

金挖耳化学成分的研究

王秀茹, 沈彤

兰州交通大学化学与生物工程学院, 甘肃 兰州 730070

摘要: 目的 研究菊科天名精属植物金挖耳 *Carpesium divaricatum* 全草的化学成分。方法 采用硅胶和反相硅胶等色谱技术对金挖耳全草中的化学成分进行分离, 通过理化常数及光谱数据鉴定化合物结构。结果 从金挖耳全草中分离并鉴定了9个化合物, 分别为天名精内酯酮(1)、天名精内酯醇(2)、11 α H-桉烷-4(15)-烯-12, 8 β -内酯(3)、特勒内酯(4)、1-酮-桉烷-11(13)-烯-12, 8 α -内酯(5)、5 α -羟基-4-表旋覆花内酯(6)、5, 6 α -环氧桉烷-12, 8 β -内酯(7)、 β -谷甾醇(8)、 β -胡萝卜苷(9)。结论 化合物5~7为首次从该属植物中分离得到, 化合物1~7为首次从该植物中分离得到。

关键词: 金挖耳; 天名精内酯酮; 天名精内酯醇; 倍半萜内酯; 特勒内酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2012)04-0661-03

Chemical constituents in *Carpesium divaricatum*

WANG Xiu-ru, SHEN Tong

College of Chemistry and Bioengineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

Key words: *Carpesium divaricatum* Sieb. et Zucc.; carabrone; carabrol; sesquiterpenoids; 5 α -hydroxy-eudesman-4(15), 11(13)-dien-12, 8 β -olide

金挖耳 *Carpesium divaricatum* Sieb. et Zucc. 为菊科天名精属植物, 生长于山野草丛中, 主要分布于四川、贵州、湖南、福建以及东北等地。其根及茎基部均可供药用。其味辛苦涩, 性凉无毒常用作清热解毒剂, 治疗感冒、头风、泄泻、咽喉肿痛、赤眼、痈肿疮毒、痔核出血等症^[1]。本实验从金挖耳全草的甲醇提取物中分得9个化合物, 分别鉴定为天名精内酯酮(carabrone, 1)、天名精内酯醇(carabrol, 2)、11 α H-桉烷-4(15)-烯-12, 8 β -内酯[11 α H-eudesman-4(15)-en-12, 8 β -olide, 3]、特勒内酯[5 α -hydroxy-eudesman-4(15), 11(13)-dien-12, 8 β -olide, 4]、1-酮-桉烷-11(13)-烯-12, 8 α -内酯[1-oxoeudesman-11(13)-eno-12, 8 α -lactone, 5]、5 α -羟基-4-表旋覆花内酯(5 β -hydroxy-10 α , 14H-4-epi-inuviscolide, 6)、5, 6 α -环氧桉烷-12, 8 β -内酯(5, 6-epoxyeudesman-12, 8 β -olide, 7)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 8)、 β -胡萝卜苷(β -daucosterol, 9)。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 500 核磁共振仪(美国 Bruker 公司, TMS 为内标); HP-5988A 质谱仪(安捷伦

科技有限公司); 薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂); 200~300 和 300~400 目柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂); RP-18 F254 薄层预制板和 RP-18 柱色谱硅胶(Merck 公司); 所用试剂均为分析纯。

金挖耳全草于2009年10月购于黑龙江省, 经山东大学威海分校海洋学院赵宏副教授鉴定为天名精属植物金挖耳 *Carpesium divaricatum* Sieb. et Zucc. 的全草。标本存放于山东大学威海分校海洋学院植物实验室。

2 提取与分离

金挖耳药材 10 kg, 阴干粉碎后, 室温下用 95% 甲醇浸泡提取 3 次, 每次 7 d, 减压浓缩得粗浸膏(2 480 g)。将浸膏用水分散, 分别用石油醚、氯仿多次萃取, 各部分萃取液经减压浓缩, 得石油醚萃取物 180.6 g、氯仿萃取物 965 g。经薄层板检测主要成分在氯仿部位。该部分提取物经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(1:0、20:1、10:1、5:1、2:1、0:1)梯度洗脱, 经薄层检测得到 4 个部分 Fr. 1~4。其中 Fr. 2(石油醚-丙酮 10:1)静置后有晶体析出, 重结晶得到化合物 1(20 mg)。Fr. 1(石油醚-丙酮

收稿日期: 2011-09-16

基金项目: 甘肃省科技重大专项基金(1002NKDA025)

作者简介 王秀茹(1985—)女, 硕士研究生, 主要从事天然产物活性成分研究。E-mail: 18763169581@139.com

20:1) 部分经多次硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱得到化合物 **2** (96 mg)、**7** (140 mg)。Fr. 2 (石油醚-丙酮 10:1) 部分经多次硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 并结合 RP-18 反相柱色谱以 20%~40%梯度的甲醇-水溶液洗脱, 从该部位分离得到化合物 **3** (85 mg)、**4** (35 mg)、**5** (27 mg)。Fr. 3 (石油醚-丙酮 5:1) 经多次硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱得到化合物 **6** (4 mg) 和 **8** (36 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针状结晶 (氯仿), mp 90~92 °C。EI-MS m/z : 248 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.23 (1H, d, $J = 2.9$ Hz, H-13), 5.56 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-13'), 4.78 (1H, ddd, $J = 6.0, 9.0, 11.4$ Hz, H-8), 3.15 (1H, ddd, $J = 7.0, 9.0, 13.0$ Hz, H-7), 2.16 (3H, s, H-15), 1.08 (3H, s, H-14), 0.45 (1H, m, H-5), 0.37 (1H, m, H-1)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致^[2], 故鉴定化合物 **1** 为天名精内酯酮。

化合物 **2**: 无色针晶 (氯仿), EI-MS m/z : 250 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.24 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-13), 5.56 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-13'), 4.78 (1H, ddd, $J = 6.0, 8.8, 11.4$ Hz, H-8), 3.15 (1H, m, H-7), 1.20 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-15), 1.08 (3H, s, H-14), 0.45 (1H, m, H-5), 0.37 (1H, m, H-1), 以上数据与化合物 **1** 的区别在于, C-4 位的开链酮结构消失, 变为羟基取代的仲醇结构, 从而引起 C-15 位甲基化学位移及峰型的变化。根据文献报道^[3]鉴定化合物 **2** 为天名精内酯醇。

化合物 **3**: 无色棱状结晶 (氯仿), EI-MS m/z : 232 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.78 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-15), 4.47 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-15'), 4.46 (1H, m, H-8), 2.81 (1H, m, H-7), 1.23 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-13), 0.80 (3H, s, H-14)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为 11 α H-桉烷-4(15)-烯-12, 8 β -内酯。

化合物 **4**: 无色棱状结晶 (氯仿), mp 156~158 °C。EI-MS m/z : 248 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.15 (1H, d, $J = 1.1$ Hz, H-13), 5.59 (1H, d, $J = 1.1$ Hz, H-13'), 4.87 (1H, brs, H-15), 4.70 (1H, brs, H-15'), 4.57 (1H, ddd, $J = 1.5, 5.2, 6.7$ Hz, H-8), 3.35 (1H, ddd, $J = 5.0, 8.0, 11.8$ Hz, H-7), 0.97 (3H, s, H-14)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为特勒内酯。

化合物 **5**: 无色针晶 (氯仿), mp 158~160 °C。EI-MS m/z : 248 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.21 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-13), 5.55 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-13'), 4.31 (1H, ddd, $J = 2.8, 9.2, 11.6$ Hz, H-8), 1.19 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-15), 1.09 (3H, s, H-14)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为 1-酮-桉烷-11(13)-烯-12, 8 α -内酯。

化合物 **6**: 无色油状物 (氯仿), EI-MS m/z : 266 [M]⁺, 248 [M-H₂O]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.22 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-13), 5.50 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-13'), 4.06 (1H, ddd, $J = 3.8, 9.9, 12.2$ Hz, H-8), 3.00 (1H, m, H-7), 1.38 (3H, s, H-15), 0.96 (3H, d, $J = 7.5$ Hz, H-14)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为 5 α -羟基-4-表旋覆花内酯。

化合物 **7**: 无色针晶 (氯仿), EI-MS m/z : 250 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.60 (1H, m, H-8), 3.10 (1H, m, H-7), 1.38 (3H, d, $J = 7.5$ Hz, H-13), 1.20 (3H, s, H-14), 1.12 (3H, d, $J = 7.8$ Hz, H-15), 2.98 (1H, brs, H-6)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道的基本一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为 5, 6 α -环氧桉烷-12, 8 β -内酯。

化合物 **8**: 无色针晶 (氯仿), mp 145~147 °C;

表 1 化合物 **1**、**3**~**7** 的 ¹³C-NMR 数据 (125 MHz, CDCl₃)

Table 1 ¹³C-NMR data of compounds **1** and **3**~**7**

(125 MHz, CDCl₃)

位置	1	3	4	5	6	7
1	34.4	41.8	35.8	222.8	47.7	37.8
2	23.5	21.5	35.5	35.0	28.9	16.5
3	43.7	36.9	32.8	41.6	32.7	29.7
4	208.8	149.6	150.3	32.4	69.7	36.1
5	30.2	46.7	74.5	47.0	69.8	68.2
6	30.8	22.9	21.8	24.2	30.6	57.8
7	37.8	41.9	37.7	45.2	44.2	37.9
8	76.7	78.0	77.1	80.5	82.5	75.6
9	37.4	42.5	32.0	34.9	40.4	38.8
10	17.4	35.0	36.6	50.8	34.6	32.1
11	139.2	40.5	142.3	140.0	139.1	178.8
12	170.6	179.6	170.9	169.9	169.9	36.8
13	122.7	9.5	120.5	120.3	119.7	11.3
14	18.4	17.1	21.9	17.1	14.6	23.9
15	23.1	106.6	109.2	23.5	15.5	17.7

Libermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。与 β -谷甾醇对照品共薄层显示相同斑点, 混合熔点不下降, 5% 硫酸-乙醇显色, Rf 值和显色行为与对照品一致。故鉴定化合物 **8** 为 β -谷甾醇。

化合物 **9**: 白色粉末 (甲醇), mp 287~289 °C; Libermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性, 与 β -胡萝卜苷对照品共薄层显示相同斑点, 混合熔点不下降, 5% 硫酸-乙醇显色, Rf 值和显色行为与对照品一致。故鉴定该化合物 **9** 为 β -胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [2] Maruyama M, Omura S. Carpesiolin from *Capsicum abrotanoides* [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16(4): 782-783.
- [3] Maruyama M, Karube A, Sato K. Sesquiterpene lactone from *Capsicum abrotanoides* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(12): 2773-2774.
- [4] Miller R, Frincke J. Stereospecific total synthesis of vetiselinenol [J]. *J Org Chem*, 1981, 46(14): 2972-2974.
- [5] 董云发, 丁云梅. 天名精倍半萜内酯化合物 [J]. *植物学报*, 1988, 30(1): 71-75.
- [6] Wei D X, Weng C W, Niu Y F, *et al.* Eudesmane sesquiterpenes and other constituents from *Aster himalaicus* [J]. *Chem Biodiv*, 2010, 7(1): 221-224.
- [7] Ahmed A A, Mahmoud A A. Jasonol, a rare tricyclic eudesmane sesquiterpene and six other new sesquiterpenoids from *Jasonia candicans* [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(28): 8141-8152.
- [8] Isao K, Hirota S, Hiromichi F. Biogenetically patterned transformation of eudesmanolide to eremophilanolide. V. Studies on stereochemical factors for favorable conversion of 5, 6-epoxyeudesman-8, 12-olide leading to eremophilane-type derivatives [J]. *Chem Pharm Bull*, 1977, 25(10): 2718-2730.