二十三、二十四、二十五烷酰胺(X)、天师酸(XI)、蒽醇苷(XII)。结论 化合物I~XI为首次从该植物中分离得到, 化合物I~VII和IX~XI为首次从白酒草属植物中分离得到。

收稿日期: 2009-03-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30200024)

\* 通讯作者 苏艳芳 Tel: (022) 27402885 E-mail: yfsuphd@yahoo.com

关键词: 苏门白酒草; 黄酮; 甾醇; 神经酰胺

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)11-1715-05

白酒草属 *Conyza* Less 系菊科紫菀族植物, 约 80~100 种, 主要分布于热带和亚热带地区, 多种植物有药用记载, 主要用于各种炎症的治疗。迄今从白酒草属植物获得的化学成分主要有二萜类、三萜皂苷类、黄酮类等<sup>[1~6]</sup>。苏门白酒草系该属植物苏门白酒草 *C. sumatrensis* (Retz.) Walker 的全草, 主要分布于我国西南部地区, 为一年生或二年生草本, 具有温肺止咳、祛风通络、温经止血之功效, 用于寒痰壅滞所致的咳嗽、气喘、胸满胁痛等症。为了明确苏门白酒草的化学成分, 笔者对其乙醇提取物进行了较为系统的研究, 分离鉴定了 12 个化合物, 分别为芹菜素-7- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖醛酸苷-6"-甲酯(I)、芹菜素-7- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖醛酸苷(II)、金圣草黄素-7- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖醛酸苷-6"-甲酯(III)、金圣草黄素-7- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖苷(IV)、4'-羟基黄芩素(V)、金合欢素-7- $O$ -芸香糖苷(VI)、金圣草黄素(VII)、菠甾醇-3- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖苷(VIII)、菠甾醇-3- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖苷-6'- $O$ -棕榈酸酯(IX)、(2S,3S,4R,8E)-8,9-二脱氢植物鞘氨醇(2'R)-2'-羟基二十二、二十三、二十四、二十五烷酰胺(X)、天师酸(XI)、菠甾醇(XII)。其中, 化合物 I~XI 为首次从该植物中分离得到, 化合物 I~VII 和 IX~XI 为首次从白酒草属植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

核磁共振谱用 Varian INOVA 500 MHz 核磁共振谱仪测定。柱色谱用聚酰胺粉及聚酰胺薄膜均为浙江台州市路桥四甲生化塑料厂生产。柱色谱用硅胶及薄层色谱用 GF<sub>254</sub> 硅胶均为青岛海洋化工厂生产。D-101 大孔吸附树脂为天津市海光化工有限公司生产。所用试剂均为分析纯。

实验材料于 2005 年采集于江苏省南京市, 由天津中医药大学黄石渠教授鉴定, 标本存放于天津大学药学院。

### 2 提取与分离

苏门白酒草干燥全草约 22 kg, 用 95% 乙醇、60% 乙醇各回流提取 2 次, 每次 2 h, 合并提取液, 滤过, 回收乙醇所得浸膏用适量水分散, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取。正丁醇萃取物(506 g)上 D-101 大孔吸附树脂柱, 用水-乙醇梯度洗脱, 得到 50% 乙醇洗脱物 26 g, 经硅胶柱色谱分离, 醋酸乙酯-甲醇-水(95:5:0~9:1:0.7)梯度洗脱, 共得到 56 个流份; 流份 3~13 经聚酰胺柱色

谱, 得到化合物 V; 流份 14~20 经正相硅胶柱色谱以及反复聚酰胺柱色谱, 得到化合物 I~IV; 流份 21~30 经聚酰胺柱色谱得到化合物 VI。醋酸乙酯萃取物(128 g)经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(97:3~6:4)梯度洗脱, 共得到 110 个流份; 流份 23~27 经硅胶柱色谱, 氯仿-丙酮洗脱, 得到化合物 VII; 流份 29 经重结晶得到化合物 IX; 流份 53~67 经重结晶得到化合物 VIII。氯仿萃取物(269 g)经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮(9:1~3:7)梯度洗脱, 共得到 135 个流份; 流份 67~78 经硅胶柱色谱, 得到化合物 X; 流份 22~26 经硅胶柱色谱, 得到化合物 XI。石油醚萃取物(177 g)经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(98:2~55:45)梯度洗脱, 共得到 209 个流份; 流份 134~146 经丙酮重结晶, 得到化合物 XII。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 黄色结晶(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.86(1H, s, H-3), 6.46(1H, d,  $J$ =2.0 Hz, H-6), 6.85(1H, d,  $J$ =2.0 Hz, H-8), 7.95(2H, d,  $J$ =8.5 Hz, H-2', 6'), 6.93(2H, d,  $J$ =8.5 Hz, H-3', 5'), 5.31(1H, d,  $J$ =5.5 Hz, H-1''), 4.19(1H, d,  $J$ =9.5 Hz, H-5''), 3.66(3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 12.97(1H, s, 5-OH), 10.39(1H, s, 4'-OH); <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 165.0(C-2), 103.8(C-3), 182.7(C-4), 162.1(C-5), 100.0(C-6), 163.1(C-7), 95.3(C-8), 157.7(C-9), 106.2(C-10), 121.7(C-1'), 129.3(C-2', 6'), 116.7(C-3', 5'), 161.9(C-4'), 99.7(C-1''), 73.4(C-2''), 76.1(C-3''), 72.0(C-4''), 75.8(C-5''), 169.9(C-6''), 52.7(-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献比较<sup>[7]</sup>, 鉴定化合物 I 为芹菜素-7- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖醛酸苷-6"-甲酯。

化合物 II: 黄色结晶(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.85(1H, s, H-3), 6.43(1H, brs, H-6), 6.82(1H, brs, H-8), 7.93(2H, d,  $J$ =8.5 Hz, H-2', 6'), 6.92(2H, d,  $J$ =8.5 Hz, H-3', 5'), 5.11(1H, d,  $J$ =6.5 Hz, H-1''), 3.69(1H, d,  $J$ =8.5 Hz, H-5''); <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 164.7(C-2), 103.4(C-3), 182.4(C-4), 162.0(C-5), 99.9(C-6), 163.4(C-7), 95.1(C-8), 157.4(C-9), 105.7(C-10), 121.3(C-1'), 129.0(C-2', 6'), 116.5(C-3', 5'), 161.5(C-4'), 99.9(C-1''), 73.3(C-2''), 76.8(C-3''), 72.3(C-4''), 74.6(C-5''), 172.9(C-6'')。以上数据与文献比较<sup>[8]</sup>,

鉴定化合物II为芹菜素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸苷。

化合物III:黄色结晶(甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{DM-SO-}d_6$ )  $\delta$ : 7.00 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.89 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.96 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-5'), 7.60 (2H, 重叠, H-2', 6'), 3.90 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 5.32 (1H, d,  $J=7.0$  Hz, H-1''), 4.21 (1H, d,  $J=9.5$  Hz, H-5''), 3.67 (3H, s, -COOCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{DM-SO-}d_6$ )  $\delta$ : 164.9 (C-2), 104.2 (C-3), 182.7 (C-4), 161.9 (C-5), 100.0 (C-6), 163.1 (C-7), 95.5 (C-8), 157.6 (C-9), 106.2 (C-10), 121.2 (C-1'), 111.1 (C-2'), 151.7 (C-3'), 148.8 (C-4'), 116.5 (C-5'), 122.0 (C-6'), 99.8 (C-1''), 73.4 (C-2''), 76.1 (C-3''), 72.0 (C-4''), 75.8 (C-5''), 169.9 (C-6''), 52.7 (-COOCH<sub>3</sub>), 56.7 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献比较<sup>[9]</sup>, 鉴定化合物III为金圣草黄素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸苷-6''-甲酯。

化合物IV:黄色结晶(甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{DM-SO-}d_6$ )  $\delta$ : 7.01 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.88 (1H,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.95 (1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-5'), 7.61 (2H, 重叠, H-2', 6'), 3.90 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 5.07 (1H, d,  $J=7.0$  Hz, H-1'');  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{DM-SO-}d_6$ )  $\delta$ : 164.6 (C-2), 103.9 (C-3), 182.5 (C-4), 161.6 (C-5), 99.9 (C-6), 163.4 (C-7), 95.4 (C-8), 157.4 (C-9), 105.8 (C-10), 120.9 (C-1'), 110.7 (C-2'), 151.4 (C-3'), 148.5 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.7 (C-6'), 100.4 (C-1''), 73.6 (C-2''), 76.9 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.7 (C-5''), 61.0 (C-6''), 56.4 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献比较<sup>[10]</sup>, 鉴定化合物IV为金圣草黄素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物V:黄色结晶(甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{DM-SO-}d_6$ )  $\delta$ : 6.56 (1H, s, H-3), 6.74 (1H, s, H-8), 6.90 (2H, d,  $J=9.0$  Hz, H-3', 5'), 7.91 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-2', 6');  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{DM-SO-}d_6$ )  $\delta$ : 162.5 (C-2), 101.3 (C-3), 181.1 (C-4), 146.1 (C-5), 128.2 (C-6), 152.3 (C-7), 92.9 (C-8), 148.7 (C-9), 103.0 (C-10), 120.5 (C-1'), 127.4 (C-2', 6'), 115.0 (C-3', 5'), 160.0 (C-4')。以上数据与文献比较<sup>[11]</sup>, 鉴定化合物V为4'-羟基黄芩素。

化合物VI:白色结晶(甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{DM-SO-}d_6$ )  $\delta$ : 6.95 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.78 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 8.05 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-2', 6'), 7.15 (2H, d,  $J=9.0$  Hz, H-3', 5'), 3.85 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 5.05 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, H-1''), 4.54 (1H, brs, H-1''), 1.07

(3H, d,  $J=6.5$  Hz, H-6'');  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{DM-SO-}d_6$ )  $\delta$ : 164.7 (C-2), 104.5 (C-3), 182.7 (C-4), 161.8 (C-5), 100.3 (C-6), 163.6 (C-7), 95.5 (C-8), 157.7 (C-9), 106.2 (C-10), 123.4 (C-1'), 129.2 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 163.1 (C-4'), 100.6 (C-1''), 73.8 (C-2''), 76.9 (C-3''), 70.3 (C-4''), 76.4 (C-5''), 66.8 (C-6''), 101.2 (C-1'''), 71.0 (C-2'''), 71.4 (C-3'''), 72.7 (C-4'''), 69.0 (C-5'''), 18.5 (C-6'')。以上数据与文献比较<sup>[12]</sup>, 鉴定化合物VI为金合欢素-7-O-芸香糖苷。

化合物VII:淡黄色颗粒状结晶(丙酮)。 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{DM-SO-}d_6$ )  $\delta$ : 6.88 (1H, s, H-3), 6.22 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.53 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 7.55 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2'), 6.95 (1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-5'), 7.57 (1H, dd,  $J=2.0, 8.0$  Hz, H-6'), 3.90 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{DM-SO-}d_6$ )  $\delta$ : 164.1 (C-2), 104.1 (C-3), 182.3 (C-4), 157.8 (C-5), 99.3 (C-6), 164.6 (C-7), 94.5 (C-8), 161.9 (C-9), 103.7 (C-10), 120.8 (C-1'), 110.6 (C-2'), 151.2 (C-3'), 148.5 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.9 (C-6'), 56.4 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献比较<sup>[13]</sup>, 鉴定化合物VII为金圣草黄素。

化合物VIII:白色粉末状结晶(丙酮)。 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 0.58 (3H, s, H<sub>3</sub>-18), 0.72 (3H, s, H<sub>3</sub>-19), 0.85~0.89 (6H, 重叠, H<sub>3</sub>-27, 29), 0.90 (3H, d,  $J=7.0$  Hz, H<sub>3</sub>-26); 1.07 (3H, d,  $J=7.5$  Hz, H<sub>3</sub>-21), 3.94~4.31 (5H, H-3, glc H-2'~5'), 4.41 (1H, dd,  $J=11.7, 5.2$  Hz, glc H<sub>b</sub>-6'), 4.59 (1H, dd,  $J=11.5, 2.5$  Hz, glc H<sub>a</sub>-6'), 5.03 (1H, d,  $J=8.0$  Hz, glc H-1'), 5.06 (1H, dd,  $J=15.0, 9.0$  Hz, H-23), 5.16 (1H, m, H-6), 5.20 (1H, dd,  $J=15.0, 9.0$  Hz, H-22)。以上数据与文献比较<sup>[14]</sup>, 鉴定化合物VIII为菠苜醇-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物IX:白色颗粒状固体(甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.53 (3H, s, H<sub>3</sub>-18), 0.85 (3H, d,  $J=6.5$  Hz, H<sub>3</sub>-26), 0.88 (3H, t,  $J=7.0$  Hz, H<sub>3</sub>-16''), 1.03 (3H, d,  $J=6.5$  Hz, H<sub>3</sub>-21), 1.26 (brs, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-), 2.36 (2H, t,  $J=7.5$  Hz, H<sub>2</sub>-2''), 5.03 (1H, dd,  $J=15.0, 8.5$  Hz, H-23), 5.15 (1H, br s, H-7), 5.16 (1H, dd,  $J=15.0, 8.5$  Hz, H-22);  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 37.2 (C-1), 29.4 (C-2), 79.1 (C-3), 34.3 (C-4), 40.3 (C-5), 29.4 (C-6), 117.3 (C-7), 139.5 (C-8), 49.4 (C-9), 34.5 (C-10), 22.7 (C-11), 39.5 (C-12), 43.3 (C-13), 55.1 (C-14), 23.1 (C-15), 28.5 (C-16), 55.9 (C-17), 12.1 (C-18), 13.0 (C-

19), 40.9 (C-20), 21.1 (C-21), 138.2 (C-22), 129.5 (C-23), 51.3 (C-24), 31.9 (C-25), 21.4 (C-26), 19.1 (C-27), 25.4 (C-28), 12.3 (C-29), 101.2 (C-1'), 73.8 (C-2'), 76.1 (C-3'), 70.3 (C-4'), 73.5 (C-5'), 63.5 (C-6'), 174.4 (C-1''), 34.4 (C-2''), 22.7 (C-15''), 14.1 (C-16'')。ESI-MS  $m/z$ : 813  $[M+H]^+$ , 表明化合物IX的相对分子质量为812, 推断该长链脂肪酰基为棕榈酰基。以上数据与文献比较<sup>[15]</sup>, 鉴定化合物IX为菠甾醇-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷-6'-O-棕榈酸酯。

化合物X: 白色粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR ( $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 8.48 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, NH), 4.41, 4.32 (各1H, m, H<sub>2</sub>-1), 5.01 (1H, m, H-2), 4.24 (1H, brs, H-3), 4.18 (1H, brs, H-4), 1.93, 2.27 (各1H, H<sub>2</sub>-5), 2.04 (2H, H<sub>2</sub>-6), 2.17 (2H, H<sub>2</sub>-7), 5.45 (1H, dt,  $J=15.5, 6.5$  Hz, H-8), 5.39 (1H, dt,  $J=15.5, 6.5$  Hz, H-9), 2.00 (2H, H<sub>2</sub>-10), 4.52 (1H, brs, H-2'), 2.21, 2.05 (各1H, H<sub>2</sub>-3'), 1.74 (2H, H<sub>2</sub>-4'), 1.15~1.25 (脂肪链其他氢), 0.77 (6H, t,  $J=6.5$  Hz, 末端甲基氢); <sup>13</sup>C-NMR ( $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 62.3 (C-1), 53.3 (C-2), 77.2 (C-3), 73.2 (C-4), 34.2 (C-5), 27.1 (C-6), 33.6 (C-7), 131.2 (C-8), 131.0 (C-9), 33.3 (C-10), 175.5 (C-1'), 72.8 (C-2'), 36.0 (C-3'), 26.1 (C-4'), 29.9~30.4 (脂肪链其他碳), 23.3 ( $2 \times \underline{CH_2CH_3}$ ), 14.6 ( $2 \times \underline{CH_2CH_3}$ )。FAB-MS  $m/z$ : 682  $[M+H]^+$ 。化合物X的氢谱、碳谱提示其为神经酰胺类化合物, 根据DEPT谱、HMBC谱、COSY谱、HMBC谱完全归属氢谱、碳谱信号。HMBC谱中C-6 ( $\delta$  27.1)与H-8 ( $\delta$  5.45)、H-4 ( $\delta$  4.18)、H-5 ( $\delta$  1.93, 2.27)的远程偶合说明双键在8位。双键的构型一方面可以根据H-8和H-9的偶合常数( $J=15.5$  Hz)确定为E型, 另一方面, 也可以根据长链上双键邻位CH<sub>2</sub>的 $\delta$ 约为32, 进一步确证为E型(如果双键为Z型, 则邻位CH<sub>2</sub>的 $\delta$ 为27)<sup>[16]</sup>。脂肪酸和长链碱的链长可以水解后确定: 称取化合物X 60 mg在0.9 mol/L盐酸中回流反应11 h进行甲醇解反应, 反应液用石油醚萃取, 石油醚层浓缩后过硅胶柱, 石油醚-醋酸乙酯(9:1)洗脱纯化, 得到类白色固体, GC-MS给出4个主峰, 分别为 $\alpha$ -羟基的二十二、二十三、二十四、二十五烷酸甲酯(比例约为3:6:12:1); 甲醇解所得甲醇层, 回收溶剂至干, 干燥后, 加吡啶1 mL, 醋酐1.5 mL, 于70℃反应1.5 h进行乙酰化, 然后加蒸馏水, 用醋酸乙酯萃取, 醋酸乙酯层经硅胶柱石油醚-醋酸乙酯

(7:3)洗脱纯化, 得到类白色固体, EI-MS  $m/z$ : 483  $M^+$ , 表明碱基链长为十八碳。化合物X的H-2、H-3、H-4、H-2'化学位移与2S, 3S, 4R, 2'R神经酰胺一致, 因此最终确定化合物X为(2S, 3S, 4R, 8E)-8, 9-二脱氢植物鞘氨醇(2'R)-2'-羟基脂肪酰胺, 脂肪酸链由二十二、二十三、二十四、二十五烷酸组成, 其中主要为二十四烷酸<sup>[17]</sup>。

化合物XI: 白色粉末(甲醇)。EI-MS  $m/z$ : 294 ( $[M-2H_2O]^+$ ), 223, 212, 194, 71。<sup>1</sup>H-NMR ( $CD_3OD$ )  $\delta$ : 2.28 (2H, t,  $J=7.5$  Hz, H-2), 1.60 (2H, m, H-3), 1.34 (6H, m, H-4~6), 1.52 (2H, m, H-7), 4.05 (1H, dt,  $J=6.0, 6.0$  Hz, H-8), 5.71 (1H, dd,  $J=5.5, 15.5$  Hz, H-9), 5.68 (1H, dd,  $J=5.5, 15.5$  Hz, H-10), 3.91 (1H, t,  $J=5.5$  Hz, H-11), 3.41 (1H, m, H-12), 1.52, 1.34 (各1H, m, H-13), 1.34 (8H, m, H-14~17), 0.91 (3H, t,  $J=7.0$  Hz, H-18); <sup>13</sup>C-NMR ( $CD_3OD$ )  $\delta$ : 177.7 (C-1), 35.0 (C-2), 26.1 (C-3), 30.2 (C-4), 30.4 (C-5), 26.5 (C-6), 38.3 (C-7), 73.0 (C-8), 131.1 (C-9), 136.5 (C-10), 76.5 (C-11), 75.8 (C-12), 33.5 (C-13), 26.6 (C-14), 30.5 (C-15), 33.1 (C-16), 23.7 (C-17), 14.4 (C-18)。以上数据与文献比较<sup>[18]</sup>, 鉴定化合物XI为天师酸。

化合物XII: 白色针状结晶(丙酮)。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.60 (1H, m, H-3), 5.16 (1H, m, H-7), 0.55 (3H, s, H-18), 0.80 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, d,  $J=7.0$  Hz, H-21), 5.16 (1H, dd,  $J=15.0, 8.5$  Hz, H-22), 5.03 (1H, dd,  $J=15.0, 8.5$  Hz, H-23), 0.85 (3H, d,  $J=7.0$  Hz, H-26), 0.81 (3H, t,  $J=7.5$  Hz, H-29); <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 37.2 (C-1), 31.5 (C-2), 71.1 (C-3), 38.0 (C-4), 40.3 (C-5), 29.7 (C-6), 117.5 (C-7), 139.6 (C-8), 49.5 (C-9), 34.2 (C-10), 21.6 (C-11), 39.5 (C-12), 43.3 (C-13), 55.1 (C-14), 23.0 (C-15), 28.5 (C-16), 55.9 (C-17), 12.1 (C-18), 13.1 (C-19), 40.8 (C-20), 21.4 (C-21), 138.2 (C-22), 129.5 (C-23), 51.3 (C-24), 31.9 (C-25), 21.1 (C-26), 19.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.3 (C-29)。以上数据与文献一致<sup>[19]</sup>, 鉴定化合物XII为菠甾醇。

#### 参考文献:

- [1] Su Y F, Koike K, Nikaido T, et al. Conyzasaponins I-Q, nine new triterpenoids saponins from *Conyza blinii* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(12): 1593-1599.
- [2] Su Y F, Koike K, Guo D A, et al. New apiose-containing triterpenoid saponins from *Conyza blinii* [J]. *Tetrahedron*,

- 2001, 57(31): 6721-6726.
- [3] Su Y F, Guo D A, Guo H Z, *et al.* Four new triterpenoid saponins from *Conyza blinii* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(1): 32-36.
- [4] Su Y F, Koike K, Guo D A, *et al.* Three new labdane diterpenoid glycosides from *Conyza blinii* [J]. *Heterocycles*, 2002, 56(1-2): 265-271.
- [5] 苏艳芳, 刘建生, 果德安, 等. 金胆草黄酮类成分的研究 [J]. 中草药, 2001, 32(6): 496-497.
- [6] Chai X, Su Y F, Guo L P, *et al.* Phenolic constituents from *Conyza sumatrensis* [J]. *Biochem System Ecol*, 2008, 36(3): 216-218.
- [7] Lin Y L, Wang C N, Shiao Y J, *et al.* Benzolignanoid and polyphenols from *Origanum vulgare* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2003, 50(5): 1079-1083.
- [8] Nakazawa T, Ohsawa K. Metabolites of orally administered *Perilla frutescens* extracts in rats and humans [J]. *Biol Pharm Bull*, 2000, 23(1): 122-127.
- [9] Du Q Z, Cui H G. A new flavone glycoside from the fruits of *Luffa cylindrical* [J]. *Fitoterapia*, 2007, 78(7-8): 609-610.
- [10] 杨念云, 任爱农, 胡万春, 等. 菊花脑嫩茎叶的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2005, 36(5): 402-404.
- [11] 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): 266-267.
- [12] Quintin J, Lewin G. Semisynthesis of linarin, acacetin, and 6-iodoapigenin derivatives from diosmin [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(9): 1624-1627.
- [13] He Q, Zhu E Y, Wang Z T, *et al.* Flavones isolated from *Codonopsis xundianensis* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2004, 13(3): 212-213.
- [14] Xiong J, Zhou J, Dai H F, *et al.* Chemical constituents from *Phytolacca polyandra* [J]. *Acta Bot Yunnan*, 2002, 24(3): 401-405.
- [15] Gomes D C F, Alegrio L V. Acyl sterol glycosides from *Pithecellobium cauliflorum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1365-1367.
- [16] Yamada K, Hara E, Miyamoto T, *et al.* Isolation and structure of biologically active glycosphingolipids from the sea cucumber *Cucumaria echinata* [J]. *Eur J Org Chem*, 1998, 1998(2): 371-378.
- [17] 华会明, 程卯生, 李 锐. 柳穿鱼中神经酰胺类化学成分的结构鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2003, 10(1): 57-59.
- [18] 陈雪松, 陈迪华, 斯建勇, 等. 天师栗化学成分的研究 [J]. 药学报, 2000, 35(3): 198-200.
- [19] Iijima T, Yaoita Y, Kikuchi M. Chemical constituents of *Erigeron* genus. I. Triterpenoids and sterols from *Erigeron sumatrensis* Retz., *Erigeron philadelphicus* L. and *Erigeron annuus* (L.) Pers. [J]. *J Tohoku Pharm Univ*, 2002, 49: 71-77.

## 光叶淫羊藿的化学成分研究

张海艳<sup>1</sup>, 秦海林<sup>2</sup>, 赵天增<sup>1\*</sup>, 王惠亭<sup>3</sup>

(1. 河南省科学院 天然产物重点实验室, 河南 郑州 450002; 2. 中国医学科学院药物研究所, 北京 100050;

3. 郑州大学第一附属医院, 河南 郑州 450052)

**摘要:**目的 研究光叶淫羊藿全草的化学成分, 为阐明其有效成分提供依据。方法 利用硅胶柱色谱进行分离, 根据化合物的光谱数据鉴定其结构。结果 从光叶淫羊藿根、茎中分离得到了8个化合物, 其中1个木脂素类成分, 1个甾体类成分, 6个黄酮类成分, 分别为(7S, 8R, 8'R)-3, 3'-二甲氧基-4, 4', 8'-三羟基-9-乙酰氧基-7, 9-环氧木脂素(I)、胡萝卜苷(II)、淫羊藿次苷C(III)、2"-鼠李糖大花淫羊藿苷A(IV)、淫羊藿苷(V)、淫羊藿次苷A(VI)、朝藿定C(VII)和柔荑苷(VIII); 从光叶淫羊藿叶中分离得到了4个化合物, 其中2个黄酮类成分, 2个苯乙醇苷类成分, 分别鉴定为thalictoside(IX)、sutchuenoside A(X)、icariside D<sub>2</sub>(XI)和山柰苷(XII)。结论 所有12个化合物均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:**光叶淫羊藿; (7S, 8R, 8'R)-3, 3'-二甲氧基-4, 4', 8'-三羟基-9-乙酰氧基-7, 9-环氧木脂素; 木脂素类; 黄酮苷

**中图分类号:**R284.1

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-2670(2009)11-1719-05

光叶淫羊藿 *Epimedium sagittatum* (Sieb. et Zucc.) Maxim. var. *glabratum* T. S. Ying 系小檗科淫羊藿属植物, 为主要药用种箭叶淫羊藿 *E. sagittatum* (Sieb. et Zucc.) Maxim. 的近缘种, 分布于我国贵州、湖北、湖南、广西等地。光叶淫羊藿为多年生草本, 高30~50 cm。根状茎长, 横走, 生

多数须根。茎直立, 有棱, 基部包有鳞片。一回三出复叶, 小叶片长卵形至卵状披针形, 长4~12 cm, 宽2.5~5 cm; 先端渐尖, 两侧小叶基部明显偏斜, 外侧呈箭形。叶片革质。典型的聚伞状圆锥花序, 花多达300~400朵; 花瓣为浅兜状, 兜长在1 mm以下; 叶背有稀疏贴生柔毛; 花粉外壁纹饰为条网状-网

收稿日期: 2009-05-12

基金项目: 河南省科技厅重点科技项目(0423022800)

作者简介: 张海艳(1973—), 女, 河南省巩义市人, 博士, 副研究员, 研究方向为天然产物化学。

\* 通讯作者 赵天增 Tel: (0371) 65353128 E-mail: tianzeng\_zhao@163.com