

7. 54(2H, m, H-3), 4. 22(4H, m, H-1'), 1. 67(2H, m, H-2'), 1. 25~1. 46(16H, m, H-3', 4, 5, 7), 0. 89(6H, m, H-6'), 0. 92(6H, m, H-26, 8'). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 67. 7(s, CO), 132. 5(s, C-1), 128. 8(d, C-2), 130. 9(d, C-3), 68. 1(t, C-1'), 38. 7(d, C-2'), 30. 6(t, C-3'), 28. 9(t, C-4'), 23. 0(t, C-5'), 14. 0(q, C-6'), 23. 7(t, C-7'), 11. 0(q, C-8'). 此化合物的波谱数据与文献值^[13]完全一致, 所以可以确定其结构。

化合物 10: 白色片状晶体, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, 经薄层色谱、物理形态对比分析及质谱数据 EIMS m/z : 284 $[\text{M}]^+$ (94), 185(100), 129(95), 鉴定此化合物为硬脂酸^[13]。

化合物 11: 白色片状晶体, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, 经薄层色谱、物理形态对比分析及质谱数据 EIMS m/z : 298 $[\text{M}]^+$, 鉴定为硬脂酸甲酯^[14]。

参考文献:

- [1] Sterner O, Bergman R, Kihlberg J, *et al*. The sesquiterpene of *Lactarius vellereus* and their role in a proposed chemical defense system [J]. *J Nat Prod*, 1985, 48: 279-288
- [2] Conca E, Bernardi M D, Vitá Finzi P, *et al*. New chromenes from *Lactarius fuliginosus* Fries and *Lactarius picipinus* Fries [J]. *Tetrahedron Lett*, 1981, 22: 4327-4330.
- [3] Takahashi A, Kusano G, Nozoe S, *et al*. The chemical constituents of *Lactarius flavidulus* Imazeki [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(7): 2366-2370.

- [4] Klamann J D, Fugmann B, Steglich W. Alkaloidal pigments from *Lactarius necator* and *L. atroviridis* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(12): 3519-3522
- [5] Yaolta Y, Endo M, Kikuchi M. Sterol constituents from seven mushrooms [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(6): 847-851
- [6] Daniewski W M, Kocór M, Thorén S. Constituents of higher fungi Part III(1). Isolactarorufin, a novel tetracyclic sesquiterpene lactone from *Lactarius rufus* [J]. *Heterocycles*, 1976, 5: 77-84
- [7] De Bernardi M, Fronza G, Mellerio G, *et al*. New sesquiterpene hydroxylactones from *Lactarius* species [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18: 293-298
- [8] Daniewski W M, Gumulka M, Ptaszynska K, *et al*. Marasmane lactones from *Lactarius vellereus* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(3): 913-915
- [9] Luo D Q, Zhao L Y, Liu J K, *et al*. Vellatetretranol, an unusual highly functionalized lactarane sesquiterpene from *Lactarius vellereus* [J]. *J Antibiotic*, 2009, 62: 129-132
- [10] White J D, Badger R A, Kezar H S, *et al*. Structure, synthesis and absolute configuration of leptosphaerin, a metabolite of the marine ascomycete *Leptosphaeria oraemaris* [J]. *Tetrahedron*, 1989, 45(21): 6631-6644
- [11] Daniewski W M, Gumulka M, Skibicki P, *et al*. Constituents of higher fungi 19 new sesquiterpenoid lactone of marasmane skeleton from *Lactarius vellereus* [J]. *Bull Acad Polon Sci, Ser Sci Chim*, 1987, 35: 251-254
- [12] 高锦明, 沈杰, 杨雪, 等. 黄白红菇的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2001, 23(3): 385-393
- [13] 詹合琴, 郭兰青, 崔建敏, 等. 高翅果菊化学成分及 lactur-side 的抗脑缺血活性研究 [J]. 中草药, 2010, 41(5): 692-698
- [14] *The Aldrich Library of Infrared Spectra* [S]. 1970.

欧洲千里光化学成分的研究

刘永衡, 张自萍*, 王永利

(宁夏大学生命科学院, 宁夏 银川 750021)

摘要: 目的 研究欧洲千里光 *Senecio vulgaris* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据鉴定结构。结果 从欧洲千里光甲醇提取物中分离鉴定了 11 个化合物, 分别为环阿尔廷-23 Z -烯-3 β , 25-二醇 (cycloart-23 Z -ene-3 β , 25 diol, **1**)、1 β , 6 α -二羟基桉烷-4(15)-烯 (**1 β , 6 α dihydroxyeudesn-4(15)-ene, **2**)、黑麦草内酯 (loliolide, **3**)、1 β , 5 α -二当归酰氧基桉烷-4(15)-烯 (**1 β , 5 α diangeloyloxyeudesn-4(15)-ene, **4**)、1 β , 7 α -二羟基桉烷-4(15)-烯 (**1 β , 7 α dihydroxyeudesn-4(15)-ene, **5**)、刺参酮 (oplopanone, **6**)、1-羟基-4-氧代-2, 5-环己二烯-1-醋酸甲酯 (蓝花楸酮, jacaranone, **7**)、1'-羟基-2'-甲氧基-4'-环己烯-醋酸甲酯 (1'-hydroxy-2'-methoxy-4'-oxocyclohexanacetate methyl, **8**)、4-(醋酸甲酯)-4-羟基-环己酮 (4-carbomethoxymethyl-4-hydroxycyclohexanone, **9**)、1-羟基-2, 6-二甲氧基-4-环己烯-醋酸甲酯 (1-hydroxy-2, 6-dimethoxy-4-oxocyclohexanacetate methyl, **10**)、2-[2, 2-二甲基-6-氧-7-二氢-1, 3-苯并二氧戊环-3(6-氢)-基]-醋酸甲酯 (2-[2, 2-dimethyl-6-oxo-7-dihydro-1, 3-benzodioxo-3(6H)-yl]-acetate methyl, **11**)。结论 11 个化合物均是首次从欧洲千里光中分离得到。******

关键词: 欧洲千里光; 千里光属; 环阿尔廷-23 E -烯-3 β , 25-二醇

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)10-1608-05

①收稿日期: 2010-03-17

作者简介: 刘永衡 (1985-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事天然产物研究与开发工作。

Tel: 13519512834 E-mail: dragon5217@163.com

* 通讯作者 张自萍 Tel: (0951) 2062813 Fax: (0951) 2062803

Chemical constituents in *Senecio vulgaris*

LIU Yong-heng, ZHANG Zi-ping, WANG Yong-li

(School of Life Sciences, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents in *Senecio vulgaris*. **Methods** The column chromatography was used for the isolation of chemical constituents. Their structures were identified on the basis of spectroscopic evidence and physiochemical properties. **Results** Eleven compounds were isolated from *S. vulgaris* and their structures were identified as: cycloart-23Z-ene-3 β , 25-diol (**1**), 1 β , 6 α -dihydroxyeudesm-4(15)-ene (**2**), loliolide (**3**), 1 β , 5 α -diangeloyloxy-eudesm-(15)-ene (**4**), 1 β , 7 α -dihydroxyeudesm-4(15)-ene (**5**), oplopanone (**6**), jacaranone (**7**), 1'-hydroxy-2'-methoxy-4'-oxocyclohexanacetate methyl (**8**), 4-carbomethoxymethyl-4-hydroxycyclohexanone (**9**), 1-hydroxy-2, 6-dimethoxy-4-oxocyclohexanacetate methyl (**10**), and 2-[2, 2-dimethyl-6-oxo-7-dihydro-1, 3-benzodioxol-3(6H)-yl] acetate methyl (**11**). **Conclusion** All compounds were obtained from this plant for the first time.

Key words: *Senecio vulgaris* L.; *Senecio* L.; cycloart-23Z-ene-3 β , 25-diol

欧洲千里光 *Senecio vulgaris* L. 为菊科千里光属植物, 原产欧洲, 19 世纪传入我国东北部并广泛种植。千里光属植物具有清热解毒、凉血消肿、清肝明目等功效, 主治疮疖肿痛、虫蛇咬伤、上呼吸道感染、扁桃体炎、咽喉炎、肺炎、眼结膜炎、痢疾以及骨髓造血功能障碍、脑炎、贫血等^[1]。国内外对于千里光属植物化学成分的研究较多, 千里光属的大部分植物化学成分主要为吡咯里西啶生物碱(pyrrolizidine alkaloids)和呋喃艾里莫芬烷型倍半萜(furanoeremophilane)^[2], 但有关于欧洲千里光的化学成分的研究目前仅见于对其吡咯双烷生物碱类的分离与鉴定^[3], 对其化学成分的系统研究国内外尚未见报道。国外研究表明, 欧洲千里光具有较好的抗菌活性^[4]。为补充和丰富该植物化学成分的研究内容, 为该植物的药用提供一定的理论基础, 较系统地对欧洲千里光进行了化学成分研究, 分离鉴定了 11 个化合物: 环阿尔廷-23Z-烯-3 β , 25-二醇(cycloart-23Z-ene-3 β , 25-diol, **1**)、1 β , 6 α -二羟基桉烷-4(15)-烯(1 β , 6 α -dihydroxyeudesm-4(15)-ene, **2**)、黑麦草内酯(loliolide, **3**)、1 β , 5 α -二当归酰氧基-桉烷(15)-烯(1 β , 5 α -diangeloyloxy-eudesm-(15)-ene, **4**)、1 β , 7 α -二羟基桉烷-4(15)-烯(1 β , 7 α -dihydroxyeudesm-4(15)-ene, **5**)、刺参酮(oplopanone, **6**)、1-羟基-4-氧代-2, 5-环己二烯-1-醋酸甲酯(jacaranone, **7**)、1'-羟基-2'-甲氧基-4'-环己烯-醋酸甲酯(1'-hydroxy-2'-methoxy-4'-oxocyclohexanacetate methyl, **8**)、4-[醋酸甲酯]-4-羟基-环己酮(4-carbomethoxymethyl-4-hydroxycyclohexanone, **9**)、1-羟基-2, 6-二甲氧基-4-环己烯-醋酸甲酯(1-hydroxy-2, 6-dimethoxy-4-oxocyclohexanacetate methyl, **10**)、2-(2, 2-二甲基-6-氧

7-二氢-1, 3-苯并二氧戊环-3(6-氢)-基)-醋酸甲酯(2-[2, 2-dimethyl-6-oxo-7-dihydro-1, 3-benzodioxol-3(6H)-yl] acetate methyl, **11**)。11 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

NMR 用 Bruker AM-500 超导核磁共振仪测定, TMS 为内标。熔点用 SWGX-4 显微熔点仪测定。质谱用 VG AutoSpec-500 质谱仪测定; 柱色谱材料为青岛海洋化工厂生产的 200~300、300~400 目硅胶; 薄层色谱材料为青岛海洋化工厂生产的硅胶 G、GF₂₅₄ 型硅胶; C₁₈ 反相硅胶(12 nm) 购自北京慧德易科技有限责任公司。

欧洲千里光采自吉林省通化市, 经山东大学威海分校海洋学院赵宏副教授鉴定为菊科千里光属植物欧洲千里光 *Senecio vulgaris* L. 的全草。

2 提取与分离

欧洲千里光全草(5 kg) 粉碎后用甲醇浸提 3 次, 7 d/次, 甲醇提取液减压浓缩后加水使成混悬液, 依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取。氯仿部分提取物(63 g) 经硅胶柱色谱(200~300 目), 正己烷-丙酮(10: 1) 洗脱, 每份收集 500 mL, TLC 检识合并, 得 S1~S3 3 个组分, 其中 S1(9.5 g) 组分经硅胶柱色谱, 正己烷-醋酸乙酯(15: 1) 洗脱, 每份收集 100 mL, 2~12 流分析出 2 个晶体, 得化合物 **1**(13 mg)。13~19 流分合并组分再经 C₁₈ 反向硅胶柱色谱, 甲醇-水(3: 1) 洗脱, 每份收集 8 mL, 合并 5~7 流分, 减压浓缩得化合物 **2**(9 mg)。S2(12.6 g) 组分经硅胶柱色谱, 正己烷-醋酸乙酯(10: 1) 洗脱, 每份收集 100 mL, 合并 5~8 流分, 再经 C₁₈ 反向硅胶柱色谱, 甲醇-水(1.5: 1) 洗脱, 每份收集 5 mL, 合并 3~7

流分,减压浓缩得化合物 **3** (7 mg),之后换甲醇水 (4:1) 洗脱,每份收集 9 mL,合并 9~10 流分,减压浓缩得化合物 **4** (5 mg),12~15 流分再经硅胶柱色谱,正己烷 醋酸乙酯 (6:1) 洗脱,合并 20~25 流分,析出晶体,反复重结晶得化合物 **5** (7 mg)。S3 (4.6 g) 组分经硅胶柱色谱 (300~400 目),正己烷 醋酸乙酯 (10:1) 洗脱,每份收集 60 mL,合并 6~13 流分,析出晶体,反复重结晶富集得化合物 **6** (15 mg),15~19 流分合并,经硅胶柱色谱 (300~400 目),正己烷 丙酮 (15:1) 洗脱,每份收集 10 mL,收集 13~15 流分,减压浓缩得化合物 **7** (8 mg);21~32 流分合并经 C₁₈ 反相硅胶柱色谱,甲醇水 (1:3) 反复洗脱,减压浓缩得化合物 **8** (11 mg)、**9** (6 mg);33~39 流分合并经 C₁₈ 反向硅胶柱色谱,甲醇水 (1:1→3:1→6:1) 梯度洗脱,减压浓缩得化合物 **10** (3 mg)、**11** (4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: C₃₀H₅₀O₂, 无色针晶,硫酸显色呈粉红色, mp 197~199 °C。ESI-MS m/z : 443.4 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.60 (2H, s, H-23, 24), 3.28 (1H, d, J =4 Hz, H-3), 1.32 (6H, s, H-26, 27), 0.97 (6H, s, H-18, 29), 0.89 (3H, s, H-28), 0.86 (3H, d, J =5.2 Hz, H-21), 0.81 (3H, s, H-30), 0.56 (1H, s, H-19), 0.33 (1H, s, H-19)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 139.3 (C-23), 125.6 (C-24), 78.8 (C-3), 69.7 (C-25), 52.0 (C-17), 48.8 (C-14), 48.0 (C-8), 47.1 (C-5), 45.3 (C-13), 40.5 (C-4), 39.0 (C-22), 36.4 (C-20), 35.6 (C-12), 32.8 (C-15), 32.0 (C-1), 30.9 (C-2), 30.4 (C-19), 30.0 (C-26), 29.9 (C-27), 28.1 (C-7), 26.4 (C-16), 26.1 (C-11), 26.0 (C-10), 25.4 (C-30), 21.1 (C-6), 20.0 (C-9), 19.3 (C-28), 18.3 (C-21), 18.1 (C-18), 14.0 (C-29)。以上数据与文献对照^[5] 基本一致,确定化合物 **1** 为 cycloart-23Z-ene-3β,25-diol。

化合物 **2**: C₁₅H₂₆O₂, 无色晶体,硫酸显色呈红色, mp 124~125 °C; ESI-MS m/z : 239.4 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.02 (1H, s, H-15), 4.75 (1H, s, H-15), 3.72 (1H, t, J =9.6 Hz, H-6β), 3.42 (1H, dd, J =4.0, 6.5 Hz, H-1α), 2.33 (1H, ddd, J =2.0, 5.0, 13.0 Hz, H-3α), 2.07 (1H, ddd, J =5.0, 13.0, 13.0 Hz, H-3β), 1.91 (1H, s, H-8), 1.85 (1H, ddd, J =2.0, 4.0, 12.0 Hz, H-2α), 1.75 (1H, br d, J =9.6 Hz), 1.53 (1H, m, H-2β), 1.53 (1H, m, H-8), 1.43 (1H,

br s, 1-OH), 1.27 (1H, m, H-7α), 1.19 (1H, m, H-9), 1.17 (1H, m, H-9), 0.95 (3H, d, J =6.5 Hz, H-13), 0.87 (3H, d, J =6.5 Hz, H-12), 0.71 (3H, s, H-14)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 146.19 (C-4), 107.77 (C-15), 78.95 (C-1), 66.96 (C-6), 55.81 (C-5), 49.26 (C-7), 41.65 (C-10), 36.23 (C-9), 35.05 (C-3), 31.85 (C-2), 25.93 (C-11), 21.07 (C-13), 18.08 (C-8), 16.13 (C-12), 11.56 (C-14)。以上数据与文献对照^[6] 基本一致,确认化合物 **2** 为 1β,6α-dihydroxyeudesm-4(15)-ene。

化合物 **3**: C₁₁H₁₆O₃, 无色晶体,紫外灯 254 nm 下显暗红色荧光,硫酸显色呈淡黄色, mp 154~156 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.63 (1H, s, H-7), 4.26 (1H, m, H-3), 2.41 (1H, dt, J =14.0, 2.5 Hz, H-4α), 1.91 (1H, dt, J =14.5, 2.5 Hz, H-2α), 1.72 (3H, m, 5-CH₃), 1.40 (1H, dd, J =13.0, 5.0 Hz, H-2β), 1.70 (1H, m, H-4β), 1.20 (各 3H, s, 1-CH₃)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 182.4 (C-8), 171.9 (C-6), 112.9 (C-7), 86.7 (C-5), 66.8 (C-3), 47.3 (C-2), 45.6 (C-4), 35.9 (C-1), 30.7 (5-CH₃), 26.4, 27.0 (both q, 1-CH₃)。以上数据与文献对照^[7] 基本一致,确认化合物 **3** 为 loliolide。

化合物 **4**: C₁₅H₂₆O₂, 无色油状物,硫酸显色呈紫红色; ESI-MS m/z : 239.1998 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.68 (1H, br s, H-15), 4.78 (1H, br s, H-15), 3.82 (1H, dd, J =10.5, 5.0 Hz, H-1), 2.63 (1H, ddd, J =12.0, 6.0, 5.5 Hz, H-3α), 2.08 (1H, ddd, J =13.5, 5.0, 2.0 Hz, H-3β), 1.76 (1H, m, H-2α), 1.64 (1H, m, H-9), 1.56 (1H, m, H-7), 1.54 (1H, m, H-2β), 1.51 (1H, m, H-6α), 1.49 (1H, m, H-6β), 1.47 (1H, m, H-11), 1.44 (1H, m, H-8), 1.19 (1H, m, H-9b), 0.85 (3H, d, J =3.5 Hz, H-13), 0.82 (3H, d, J =3.5 Hz, H-12), 0.69 (3H, s, H-4)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 149.6 (C-4), 107.6 (C-15), 72.1 (C-1), 75.2 (C-5), 41.2 (C-10), 37.3 (C-11), 33.3 (C-6), 31.8 (C-7), 29.6 (C-2), 28.9 (C-3), 28.8 (C-9), 22.7 (C-8), 19.0 (C-13), 18.7 (C-12), 11.7 (C-14)。以上数据与文献对照^[8] 基本一致,确认化合物 **4** 为 1β,5α-dangeloyloxyeudesm-15)-ene。

化合物 **5**: C₁₅H₂₆O₂, 无色针晶,硫酸显色呈粉红色, mp 124~125 °C; ESI-MS m/z : 239.1069 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.76 (1H, s, H-15b), 4.48 (1H, s, H-15a), 3.51 (1H, t,

$J = 5.0$ Hz, H-1), 2.31(1H, s, H-3 α), 2.18(1H, m, H-5), 2.14(1H, m, H-3 β), 1.82(1H, m, H-2 α), 1.74(1H, m, H-9 β), 1.63(1H, sept, $J = 6.8$ Hz, H-11), 1.59(1H, m, H-2 β), 1.55(2H, m, H-6 β , 7), 1.52(2H, m, H-8 α , 8 β), 1.48(1H, m, H-9 α), 1.47(1H, m, H-6 α), 0.95(2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-12, 13), 0.65(1H, s, H-14)。¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) δ : 149.1(C-4), 106.7(C-15), 79.1(C-1), 73.6(C-7), 41.9(C-5), 40.2(C-10), 39.2(C-11), 34.4(C-3), 32.2(C-9), 32.0(C-6), 31.6(C-2), 29.2(C-8), 17.0(C-12), 17.0(C-13), 9.3(C-14)。以上数据与文献对照^[9]基本一致, 确认化合物 5 为 1 β , 7 α dihydroxyeudesm-4(15)-ene。

化合物 6: C₁₅H₂₄O₂, 无色晶体, 紫外灯 254 nm 下显暗红色荧光, 硫酸显色呈紫红色, mp 93~95 °C。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 2.65(1H, m, H-3), 2.19(3H, s, H-15), 1.20(3H, s, H-13), 0.89(3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-11), 0.69(3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-12)。¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 210.5(C-14), 72.0(C-8), 56.0(C-3), 54.7(C-9), 48.4(C-5), 45.7(C-4), 41.1(C-7), 28.5(C-10), 27.6(C-1), 24.3(C-2), 22.0(C-6), 20.9(C-11), 19.3(C-13), 19.3(C-15), 14.6(C-12)。以上数据与文献对照^[10]基本一致, 确认化合物 6 为 oplopanone。

化合物 7: C₉H₁₀O₄, 无色晶体, 紫外灯 254 nm 下显暗红色荧光, 硫酸显色呈橘黄色, mp 79~80 °C; ESI-MS m/z : 183 155 2 [M + H]⁺。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 7.07(2H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3, 5), 6.08(2H, d, $J = 10.0$ Hz, H-2, 6), 3.63(3H, s, 8-OMe), 2.89(br s, 4-OH), 2.77(2H, s, H-7)。¹³C-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 184.7(C-1), 169.2(C-8), 150.5(C-3, 5), 127.2(C-2, 6), 67.0(C-4), 51.0(8-OMe), 44.7(C-7)。以上数据与文献对照^[11]基本一致, 确认化合物 7 为 jacaranone。

化合物 8: C₁₀H₁₄O₅, 无色油状物, 紫外灯 254 nm 下显暗红色荧光, 硫酸显色呈橙红色。¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ : 6.79(1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-6), 5.98(1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-5), 4.56(br s, 1-OH), 3.76(3H, s, 8-OMe), 3.74(1H, dd, $J = 4.0, 9.5$ Hz, H-2), 3.45(3H, s, 2-OMe), 2.93(1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7 β), 2.91(1H, dd, $J = 4.0, 17.0$ Hz, H-3 β), 2.60(1H, d, $J = 16.5$ Hz, H-7 α), 2.43(1H, dd, $J = 9.5, 10.0$ Hz, H-3 α)。

¹³C-NMR(150 MHz, CDCl₃) δ : 196.8(C-4), 172.9(C-8), 150.7(C-6), 128.9(C-5), 81.8(C-2), 72.3(C-1), 58.2(2-OMe), 52.1(8-OMe), 39.4(C-7), 38.1(C-3)。以上数据与文献对照^[12]基本一致, 确认化合物 8 为 1'-hydroxy-2'-methoxy-4'-oxocyclohexanacetate methyl。

化合物 9: C₉H₁₄O₄, 无色油状物, 紫外灯 254 nm 下显暗红色荧光, 硫酸显色呈浅橘黄色。¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ : 3.84(br s, 4-OH), 3.75(3H, s, 8-OMe), 2.80(2H, ddd, $J = 6.0, 14.0, 14.0$ Hz, H-2 α , 6 α), 2.57(2H, s, H-7), 2.24(2H, dt, $J = 2.5, 15.0$ Hz, H-2 ϵ , 6 ϵ), 2.11(2H, dddd, $J = 3.0, 6.0, 14.0$ Hz, H-3 ϵ , 5 ϵ), 1.77(2H, ddd, $J = 5.0, 13.5, 14.0$ Hz, H-3 α , 5 α)。以上数据与文献对照^[13]基本一致, 确认化合物 9 为 4-carbomethoxy methyl 4-hydroxycyclohexanone。

化合物 10: C₁₁H₁₆O₆, 无色油状物, 硫酸显色呈橘红色。¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ : 3.68(3H, s, 8-OMe), 3.59(1H, dd, $J = 3.5, 4.0$ Hz, H-6), 3.47(1H, dd, $J = 6.0, 10.0$ Hz, H-2), 3.29(3H, s, 2-OMe), 3.23(3H, s, 6-OMe), 2.86(1H, d, $J = 14.5$ Hz, H-7 α), 2.83(1H, dd, $J = 4.0, 14.5$ Hz, H-5 β), 2.66(1H, ddd, $J = 1.5, 6.0, 12.5$ Hz, H-3 α), 2.63(1H, dd, $J = 10.0, 12.5$ Hz, H-3 β), 2.62(1H, d, $J = 14.5$ Hz, H-7 β), 2.52(1H, ddd, $J = 1.5, 3.5, 14.5$ Hz, H-5 α)。¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) δ : 207.1(C-4), 173.2(C-8), 81.3(C-2), 79.3(C-6), 73.5(C-1), 57.3(2-OMe), 56.9(6-OMe), 51.8(8-OMe), 41.9(C-7), 39.7(C-3), 38.1(C-5)。以上数据与文献对照^[11]基本一致, 确认化合物 10 为 1-hydroxy-2, 6-dimethoxy-4-oxocyclohexanacetate methyl。

化合物 11: C₁₂H₁₆O₅, 无色油状物, 紫外灯 254 nm 下显暗红色荧光, 硫酸显色呈橙黄色。¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ : 6.59(1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-5), 6.00(1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-6), 4.67(1H, dd, $J = 2.5, 5.5$ Hz, H-3), 3.71(3H, s, 8-OMe), 2.89(1H, dd, $J = 5.5, 17.5$ Hz, H-2 β), 2.80(2H, s, H-7), 2.78(1H, dd, $J = 2.5, 17.5$ Hz, H-2 α), 1.37(3H, s, H-10), 1.36(3H, s, H-11)。¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) δ : 195.1(C-1), 169.1(C-8), 127.8(C-5), 147.5(C-6), 109.1(C-9), 77.1(C-3), 76.1(C-4), 52.0(8-OMe), 41.1(C-7), 38.0(C-2), 27.3(C-10), 26.7(C-11)。以上数据与文献

对照^[14]基本一致, 确认化合物 **11** 为 2-(2, 2-dimethyl-6-oxo-7-dihydro-1, 3-benzodioxo-3-(6H)-yl)acetate methyl。

4 讨论

本实验从欧洲千里光中分离鉴定的 11 个化合物均是首次从该植物中分离得到, 其中有 4 个倍半萜类化合物, 1 个三萜类化合物, 5 个环己酮类化合物, 1 个内酯类化合物。从化合物的类型看, 与报道的该属其他植物的化合物类型相似。

参考文献:

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物科属检索表 [M]. 北京: 科学出版社, 1985: 445
- [2] Bohlmann F, Zdero C, Jakupovic J, *et al.* Further pyrrolizidine alkaloids and furoeremophilanes from *Senecio* species [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(5): 1151-1159
- [3] 刘树生. 欧洲千里光中的吡咯双烷生物碱类的双烷生物碱类的分离与鉴别(译文) [J]. 牡丹江医学院报, 1993, 14(2): 145
- [4] Loizzol M R, Statti G A, Tundis R, *et al.* Antibacterial and antifungal activity of *Senecio inaequidens* DC. and *Senecio vulgaris* L. [J]. *Phytother Res*, 2004, 18(9): 777
- [5] Marina D G. Cycloartane triterpenes from *Juncus effusus*

- [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(4): 1017
- [6] Ohmoto T, Ikeda K, Nomura S, *et al.* Studies on the sesquiterpenes from *Ambrosia elatior* Linne [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35: 2272
- [7] Leander J. Valdes III. Lolilide from *Salvia divinorum* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(1): 171
- [8] Jian C L, Qi X Z, Xiu P Y, *et al.* Sesquiterpenes from *Ligularia hodgsonii* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2002, 49: 129
- [9] Sun Z H, Chen B, Zhang S, *et al.* Four new eudesmanes from *Caragana intermedia* and their biological activities [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67: 1975-1979
- [10] Stephen J W, Faulkner D J. Metabolites of the red alga *Laurencia subopposita* [J]. *J Org Chem*, 1977, 42(21): 3343
- [11] Torres P T, Grande C, Anaya J, *et al.* Secondary metabolites from *Senecio minutus* and *Senecio boissieri*: A new jacaranone derivative [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71: 9
- [12] Tori M, Fukuyama H, Nakashima K, *et al.* Degraded terpenoids and aromatic compounds from *Ternstroemia gymnanthera* [J]. *Lett Orga Chem*, 2005, 2: 262
- [13] Bohlmann F, Zdero C, King R M, *et al.* The first acetylenic monoterpene and other constituents from *Senecio clevelandii* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20: 2425
- [14] Akbar E, Nawaz H R, Malik A, *et al.* Dihydroquinol and quinol derivatives from *Ajuga parviflora* [J]. *Fuer Naturforschung*, 2001, 56b: 842

黄花败酱化学成分研究

夏明文^{1,2}, 谭菁菁³, 杨琳³, 尚振萍³, 赵庆春¹, 史国兵^{1,2*}

(1 沈阳军区总医院 药剂科, 辽宁 沈阳 110016; 2 辽宁医学院, 辽宁 锦州 121001;

3 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:目的 对黄花败酱 *Patrinia scabiosaefolia* 中的化学成分进行研究。方法 采用硅胶柱色谱和 ODS 柱色谱进行分离, Sephadex LH-20 及制备液相进行纯化, 根据理化性质和光谱学数据进行结构鉴定。结果 分离鉴定了 10 个化合物: 2 α -羟基乌苏酸(1)、2 α , 3 β -2,3-三羟基olean-12-ene-28-oic acid(2)、2 α , 3 β , 19 α , 23-tetrahydroxy-olean-12-ene-28-oic acid(3)、齐墩果酸 3-O α -L-吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷(4)、齐墩果酸 3-O β -D-吡喃葡萄糖(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷(5)、3-O β -D-吡喃葡萄糖(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖齐墩果酸 28-O β -D-吡喃葡萄糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷(6)、咖啡酸(7)、3,4-二羟基苯甲酸(8)、东莨菪内酯(9)、 β -谷甾醇(10)。结论 化合物 2,3,7 为首次从败酱属植物中分离得到。

关键词: 黄花败酱; 败酱属; 三萜

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)10-1612-04

Studies on chemical constituents in *Patrinia scabiosaefolia*

XIA Ming-wen^{1,2}, TAN Jing-jing³, YANG Ling³, SHANG Zhe-ping³,
ZHAO Qing-chun¹, SHI Guo-bing^{1,2}

(1 Department of Pharmacy, General Hospital of Shenyang Military Region, Shenyang 110016, China;

2 Liaoning Medical University, Jinzhou 121001, China; 3 Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

①收稿日期: 2010-03-26

作者简介: 夏明文(1979-), 男, 江西省九江市人, 辽宁医学院 2007 级硕士研究生, 主要从事中药质量控制和天然药物化学研究。

E-mail: xiamingwen@126.com

* 通讯作者 史国兵 Tel: (024)28856262 E-mail: sysgb@126.com