

1. 32 (1H, m, H-3''), 0. 66 (3H, t, $J = 7. 1$ Hz, H-4''), 0. 79 (3H, d, $J = 7. 1$ Hz, H-5''), 3. 31 (3H, m, -OCH₃); ¹³C-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 167. 1 (s, C-2), 104. 6 (d, C-3), 184. 2 (s, C-4), 163. 8 (s, C-5), 95. 6 (d, C-6), 164. 8 (s, C-7), 103. 4 (s, C-8), 157. 8 (s, C-9), 105. 9 (s, C-10), 122. 8 (s, C-1'), 129. 5 (d, C-2'), 117. 3 (d, C-3'), 164. 0 (s, C-4'), 117. 8 (d, C-5'), 130. 2 (d, C-6'), 72. 6 (d, C-1''), 73. 1 (d, C-2''), 77. 8 (d, C-3''), 72. 4 (d, C-4''), 83. 2 (d, C-5''), 63. 0 (t, C-6''), 177. 3 (s, C-1'''), 42. 4 (d, C-2'''), 27. 3 (t, C-3'''), 11. 8 (q, C-4'''), 17. 2 (q, C-5'''), 56. 9 (q, -OCH₃)。由以上数据分析并结合文献报道^[12]可知,该化合物为 7-甲氧基-2''-O-(2'''-甲基丁酰基)牡荆苷。

参考文献:

- [1] 朱殿龙, 丁万隆, 陈士林. 金莲花属植物的研究进展 [J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2006, 8(4): 26-33.
- [2] 苏连杰, 田 鹤, 马英丽. 金莲花醇提物体内抗病毒作用的实验研究 [J]. 中草药, 2007, 38(7): 1062-1064.
- [3] 杨 帆, 刘召阳, 刘 伟, 等. 短瓣金莲花提取物分离、鉴定

及其对甜菜夜蛾酚氧化酶的抑制活性 [J]. 农药学报, 2009, 11(2): 235-238.

- [4] Cardona M L, Garcia B, Pedro J R, et al. Flavonoids of *Onopordum sibthorpiatum* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(2): 629.
- [5] Shalaby M A, Fronczek F R, Younathan E S. Conformations and structure studies of sugar lactones in the solid state part 1. The molecular structure of *L*-rhamnono- and *L*-mannono-1, 4-lactones [J]. *Carbohydr Res*, 1994, 264: 181-190.
- [6] 田 军, 孙汉董. 长管假茉莉的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 1998, 11(3): 1-5.
- [7] 吴新安. 短瓣金莲花、巴豆叶植物化学成分及药效学研究 [D]. 北京: 军事医学科学院毒物药物研究所, 2005.
- [8] 郭亦颀. 菲律宾楠茎部之成分研究 [D]. 台湾: 国立成功大学, 2007.
- [9] Mahato S B, Kundu A P. ¹³C-NMR spectra of pentacyclic triterpenoids [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [10] Kitajima J, Kimizuka K, Arat M, et al. Constituents of *Ficus pumila* leaves [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(10): 1647-1649.
- [11] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册(七)核磁共振波谱分析 [J]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [12] Zou J H, Yang J S, Zhou L, et al. Acylated Flavone C-Glycosides from *Trollius ledebouri* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(4): 664-667.

白背三七地上部分的化学成分研究

陈 磊^{1,2}, 宋增艳^{1,3}, 王津江^{1,3}, 宋洪涛^{1*}, 王金辉³, 张国刚³, 秦路平^{2*}

(1. 南京军区福州总医院 药学科, 福建 福州 350025; 2. 第二军医大学药学院 生药教研室, 上海 200433; 3. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要:目的 对白背三七 *Gynura divaricata* 的地上部分进行分离、鉴定。方法 应用反复硅胶柱色谱、薄层制备色谱、葡聚糖凝胶等色谱技术分离纯化, 应用波谱技术确定化合物的结构。结果 从白背三七地上部分分离得到了 11 个化合物, 分别为山柰酚(1)、紫云英苷(2)、烟花苷(3)、山柰酚-3, 7-O-双- β -D-吡喃葡萄糖苷(4)、山柰酚-5-O-(6''-O-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷(5)、4-羟基-5-羟甲基- γ -丁内酯(6)、 β -谷甾醇葡萄糖苷-6''-O-十七烷酸酯(7)、 β -谷甾醇(8)、豆甾醇(9)、胡萝卜苷(10)、正二十烷(11)。结论 化合物 4~7 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 1, 2 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 白背三七; 地上部分; 山柰酚-3, 7-O-双- β -D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284. 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)03-0373-03

白背三七 *Gynura divaricata* (L.) DC 为菊科土三七属植物, 又名白子菜、白东枫、王枇杷、三百棒、厚面皮、鸡菜、大肥牛、白番苋、白红菜、疔拔, 其茎、叶味咸微辛, 性寒, 有毒; 具有清热、舒筋、止血、祛痰之功; 主治百日咳、风湿痛、骨折、创伤性出血、肿痛疮疖等^[1]。民间以白背三七地上部分作为食药

两用, 广泛用于治疗高血压病、高脂血症及糖尿病等, 故有“神仙草”之称^[2]。对白背三七的化学成分已有所研究^[2~5], 为了进一步研究其化学成分并发现一些活性成分, 笔者从其有机溶剂提取物中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为山柰酚(1)、紫云英苷(2)、烟花苷(3)、山柰酚-3, 7-O-双- β -D-吡喃葡萄糖

收稿日期: 2009-10-09

基金项目: 福建省科技计划重点项目(2008 Y0086); 福建省卫生厅中医药科研项目(wzy0606)

作者简介: 陈 磊(1974—), 博士研究生。研究方向: 中药药效作用物质基础的研究。

Tel: (0591) 22859972 E-mail: chen1974lei@sina.com

*通讯作者 宋洪涛 Tel: (0591) 22859459 E-mail: 13055529020@163.com

苷(4)、山柰酚-5-*O*-(6''-*O*-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷(5)、4-羟基-5-羟甲基- γ -丁内酯(6)、 β -谷甾醇葡萄糖苷-6''-*O*-十七烷酸酯(7)、 β -谷甾醇(8)、豆甾醇(9)、胡萝卜苷(10)、正二十烷(11)。其中化合物4~7为首次从该属植物中分离得到,化合物1、2为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

质谱由英国 Micromass 产 VG Auto-Spec-3000 质谱仪测定;核磁共振谱用 Bruker DRX-500 型核磁共振仪测定(以 TMS 为内标);柱色谱材料为青岛海洋化工厂生产的柱色谱硅胶;薄层色谱材料为青岛海洋化工厂生产的硅胶 GF₂₅₄ 型硅胶;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。显色剂为 5% H₂SO₄-乙醇液,喷洒后适当加热。新鲜白背三七采自福州市郊区,并经第二军医大学生药教研室郑汉臣教授鉴定为白背三七 *Gynura divaricata* (L.) DC。

2 提取与分离

白背三七干燥地上部分 10.5 kg,粉碎,用 95%、60%乙醇先后回流提取 2 次,每次 2 h,合并提取液,减压回收乙醇得浸膏。将浸膏混悬于温水中,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,对石油醚、醋酸乙酯提取物反复进行硅胶柱色谱分离和 Sephadex LH-20 柱色谱分离,得到化合物 1~11。

3 结构鉴定

化合物 1:黄色晶体,¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 8.07 (2H, q, J = 7.0, 2.0 Hz), 6.90 (2H, q, J = 7.0, 2.0 Hz), 6.39 (1H, d, J = 2.0 Hz), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz)。经与文献^[6]比对,氢谱数据基本一致。又将样品与对照品共薄层色谱,在 3 种溶剂系统下 R_f 值相同;混合熔点不下降,故确定化合物 1 为山柰酚。

化合物 2:黄色针晶,¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 8.00 (2H, q, J = 7.0 Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, q, J = 7.0 Hz, H-3', 5'), 6.10 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.96 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.24 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 3.15~3.64 (6H, m, 糖上氢)。¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 158.8 (C-2), 134.9 (C-3), 178.3 (C-4), 104.1 (C-6), 162.6 (C-7), 97.9 (C-8), 159.7 (C-9), 102.4 (C-10), 122.1 (C-1), 132.4 (C-2', 6'), 118.2 (C-3', 5'), 165.1 (C-4), 106.0 (C-1'), 76.0 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.6 (C-5'), 63.0 (C-6')。 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据参考文献的数据^[7], 化合物 2 确定为紫云英苷。

化合物 3:黄色结晶,¹H-NMR (CD₃OD, 400

MHz) δ : 8.03 (2H, q, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, q, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.11 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.98 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.24 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'), 4.51 (1H, s, H-1''), 3.23~3.81 (6H, m, 糖上氢), 1.16 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-6'')。 ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 158.6 (C-2), 134.9 (C-3), 178.3 (C-4), 103.8 (C-6), 162.6 (C-7), 97.7 (C-8), 159.6 (C-9), 102.3 (C-10), 122.4 (C-1), 132.5 (C-2', 6'), 116.9 (C-3', 5'), 163.5 (C-4), 106.2 (C-1'), 76.0 (C-2'), 78.7 (C-3'), 72.4 (C-4'), 77.5 (C-5'), 69.6 (C-6'), 102.8 (C-1''), 71.7 (C-2''), 72.6 (C-3''), 74.3 (C-4''), 70.6 (C-5''), 18.3 (C-6'')。 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据参考文献的数据^[8], 化合物 3 确定为烟花苷。

化合物 4:黄色粉末,¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 8.02 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.71 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.49 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.50~3.81 (6H, m, 糖上氢)。 ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 155.0 (C-2), 136.1 (C-3), 179.3 (C-4), 160.9 (C-5), 101.2 (C-6), 163.0 (C-7), 96.1 (C-8), 159.7 (C-9), 102.4 (C-10), 122.4 (C-1), 132.7 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 160.2 (C-4), 104.1 (C-1'), 101.9 (C-1''), 68.8~78.8 (葡萄糖上其他碳信号)。 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据参考文献的数据^[9], 化合物 4 确定为山柰酚-3,7-*O*-双- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 5:黄色结晶,¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 8.00 (2H, q, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, q, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 5.15 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-1'), 3.15~4.17 (6H, m, 糖上氢), 4.51 (3H, s, -COCH₃)。 ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 158.8 (C-2), 135.6 (C-3), 179.8 (C-4), 163.4 (C-5), 100.3 (C-6), 166.5 (C-7), 95.1 (C-8), 158.8 (C-9), 105.9 (C-10), 123.1 (C-1), 132.6 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 159.8 (C-4), 104.6 (C-1'), 75.9 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.7 (C-4'), 76.0 (C-5'), 64.6 (C-6') 172.8 (COCH₃), 20.8 (COCH₃)。 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据参考文献的数据^[10], 化合物 5 确定为山柰酚-5-*O*-(6''-*O*-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 6:无色油状液体,¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 2.91 (1H, dd, J = 18.0, 2.3 Hz, H-3a), 2.38 (1H, dd, J = 18.0, 2.3 Hz, H-3b), 4.42

(1H, m, H-4), 4.35 (1H, m, H-5), 3.69 (1H, dd, $J = 12.4, 3.1$ Hz, H-6a), 3.76 (1H, dd, $J = 12.4, 3.1$ Hz, H-6b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz) δ : 178.8 (C-2), 39.5 (C-3), 70.0 (C-4), 90.5 (C-5), 62.9 (C-6)。 $^1\text{H-NMR}$ 数据参考文献的数据^[11], 化合物 6 确定为 4-羟基-5-羟甲基- γ -丁内酯。

化合物 7: 白色粉末, FAB-MS m/z : 829 $[\text{M} + 1]^+$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.68 (3H, s, 18- CH_3), 0.74~0.85 [12H, m, $(\text{CH}_3)_4$], 0.92 (3H, t, 29- CH_3), 1.00 (3H, s, 19- CH_3), 3.55 (1H, m, H-3), 3.35~4.51 (糖上质子信号), 4.39 (1H, d, $J = 7.68$ Hz, Glu-1'), 5.39 (1H, s, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) 母核 δ : 36.8 (C-1), 27.8 (C-2), 79.2 (C-3), 38.5 (C-4), 139.9 (C-5), 121.8 (C-6), 31.6 (C-7), 31.5 (C-8), 49.8 (C-9), 36.3 (C-10), 22.7 (C-11), 39.4 (C-12), 41.9 (C-13), 56.4 (C-14), 25.0 (C-15), 28.8 (C-16), 55.7 (C-17), 11.5 (C-18), 19.0 (C-19), 35.7 (C-20), 18.4 (C-21), 33.8 (C-22), 25.7 (C-23), 45.4 (C-24), 28.9 (C-25), 19.4 (C-26), 18.6 (C-27), 26.6 (C-28), 11.6 (C-29), 葡萄糖 δ : 100.8 (C-1'), 73.2 (C-2'), 75.6 (C-3'), 73.6 (C-4'), 69.7 (C-5'), 62.8 (C-6'), 长链脂肪酰基 δ : 173.3 (C-1''), 33.6 (C-2''), 31.6 (C-3''), 28.7~29.3 (C-4''~14''), 31.6 (C-15''), 22.3 (C-16''), 13.7 (C-17'')。FAB-MS, $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据参考文献的数据^[12], 化合物 7 确定为 β -谷甾醇葡萄糖苷-6'- O -十七烷酸酯。

化合物 8 和 9: 白色针晶, TLC 检查, 与 β -谷甾醇对照品共薄层色谱, Rf 值一致。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[13]的以混合物形式鉴定的 β -谷甾醇和豆甾醇对照, 数据完全一致, 确定为 β -谷甾醇和豆甾醇。

化合物 10: 白色粉末, 与胡萝卜苷对照品共薄层, Rf 值相同。其 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱与文献报道^[14]对照基本一致, 故确定化合物 10 为胡萝卜苷。

化合物 11: 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 400 MHz) 谱显示 δ : 0.95, 1.25~1.39 和 1.58 3 组氢质子信号; $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 125 MHz) 谱中只有 δ : 30.7, 28.1, 21.5 和 12.9 碳信号, 推测该化合物为长链烷烃。EI-MS m/z : 281 $[\text{M} - 1]^+$, 经与文献报道^[5]对照确定该化合物为正二十烷。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上册. 上海: 上海人民出版社, 1997.
- [2] 洗寒梅, 周蓉, 刘雯, 等. 白子菜不同药用部位挥发油的含量测定及其气相色谱-质谱联用分析 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(4): 858-859.
- [3] Erhard R, Alexandra E, Helmut W. Pyrrolizidine alkaloids from *Gynura divaricata* [J]. *Planta Med*, 1996, 62(4): 386.
- [4] 胡勇, 李维林, 林厚文, 等. 白背三七地上部分的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(2): 156-158.
- [5] 李丽梅, 李维林, 郭巧生, 等. 白背三七化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(11): 118-119.
- [6] 刘有强, 孔令义. 闹羊花中黄酮类成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 195-201.
- [7] 张戈, 郭美丽, 李颖, 等. 红花化学成分研究 () [J]. 第二军医大学学报, 2005, 26(2): 220-221.
- [8] 卓敏, 吕寒, 任冰如, 等. 红凤菜化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(1): 30-32.
- [9] 刘明韬. 龙胆的化学成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2004.
- [10] 李丽红, 原忠. 罗布麻叶黄酮类成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(16): 1337-1340.
- [11] 何明, 张静华, 胡昌奇. 威灵仙化学成分的研究 [J]. 药学报, 2001, 36(4): 278-280.
- [12] 马明, 尚小雅, 王素娟, 等. 盾叶木化学成分及其小鼠腹腔巨噬细胞 $\text{TNF-}\alpha$ 分泌抑制作用 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(12): 1175-1179.
- [13] 李继仁, 侯志新, 王育琪, 等. 紫花松果菊亲脂性化学成分研究 () [J]. 天津药学, 2003, 15(1): 1-2.
- [14] 林绥, 李援朝, 郭玉瑜, 等. 地稔的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1192-1195.

2010 年《药物分析杂志》第四届普析通用杯全国药物分析优秀论文评选交流会征文通知

为不断发展我国的药物分析事业, 促进国内外药物分析技术的交流, 在中国药学会支持下, 中国药学会药物分析专业委员会、《药物分析杂志》编辑部 and 普析通用仪器有限责任公司于 2004、2006、2008 年分别在深圳、成都、兰州举办了《药物分析杂志》第一届、第二届和第三届普析通用杯全国药物分析优秀论文评选交流会, 并取得圆满成功。根据协议, 定于 2010 年举办《药物分析杂志》第四届普析通用杯优秀论文评选交流会, 现通知如下:

一、征文内容: 1. 药物分析新理论、新技术、新方法; 2. 现代分析技术在化学药物、中药、抗生素、生化药物中的应用; 3. 新药质量标准的建立及药物质量再评价; 4. 药物原料、制剂及新剂型的研究、药用辅料、药品包材和医疗器械质量分析; 5. 药物、毒物快速分析检测; 6. 计算机和数学在药物分析中的应用; 7. 药物在体内代谢、药代动力学、生物利用度等方面的研究; 8. 药物安全评价。

二、征文要求: 1. 未公开发表及未在全国性会议上交流过的论文; 2. 论文体例、格式请登录 www.ywfxzz.cn 查询。

三、其他: 1. 本次会议通过论文交流后由药物分析专家组成评委会, 评选出优秀论文一等奖 2 名、二等奖 4 名、三等奖 8 名。获奖论文优先在《药物分析杂志》上发表。2. 征文截止时间: 2010 年 6 月 30 日 (暂定)。3. 会议地点: 上海。

四、投稿方式及联系人: 投稿请登录药物分析杂志主页 www.ywfxzz.cn, 点击“在线投稿”, 按提示要求上传稿件。投稿方向请选择“普析通用杯征文”, 并提供联系人电话、电子邮箱等信息, 以便联系。

联系人: 刘小帅 电话: (010) 67058427, (010) 67095201 传真: (010) 67012819