

暗花金挖耳化学成分研究

苏日娜, 武海波, 王文蜀*

中央民族大学 生命与环境科学学院, 北京 100081

摘要: 目的 研究天名精属植物暗花金挖耳 *Carpesium triste* 的化学成分。方法 利用硅胶色谱和 Sephadex LH-20 色谱方法进行分离纯化, 应用 NMR 等方法鉴定结构。结果 从暗花金挖耳全草中分离得到 8 个化合物, 其中包括 2 个倍半萜类化合物, 分别鉴定为 4 α -羟基-9 β , 10 β -环氧-1 β H, 5 α H-愈创木-11(13)-烯-8 α , 12-内酯 (1)、天名精内酯酮 (2); 6 个甾醇类化合物, 分别鉴定为豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (3)、豆甾醇 (4)、5 α , 8 α -环二氧-24(S)-甲基麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇 (5)、5 α , 8 α -环二氧-24(S)-甲基麦角甾-6, 9(11), 22-三烯-3 β -醇 (6)、 β -谷甾醇 (7) 和 β -胡萝卜苷 (8)。结论 以上 8 个化合物均为首次从暗花金挖耳中分离得到, 其中化合物 1 的 ^{13}C -NMR 数据为首次报道。

关键词: 天名精属; 暗花金挖耳; 倍半萜; 4 α -羟基-9 β , 10 β -环氧-1 β H, 5 α H-愈创木-11(13)-烯-8 α , 12-内酯; 天名精内酯酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)09-1721-03

Chemical constituents from *Carpesium triste*

SU Ri-na, WU Hai-bo, WANG Wen-shu

College of Life and Environment Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081, China

Key words: *Carpesium* L.; *Carpesium triste* Maxim.; sesquiterpene; 4 α -hydroxy-9 β , 10 β -epoxy-1 β H, 5 α H-guaia-11(13)-en-8 α , 12-olide; carabrone

暗花金挖耳 *Carpesium triste* Maxim. 属于菊科 (Compositae) 天名精属 *Carpesium* L.。该属我国有 17 种, 3 变种, 少数供药用^[1]。暗花金挖耳主要产于黑龙江、云南、贵州及西藏等地^[2], 全草入药, 用于治疗疮疖肿毒、乳腺炎等热毒症^[1]。迄今仅有对暗花金挖耳种子化学成分的相关报道^[3-4], 为促进民族地区特色药用植物化学成分研究, 本实验对采自贵州的暗花金挖耳全草进行分离纯化, 得到 8 个化合物, 分别鉴定为 4 α -羟基-9 β , 10 β -环氧-1 β H, 5 α H-愈创木-11(13)-烯-8 α , 12-内酯 [4 α -hydroxy-9 β , 10 β -epoxy-1 β H, 5 α H-guaia-11(13)-en-8 α , 12-olide, 1]、天名精内酯酮 (carabrone, 2)、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (stigmasterol-3-O- β -D-glucopyranoside, 3)、豆甾醇 (stigmasterol, 4)、5 α , 8 α -环二氧-24(S)-甲基麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇 [5 α , 8 α -epidioxy-24(S)-methylergosta-6, 9(11), 22-trien-3 β -ol, 5]、5 α , 8 α -环二氧-24(S)-甲基麦角甾-6, 9(11), 22-三烯-3 β -醇 [5 α ,

8 α -epidioxy-24(S)-methylergosta-6, 22-dien-3 β -ol, 6]、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 7) 和 β -胡萝卜苷 (β -daucosterol, 8)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 1 的 ^{13}C -NMR 数据为首次报道。

1 仪器与材料

JA2003 电子天平 (上海恒平仪器厂); BT224S 电子天平 (北京赛多利斯仪器系统有限公司); KQ5200E 超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); X—6 显微熔点仪 (北京泰克仪器有限公司); Bruker-Vertex 70 FT-IR 红外光谱仪; Bruker DRX 500 超导核磁共振波谱仪 (瑞士布鲁克公司); Agilent 6890N—5975N 质谱仪 (美国安捷伦科技有限公司)。薄层色谱硅胶 (GF254) 与柱色谱硅胶 (200~300 目) (青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20 (GE Healthcare, 瑞典)。

暗花金挖耳全草于 2009 年 7 月采自贵州宽阔水自然保护区, 经海南师范大学梁伟教授鉴定为暗花

收稿日期: 2011-11-30

基金项目: 中央民族大学“111 引智工程”资助项目 (B08044); 中央民族大学“985”工程 III 期资助项目 (MUC98504-14, MUC98507-08); 中央民族大学青年教师重点项目 (CUN10A); 北京市教委 2008 科技成果转化与产业化项目

作者简介: 苏日娜 (1985—), 女, 蒙古族, 内蒙古赤峰市人, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。

Tel: (010)68932242 Fax: (010)68932633 E-mail: surina0203@126.com

*通讯作者 王文蜀 Tel: (010)68932242 E-mail: wangws@muc.edu.cn

金挖耳 *Carpesium triste* Maxim.。

2 提取与分离

暗花金挖耳干燥全草(337 g)粉碎,每次取 50 g 样品,以 3~5 倍量甲醇为溶剂,用闪式提取器提取,每次提取不超过 1 min,合并溶液,滤过,减压浓缩得到黑色黏稠状浸膏 33.5 g。该部分浸膏经柱色谱,以石油醚-丙酮系统梯度洗脱,梯度为 25:1→1:1→纯丙酮,每 200 mL 为 1 馏份,共得到 10 个馏份(Fr. 1~10)。各馏份再经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、重结晶等方法分离纯化,分别从 Fr. 2 (20:1)中得到化合物 2 (91 mg)、4 (83 mg) 和 7 (3.0 mg); Fr. 3 (15:1)中得到化合物 5 (11.6 mg); Fr. 4 (10:1)中得到化合物 1 (4.2 mg); Fr. 5 (8:1)中得到化合物 6 (3.7 mg); Fr. 8 (2:1)中得到化合物 3 (2.7 mg); Fr. 9 (1:1)中得到化合物 8 (23 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色粉末(氯仿)。ESI-MS m/z : 265 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.62 (1H, m, H-1), 1.75 (1H, m, H-2 α), 1.81 (1H, m, H-2 β), 1.92 (2H, m, H-3), 1.79 (1H, m, H-5), 2.43 (1H, m, H-6 α), 1.23 (1H, s, H-6 β), 2.85 (1H, m, H-7), 4.05 (1H, dd, J = 10.4, 6.0 Hz, H-8), 3.16 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-9), 6.29 (1H, d, J = 3.3 Hz, H-13 α), 5.60 (1H, d, J = 3.3 Hz, H-13 β), 1.43 (3H, s, H-14), 1.21 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 48.4 (C-1), 22.5 (C-2), 41.1 (C-3), 79.4 (C-4), 51.5 (C-5), 29.8 (C-6), 43.3 (C-7), 83.4 (C-8), 64.3 (C-9), 63.8 (C-10), 138.7 (C-11), 178.2 (C-12), 120.6 (C-13), 17.3 (C-14), 22.5 (C-15)。氢谱数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 1 为 4 α -羟基-9 β , 10 β -环氧-1 β H, 5 α H-愈创木-11(13)-烯-8 α , 12-内酯, 本实验首次报道该化合物的 ^{13}C -NMR 数据。

化合物 2: 无色油状(氯仿), 薄层检测在紫外灯 254 nm 下有荧光。ESI-MS m/z : 249 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.38 (1H, m, H-1), 0.86 (2H, m, H-2), 2.44 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-3), 0.30 (1H, m, H-5), 2.23 (2H, m, H-6), 3.09 (1H, m, H-7), 4.67 (1H, m, H-8), 1.48 (2H, m, H-9), 6.12 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-13 α), 5.48 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-13 β), 1.00 (3H, s, H-14), 2.07 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 34.1 (C-1), 23.9 (C-2), 43.5 (C-3), 208.9 (C-4), 23.4 (C-5), 30.6 (C-6), 38.1 (C-7), 75.6

(C-8), 37.0 (C-9), 17.3 (C-10), 139.0 (C-11), 170.4 (C-12), 122.4 (C-13), 18.2 (C-14), 30.0 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 2 为天名精内酯酮。

化合物 3: 白色片晶(氯仿), mp 277~279 °C。薄层检测在紫外灯 254 nm 下无吸收。ESI-MS m/z : 575 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.62 (1H, m, H-3), 5.31 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-6), 5.16 (1H, dd, J = 15.2, 8.4 Hz, H-22), 5.04 (1H, dd, J = 15.2, 8.4 Hz, H-23); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.2 (C-1), 30.2 (C-2), 78.5 (C-3), 39.3 (C-4), 140.9 (C-5), 122.0 (C-6), 32.2 (C-7), 32.0 (C-8), 50.3 (C-9), 36.7 (C-10), 21.3 (C-11), 39.9 (C-12), 42.5 (C-13), 56.6 (C-14), 24.6 (C-15), 28.6 (C-16), 56.1 (C-17), 12.3 (C-18), 19.4 (C-19), 38.9 (C-20), 21.5 (C-21), 138.8 (C-22), 129.5 (C-23), 48.4 (C-24), 31.0 (C-25), 20.9 (C-26), 19.0 (C-27), 24.6 (C-28), 12.4 (C-29), 102.5 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.3 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 3 为豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 4: 无色针状结晶(氯仿), mp 168~170 °C。薄层检测在紫外灯 254 nm 下无吸收。ESI-MS m/z : 413 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.60 (1H, m, H-3), 5.37 (1H, s, H-6), 5.15 (1H, dd, J = 15.2, 8.4 Hz, H-22), 5.02 (1H, dd, J = 15.2, 8.4 Hz, H-23); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.4 (C-1), 31.8 (C-2), 71.9 (C-3), 41.7 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.8 (C-8), 50.4 (C-9), 36.6 (C-10), 21.1 (C-11), 40.6 (C-12), 42.2 (C-13), 56.3 (C-14), 24.4 (C-15), 29.0 (C-16), 56.6 (C-17), 12.0 (C-18), 19.4 (C-19), 38.4 (C-20), 20.9 (C-21), 138.1 (C-22), 129.0 (C-23), 49.6 (C-24), 30.4 (C-25), 19.8 (C-26), 20.3 (C-27), 24.6 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 4 为豆甾醇。

化合物 5: 无色油状物(氯仿)。薄层检测在紫外灯 254 nm 下无吸收。ESI-MS m/z : 429 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.97 (1H, t, J = 7.5 Hz, H-3), 6.29 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 6.61 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-7), 0.76 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, s, H-19), 1.02 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 5.24 (1H, dd, J = 13.8, 7.8 Hz, H-22), 5.21 (1H, dd, J = 13.8, 7.8 Hz, H-23), 0.84 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-26), 0.83 (3H, d,

$J = 6.6$ Hz, H-27), 0.92 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 34.5 (C-1), 30.0 (C-2), 66.2 (C-3), 36.7 (C-4), 81.8 (C-5), 135.2 (C-6), 130.6 (C-7), 79.2 (C-8), 50.8 (C-9), 36.6 (C-10), 20.3 (C-11), 39.1 (C-12), 44.2 (C-13), 51.4 (C-14), 23.1 (C-15), 28.5 (C-16), 56.0 (C-17), 12.7 (C-18), 17.9 (C-19), 39.5 (C-20), 20.6 (C-21), 135.1 (C-22), 132.1 (C-23), 42.1 (C-24), 32.9 (C-25), 19.5 (C-26), 19.7 (C-27), 17.4 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为 $5\alpha, 8\alpha$ -环二氧-24(S)-甲基麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇。

化合物 **6**: 无色油状物 (氯仿)。薄层检测在紫外灯 254 nm 下无吸收。ESI-MS m/z : 427 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.97 (1H, m, H-3), 6.30 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.63 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 5.45 (1H, d, $J = 5.7$ Hz, H-11), 0.76 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 5.26 (1H, dd, $J = 13.8, 7.8$ Hz, H-22), 5.23 (1H, dd, $J = 13.8, 7.8$ Hz, H-23), 0.84 (3H, d, $J = 5.7$ Hz, H-26), 0.83 (3H, d, $J = 5.7$ Hz, H-27), 0.92 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 34.5 (C-1), 29.8 (C-2), 66.3 (C-3), 36.8 (C-4), 81.9 (C-5), 134.3 (C-6), 131.4 (C-7), 79.2 (C-8), 142.6 (C-9), 36.6 (C-10), 120.1 (C-11), 39.4 (C-12), 44.9 (C-13), 51.4 (C-14), 23.4 (C-15), 28.4 (C-16), 55.9 (C-17), 12.4 (C-18), 17.6 (C-19), 39.4 (C-20), 20.5 (C-21), 135.0 (C-22), 132.0 (C-23), 41.7 (C-24), 32.7 (C-25), 19.0 (C-26), 19.8 (C-27), 17.3 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为 $5\alpha, 8\alpha$ -环二氧-24(S)-甲基麦角甾-6, 9(11), 22-三烯-3 β -醇。

化合物 **7**: 白色晶体 (氯仿), mp 140~142 °C。薄层检测在紫外灯 254 nm 下无吸收。ESI-MS m/z : 415 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.35 (1H, dd, $J = 2.9, 5.2$ Hz, H-6), 3.53 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.84 (6H, d, $J = 5.6$ Hz, H-26, 27), 0.82 (3H, s, H-19), 0.69 (3H, t, $J = 5.6$ Hz, H-29)。TLC 检测与 β -谷甾醇对照品 Rf 值相同, 混合测定熔点不下降, 故鉴定化合物 **7** 为 β -谷甾醇。

化合物 **8**: 白色粉末, mp 291~292 °C。紫外灯下薄层检测有荧光, 喷洒 10%硫酸-乙醇显色剂显

紫红色。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 37.1 (C-1), 31.5 (C-2), 77.1 (C-3), 39.5 (C-4), 140.6 (C-5), 121.4 (C-6), 29.4 (C-7), 31.6 (C-8), 49.7 (C-9), 36.4 (C-10), 20.8 (C-11), 38.5 (C-12), 42.0 (C-13), 56.4 (C-14), 24.0 (C-15), 28.0 (C-16), 55.6 (C-17), 12.0 (C-18), 20.1 (C-19), 35.7 (C-20), 19.5 (C-21), 31.6 (C-22), 25.6 (C-23), 45.4 (C-24), 28.9 (C-25), 19.3 (C-26), 19.2 (C-27), 22.7 (C-28), 12.3 (C-29), 101.0 (C-30), 73.6 (C-31), 77.0 (C-32), 70.2 (C-33), 76.9 (C-34), 61.3 (C-35)。同 β -胡萝卜素对照品 TLC 对照, 混合点样后经多个展开系统展开均为 1 个斑点, 混合后测定熔点不变, 故鉴定化合物 **8** 为 β -胡萝卜素。

致谢: 海南师范大学生命科学学院吴俊秋、谌希采集植物样品; 海南师范大学生命科学学院梁伟教授协助核对和鉴定标本。

参考文献

- [1] 中国科学院植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 75 卷, 第 2 分册) [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [2] 吴征镒. 新华本草纲要 (第 3 册) [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1990.
- [3] Gao X, Lin C J, Jia Z J. Cytotoxic germacranolides and acyclic diterpenoids from the seeds of *Carpesium triste* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(5): 830-834.
- [4] Gao X, Zhang Z X, Jia Z J. New acyclic 12-hydroxygeranylgeraniol-derived diterpenoids from the seeds of *Carpesium triste* [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(10): 1934-1939.
- [5] Rustaiyan A, Zare K, Biniyaz T, et al. A seco-guaianolide and other sesquiterpene lactones from *Postia bombycina* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(11): 3127-3129.
- [6] Kim M R, Lee S K, Kim C S, et al. Phytochemical constituents of *Carpesium macrocephalum* FR. et SAV [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(10): 1029-1033.
- [7] 王春华, 王 英, 王国才, 等. 牛大力的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(7): 972-975.
- [8] 李显珍, 李春远, 吴伦秀, 等. 苦槛蓝叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(11): 2204-2207.
- [9] Gunatilaka L A A, Gopichand Y, Schmitz F J, et al. Minor and trace sterols in marine invertebrates. Isolation and structure elucidation of nine new $5\alpha, 8\alpha$ -epidioxysterols from four marine organisms [J]. *J Org Chem*, 1981, 46(19): 3860-3866.