

化合物 6: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 179.0 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.53 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7), 7.03 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, $J=8.4, 1.8$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 6.22 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-8)。 ^{13}C -NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 171.3 (C-9), 149.6 (C-4), 147.2 (C-3), 147.0 (C-7), 128.1 (C-1), 123.0 (C-6), 116.7 (C-5), 115.9 (C-8), 115.3 (C-2)。以上数据与文献报道的数据一致^[9], 故鉴定化合物 6 为咖啡酸 (caffeic acid)。

化合物 7: 无色油状物, 1H -NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 5.93 (1H, s, H-4), 6.99 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7), 6.43 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-8), 2.60 (1H, d, $J=17.4$ Hz, H-2a), 2.27 (1H, d, $J=17.4$ Hz, H-2b), 2.30 (3H, s, H-10), 1.89 (3H, d, $J=1.2$ Hz, H-11), 1.06 (3H, s, H-12), 1.02 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 42.8 (C-1), 50.7 (C-2), 200.8 (C-3), 128.2 (C-4), 164.8 (C-5), 80.1 (C-6), 148.5 (C-7), 131.9 (C-8), 200.4 (C-9), 27.8 (C-10), 19.3 (C-11), 23.7 (C-12), 24.9 (C-13)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[10-11], 故鉴定化合物 7 为去氢吐叶醇 (+)-dehydromifolol。

化合物 8: 白色针晶 ($CHCl_3$), 1H -NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 5.88 (1H, s, H-4), 5.80 (1H, m, H-7), 5.79 (1H, m, H-8), 4.32 (1H, m, H-9), 2.48 (1H, d, $J=16.8$ Hz, H-2a), 2.16 (1H, d, $J=16.8$ Hz, H-2b), 1.92 (3H, s, H-11), 1.24 (3H, s, H-10), 1.04 (3H, s, H-12), 1.02 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 42.6 (C-1), 51.0 (C-2), 201.4 (C-3), 127.3 (C-4), 167.6 (C-5), 80.2 (C-6), 130.2 (C-7), 137.1 (C-8), 68.8 (C-9), 24.0

(C-10), 19.7 (C-11), 23.7 (C-12), 24.7 (C-13)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[11-12], 故鉴定化合物 8 为吐叶醇 (vomifolol)。

化合物 9: 淡黄色针晶 (DMSO), ESI-MS m/z : 111 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 10.99 (1H, br s, NH-3), 10.79 (1H, br s, NH-1), 7.38 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-6), 5.44 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-5)。 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 164.3 (C-4), 151.5 (C-2), 142.2 (C-6), 100.2 (C-5)。以上波谱数据与文献报道的尿嘧啶的数据^[13]相符, 鉴定化合物 9 为尿嘧啶 (uracil)。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1982
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2010
- [3] 李泽友, 陈峰, 任守忠, 等. 三白草的化学成分和药理作用研究进展 [J]. 中国药房, 2007, 18(6): 473-474
- [4] 周先礼, 秦长红, 梅莹, 等. 鬐花杜鹃叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 206-208
- [5] 张秀云, 李伯刚, 周敏, 等. 短序醉鱼草的化学成分研究 [J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(3): 338-341
- [6] 赵超, 陈华国, 龚小见, 等. 杠板归的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2010, 41(3): 356-367
- [7] Jae B P. Isolation and characterization of *N*-feruloyltyramine as the P-selectin expression suppressor from garlic (*Allium sativum*) [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(19): 8868-8872
- [8] 李元圆, 杨莉, 王长虹, 等. 草豆蔻化学成分及体外抗肿瘤作用研究 [J]. 上海中医药大学学报, 2010, 24(1): 72-75
- [9] 邱蕴绮, 漆淑华, 张偲, 等. 阔苞菊的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 24-27
- [10] Kai H, Baba M, Okuyama T. Two new megastigmanes from the leaves of *Cucumis sativus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(1): 133-136
- [11] 杨念云, 段金殿, 李萍, 等. 连钱草的化学成分研究 [J]. 药学学报, 2006, 41(5): 431-434
- [12] Jong T T, Jean M Y. Constituents of *Houttuynia cordata* and the crystal structure of vomifolol [J]. *J Chin Chem Soc*, 1993, 40(4): 399-402
- [13] 包塔娜, 彭树林, 周正质, 等. 苦荞粉中的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(1): 24-26

白头翁化学成分研究

秀娟, 陈重, 李夏, 李笑然, 许琼明*, 杨世林

(苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123)

摘要:目的 研究毛茛科白头翁属植物白头翁 *Pulsatilla chinensis* 根的化学成分。方法 采用硅胶和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、高效液相制备色谱对白头翁化学成分进行分离, 通过其理化性质、波谱技术鉴定单体化合物结构。结果 从白头翁根中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 4,7-二甲氧基-5-甲基香豆素 (1)、齐墩果酸 (2)、二十四烷酸 (3)、二十三烷酸 (4)、白桦酸 (5)、桦木酮酸 (6)、乌苏酸 (7)、常春藤酮酸 (8)、 β -谷甾醇 (9)、 β -胡萝卜苷 (10)。

收稿日期: 2010-02-19

基金项目: 苏州大学青年基金项目 (2008); 苏州大学生创新实验计划项目资助 (57315509)

作者简介: 丁秀娟, 女, 江苏泰州人, 在读硕士研究生。

* 通讯作者 许琼明 Tel: (0512) 65882080 E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn

结论 化合物 3~ 7 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 2 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 白头翁; 齐墩果酸; 白桦酸

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)12-1952-03

白头翁为毛茛科白头翁属植物白头翁 *Pulsatilla chinensis* (Bunge) Regel 的干燥根。又名野丈人、白头草、胡王使者, 始载于《神农本草经》, 为常用中药。具有清热解毒、凉血止痢、燥热杀虫的功效。临床上常用于治疗热毒血痢、细菌性痢疾、阿米巴痢疾、妇科阴道炎等^[1]。本课题组从白头翁 70% 乙醇提取物中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 4, 7-二甲氧基-5-甲基香豆素(1)、齐墩果酸(2)、二十四烷酸(3)、二十三烷酸(4)、白桦酸(5)、桦木酮酸(6)、乌苏酸(7)、常春藤酮酸(8)、 β -谷甾醇(9)、 β -胡萝卜素(10)。其中化合物 3~ 7 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 2 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

旋转蒸发仪(东京理化器械独资工厂); 半制备高效液相色谱仪(LC-20AT, SPD-20A, 日本岛津公司); C_{18} 半制备色谱柱(250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m, 美国 Kromsil 公司); 中压液相色谱仪(Buchi 公司); Sephadex LH-20 凝胶(美国 GE 公司); XT5 显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂); Autopol IV 型旋光仪(美国鲁道夫公司); UNITY INOVA 500 核磁共振仪(美国瓦里安公司, TMS 内标); TOF-MS(英国 Micromass 公司); 化学试剂(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氘代试剂(德国 Merck 公司); 薄层色谱硅胶板(HSGF²⁵⁴, 烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂出品); 各种柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。白头翁根药材于 2007 年 9 月采自黑龙江省小兴安岭林区, 经苏州大学药学院生药教研室刘春宇教授鉴定为毛茛科白头翁属植物白头翁 *Pulsatilla chinensis* (Bunge) Regel 的干燥根。

2 提取与分离

干燥的白头翁根 20 kg, 经 12 倍量 70% 乙醇冷浸过夜后, 加热回流 1.5 h, 滤过; 药渣经 10 倍量 70% 乙醇提取 1.0 h; 合并两次提取液, 200 目筛滤过, 所得滤液经减压浓缩, 回收乙醇得浸膏 9.12 kg。将浸膏用水分散, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇多次萃取, 各部分萃取液经减压浓缩, 得石油醚提取物 48.5 g, 氯仿提取物 221.9 g, 醋酸乙酯提取物 68.1 g, 正丁醇提取物 1 229.6 g。石油醚及氯仿提取物分别反复经硅胶柱色谱, 用石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 并结合 Sephadex LH-20 柱色谱,

以氯仿-甲醇(1:1)洗脱, 半制备高效液相色谱, 从石油醚提取物中分离得到化合物 1~ 3, 从氯仿提取物中分离得到化合物 4~ 10。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色针晶(甲醇), mp 193~ 195 $^{\circ}$ C。EFMS m/z : 220[M]⁺, 192, 177, 149, 138, 91, 79; ¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD) δ : 2.61(3H, s, 5-CH₃), 3.84(3H, s, 7-OCH₃), 3.98(3H, s, 3-OCH₃), 5.61(1H, s, H-3), 6.70(1H, m, H-6), 6.72(1H, d, J = 2.2 Hz, H-8); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ : 166.3(C-4), 164.3(C-2), 162.3(C-7), 158.5(C-9), 140.5(C-5), 117.2(C-6), 109.8(C-10), 100.0(C-8), 88.2(C-13), 57.2(4-OCH₃), 56.5(7-OCH₃), 23.8(5-CH₃)。以上数据与文献报道的 4, 7-二甲氧基-5-甲基香豆素基本一致^[2]。

化合物 2: 白色簇晶(氯仿), mp 308~ 310 $^{\circ}$ C, Lieberman-Burchard 反应阳性。EFMS m/z : 456[M]⁺, 438, 410, 392, 248, 233, 207, 203, 189, 175; ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ : 0.76(3H, s, H-23), 0.78(3H, s, H-24), 0.90(3H, s, H-25), 0.92(3H, s, H-26), 0.93(3H, s, H-29), 0.99(3H, s, H-30), 1.14(3H, s, H-27), 5.28(1H, t, J = 2.3 Hz, H-12), 3.22(1H, dd, J = 11.0, 4.3 Hz, H-3 α), 2.84(1H, dd, J = 15.0, 5.0 Hz, H-18); ¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道的齐墩果酸基本一致^[3]。

化合物 3: 白色胶状物(氯仿), mp 67~ 68 $^{\circ}$ C。EFMS m/z : 368[M]⁺, 353, 339, 325, 297, 269, 241, 227, 185, 157, 127, 111, 97, 83, 71, 60, 57, 43; ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ : 2.34(2H, t, J = 7.51 Hz, H-2), 1.63(2H, m, H-3), 1.26(40H, m, H-4~ 23), 0.89(3H, t, J = 6.6 Hz, H-24)。以上数据与文献报道的二十四烷酸基本一致^[4]。

化合物 4: 白色胶状物(氯仿), mp 67~ 68 $^{\circ}$ C。EFMS m/z : 354[M]⁺, 340, 325, 311, 297, 185, 171, 129, 98, 97, 73, 60; ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ : 2.35(2H, t, J = 5.0 Hz, H-2), 1.63(2H, m, H-3), 1.25~ 1.30(38H, m, H-4~ 22), 0.88(3H, t, J = 5.0 Hz, H-23)。以上数据与文献报道的二十三烷酸基本一致^[5]。

化合物 5: 白色粉末(醋酸乙酯), mp 286~

288 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性。EIMS m/z : 456 [M]⁺, 438, 248, 220, 207, 189, 175; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) & 1.71 (3H, s, H-30), 0.97 (3H, s, H-27), 0.96 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-23), 0.82 (3H, s, H-25), 0.75 (3H, s, H-24), 3.19 (1H, dd, J = 11.3, 4.8 Hz, H-3), 2.99 (1H, m, H-19), 4.61 (1H, d, H-29 α), 4.74 (1H, d, H-29 β); ¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道的白桦酸基本一致^[6]。

化合物 6: 白色粉末 (醋酸乙酯), mp 246~248 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性。EIMS m/z : 454 [M]⁺, 439, 408, 248, 205, 189, 175, 147, 93, 81; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.69 (3H, s, H-30), 1.07 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-25), 0.98 (3H, s, H-24), 0.89 (3H, s, H-23), 2.99 (1H, m, H-19), 4.61 (1H, d, H-29 α), 4.74 (1H, d, H-29 β); ¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道的桦木酮酸基本一致^[7]。

化合物 7: 白色粉末 (醋酸乙酯), mp 264~266 °C; Liebermann-Burchard 反应阳性。EIMS m/z : 456 [M]⁺, 438, 411, 300, 248, 208, 207, 203, 189, 133; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.26 (1H, m, H-12), 3.23 (1H, dd, J = 11.0, 6.0 Hz, H-3 α), 2.20 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-18 α), 1.25 (3H, s, H-27), 1.08 (3H, s, H-23), 0.98 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, d, J = 5.0 Hz, H-30), 0.88 (3H, d, J = 5.0 Hz, H-29), 0.80 (3H, s, H-24), 0.78 (3H, s, H-26); ¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道的乌苏酸基本一致^[8]。

化合物 8: 白色无定形粉末 (醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应阳性。FAB-MS m/z : 471 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) & 1.19 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-27), 0.94 (3H, s, H-26), 0.91 (3H, s, H-25), 0.91 (3H, s, H-24), 0.89 (3H, s, H-23), 2.89 (1H, dd, J = 17.9, 4.0 Hz, H-18), 5.27 (1H, t, J = 3.45 Hz, H-12), 3.60 (1H, d, J = 10.7 Hz) 和 3.34 (1H, d, J = 10.7 Hz) 为 23 位上的两个 H (H-23)。 ¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道的常春藤酮酸基本一致^[9]。

化合物 9: 无色针晶 (氯仿), mp 145~147 °C; Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阴性。与 β -谷甾醇对照品共薄层显示相同斑点, 混合熔点不下降, 10% 硫酸-乙醇显色, R_f 值和显色行为与对照品一致。故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

表 1 化合物 2 和 5~8 的 ¹³C-NMR 数据 (125 MHz, CDCl₃)Table 1 ¹³C-NMR Spectral data of compounds 2 and 5-8 (125 MHz, CDCl₃)

位置	2	5	6	7	8
1	38.43	38.34	39.65	38.76	36.88
2	27.71	27.34	34.16	27.23	39.02
3	79.05	79.01	218.08	79.06	220.11
4	38.77	38.71	47.35	38.61	53.80
5	55.24	55.34	55.01	55.21	47.57
6	18.32	18.27	19.67	18.30	20.87
7	32.65	34.32	33.67	32.97	33.44
8	39.30	40.69	40.69	38.83	40.83
9	47.65	50.53	49.92	47.54	48.79
10	37.01	37.19	36.95	37.00	37.79
11	22.97	20.85	21.42	17.00	24.93
12	122.67	25.50	25.54	125.87	123.86
13	143.60	38.84	38.48	137.93	145.60
14	41.64	42.43	42.53	42.01	43.20
15	27.21	30.56	30.54	28.14	29.17
16	23.42	32.17	32.10	24.19	24.26
17	46.52	56.23	56.24	47.90	48.59
18	41.06	46.89	49.23	52.71	43.47
19	45.90	49.25	46.86	39.48	48.04
20	30.68	150.49	150.31	39.06	31.92
21	33.82	29.68	29.70	30.62	33.86
22	32.45	37.03	37.01	36.70	33.44
23	28.11	27.95	26.66	28.01	68.32
24	15.55	15.31	21.04	15.49	18.28
25	16.33	16.00	15.97	15.61	15.91
26	17.13	16.09	15.85	17.10	17.96
27	25.93	14.66	14.64	23.30	23.61
28	182.45	179.46	179.15	182.40	182.40
29	33.07	109.61	109.79	23.57	34.12
30	23.58	19.34	19.39	21.19	24.32

化合物 10: 白色粉末 (甲醇), mp 287~289 °C; Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阴性。与 β -胡萝卜素对照品共薄层显示相同斑点, 混合熔点不下降, 10% 硫酸-乙醇显色, R_f 值和显色行为与对照品一致。故鉴定该化合物为 β -胡萝卜素。

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] Wang M L, Wang S X, Sun Q S, *et al.* Chemical constituents of *Imperata Cylindrical Rhizomes* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 1996, 5(1): 53-54.
- [3] 周媛媛, 王 栋, 朱 峰. 抗肿瘤中药青龙衣化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 11-14.
- [4] 李云志, 黄 静, 郭弘川, 等. 红芪化学成分和抗肿瘤活性研究 [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1195-1198.
- [5] 王明权, 彭 昕, 甘祺峰, 等. 心叶淫羊藿的化学成分研究 [J]. 现代中药研究与实践, 2005, 19(2): 39-42.
- [6] Siddiqui S, Hafeez F, Begum S, *et al.* Oleanderol, a new pentacyclic triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(2): 229-233.
- [7] 谈满良, 汪 治, 周立刚, 等. 蓝桉果实中的五环三萜化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(2): 232-234.
- [8] 李 全, 许琼明, 郝丽莉, 等. 紫丁香叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(3): 369-371.
- [9] 关树光, 於文博, 赵宏峰, 等. 白头翁化学成分的研究 II [J]. 长春中医药大学学报, 2006, 22(3): 45-46.