

文章编号: 1000-4025(2004)07-1292-03

尖苞雪莲的化学成分*

李玉林, 王洪伦, 索有瑞*

(中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

摘要: 利用硅胶柱层析、Sephadex LH-20 和 MCI 等分离和纯化手段, 从产于青海的菊科风毛菊属植物尖苞雪莲的全草中, 分离得到 5 个化合物, 经 IR、NMR (1D、2D)、MS 等现代波谱技术鉴定它们为芦丁、槲皮素-5-O- β D-葡萄糖苷、丁香苷、胡萝卜苷和 β 谷甾醇, 其化学成分为首次报道。

关键词: 菊科; 风毛菊属; 尖苞雪莲; 化学成分

中图分类号: Q 946 **文献标识码:** A

Chemical constituents from *Saussurea polycolea*

LI Yu-lin, WANG Hong-lun, SUO You-rui*

(Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

Abstract: Five compounds have been isolated by means of silica gel column chromatography (CC), Sephadex LH-20 and MCI from *Saussurea polycolea* collected from Qinghai Province. Their structures were elucidated as rutin, quercetin 5-O- β D-glucoside, syringin, daucosterol and β sitosterol. Its chemical constituents are first reported here.

Key words: Compositae; *Saussurea*; *Saussurea polycolea*; chemical constituents

尖苞雪莲 (*Saussurea polycolea* Hand. Mazz. var. *acutisquamata*) 为菊科风毛菊属雪莲亚属植物。雪莲类植物为当今应用最多的风毛菊属植物, 它们具有抗癌、扩张血管、降血压、抗疲劳等作用, 对风湿性关节炎的疗效非常明显, 其活性成分主要为黄酮类和生物碱类化合物。尖苞雪莲生长于海拔 3 200~4 900 m 的河滩、山坡草地、高寒草甸, 分布于西藏、青海、甘肃^[1]。本文报道采自青海省门源县高寒草甸尖苞雪莲全草的化学成分。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

熔点用 PHM K 显微熔点仪测定 (温度计未校

正); 红外光谱用 Nicolet NEXUS 670 FT-IR 光谱仪测定; 核磁共振用 Bruker AM-400 型超导核磁共振仪测定; 质谱用 Bruker Apex II 高分辨质谱仪测定。柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产品; 凝胶层析用 Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; MCI 树脂为日本三菱公司产品; 化学试剂均为分析纯。

1.2 提取分离

尖苞雪莲全草 5.5 kg (2001 年 8 月采自青海省海北州门源县, 海拔 3 200~3 300 m, 由中国科学院西北高原生物研究所刘尚武研究员鉴定) 粉碎后用甲醇冷浸提取 3 次 (每次 7 d), 减压浓缩的浸膏 310 g, 将浸膏分散于蒸馏水中, 依次用石油醚、氯仿、乙

* 收稿日期: 2003-11-18; 修改稿收到日期: 2004-02-20

基金项目: 中国科学院西北高原生物研究所所长择优支持基金项目

作者简介: 李玉林 (1970-), 男 (汉族), 副研究员, 主要从事天然药物化学方面的研究工作。

* 通讯联系人。Correspondence to: SUO You-rui E-mail: yrsuo@sohu.com

酸乙酯、正丁醇萃取, 得氯仿萃取物 53 g、乙酸乙酯萃取物 5 g 和正丁醇萃取物 59 g。正丁醇萃取部分用硅胶柱层析粗分, 以乙酸乙酯-甲醇(20:1~1:1)梯度洗脱分为 7 个部分。第 3 部分经 Sephadex LH-20 纯化(乙酸乙酯-甲醇=1:1 洗脱)得到化合物 1(20 mg); 第 6 部分先以氯仿-甲醇(8:2)进行硅胶柱层析分离, 再以 Sephadex LH-20 纯化(甲醇洗脱)得到化合物 2(15 mg)和 3(60 mg)。乙酸乙酯部分用甲醇溶解, 进行 MCI 树脂分离, 以甲醇-氯仿(1:0~0:1)洗脱得到化合物 4(28 mg)。氯仿部分经石油醚-氯仿(30:1~1:1)梯度洗脱进行硅胶柱层析得到化合物 5(25 mg)。

2 结果与讨论

化合物 1: 黄色结晶性粉末, mp 180~182 °C, 盐酸镁粉反应阳性, 三氯化铝反应呈黄色荧光。C₂₇H₃₀O₁₆, ¹H NMR (DM SO-d₆, 400 Hz) δ 12.61(1H, s, C₅-OH), 10.84(1H, s, C₇-OH), 9.68(1H, s, C₄-OH), 9.19(1H, s, C₃-OH), 7.55(1H, d, J=2.0 Hz, H-2), 7.54(1H, d, J=8.0 Hz, H-6), 6.84(1H, d, J=8.0 Hz, H-5), 6.38(1H, d, J=2.4 Hz, H-8), 6.20(1H, d, J=2.4 Hz, H-6), 5.34(1H, d, J=7.6 Hz, H-1), 4.38(1H, s, H-1''), 3.0~4.0(m,), 0.97(3H, d, J=6.4 Hz, 6''-CH₃)。以上数据与文献[2]报道的芦丁(rutin)一致。

化合物 2: 黄色粉末, mp 246~248 °C, 盐酸镁粉反应阳性, 三氯化铝反应呈黄色荧光。C₂₁H₂₀O₁₂, ¹H NMR (DM SO-d₆, 400 Hz) δ 10.92(1H, s, C₇-OH), 9.54(1H, s, C₄-OH), 9.30(1H, s, C₃-OH), 8.98(1H, s, C₃-OH), 7.66(1H, d, J=2.0 Hz, H-2), 7.52(1H, dd, J=8.4, 2.0 Hz, H-6), 6.88(1H, d, J=8.4 Hz, H-5), 6.76(1H, d, J=2.4 Hz, H-8), 6.64(1H, d, J=2.4 Hz, H-6), 4.79(1H, d, J=7.6 Hz, H-1), 3.1~3.8(m, H-2~6); ¹³C NMR (DM SO-d₆, 400 Hz) δ 143.6(C-2), 137.3(C-3), 171.8(C-4), 158.4(C-5), 103.2(C-6), 162.4(C-7), 97.5(C-8), 157.1(C-9), 106.4(C-10), 122.0(C-1), 114.8(C-2), 145.1(C-3), 147.3(C-4), 115.6(C-5), 119.5(C-6), 104.0(C-1), 73.7(C-2), 75.7(C-3), 69.6(C-4), 77.5(C-5), 60.8(C-6)。与文

献[3]报道的槲皮素-5-O-β-D-葡萄糖苷(quercetin 5-O-β-D-glucoside)的氢谱和碳谱数据一致。

化合物 3: 白色粉末, mp 188~190 °C。HR-ESI-MS 显示分子量为 390.1765 [M + NH₄⁺] (计算值 390.1759), 结合¹H、¹³C NMR 确定分子式为 C₁₇H₂₄O₉; IR 显示分子中存在羟基(3390 cm⁻¹)、双键(1648 cm⁻¹)和苯环(1589, 1510, 1461 cm⁻¹); ¹H NMR (DM SO-d₆, 400 Hz) δ 6.72(2H, s, H-2, 6), 6.45(1H, d, J=16.4 Hz, H-3), 6.32(1H, dt, J=16.0, 5.2, 5.2 Hz, H-2), 4.90(1H, d, J=6.0 Hz, H-1), 4.10(2H, t, J=4.4, 5.2 Hz, H-1), 3.76(6H, s, 2 × -OCH₃), 3.0~4.0(m, H-2~6); ¹³C NMR (DM SO-d₆, 400 Hz) δ 152.7(C-3, 5), 134.0(C-1), 132.6(C-4), 128.44(C-3), 104.5(C-2, 6), 102.6(C-1), 77.2(C-5), 76.5(C-3), 74.2(C-2), 69.9(C-4), 61.4(C-1), 60.9(C-6), 56.4(2 × -OCH₃)。¹³C NMR 谱中信号 102.6, 77.2, 76.5, 74.2, 69.9, 60.9 和 ¹H NMR 谱中糖基端基质子信号 4.90(d, J=6.0 Hz) 表明分子中存在一个葡萄糖基, 且为 β 型; ¹H NMR 信号 6.45(1H, d, J=16.4 Hz)、6.32(1H, dt, J=16.0, 5.2, 5.2 Hz)、4.10(2H, t, J=4.4, 5.2 Hz) 和 ¹³C NMR 信号 130.2(C-2)、128.44(C-3)、61.4(C-1) 表明分子中存在 -CH=CH-CH₂O- 片段, 且双键上两个氢为反式结构; ¹H NMR 谱中信号 6.72(2H, s, H-2, 6) 和 ¹³C NMR 谱中信号 104.5(C-2, 6) 表明苯环上有两个孤立氢, 为 1, 2, 3, 5-四取代结构; 除去葡萄糖基和片段 -CH=CH-CH₂O- 的 ¹³C NMR 信号, 152.7(2C), 134.0, 132.6 均归属为苯环上季碳信号(DEPT 显示); HMBC 显示糖基端基质子信号 δ_r 4.90 和 δ_r 132.6(C-4)、甲氧基信号 δ_r 3.76 和 δ_r 152.7(C-3, 5) 远程相关, 说明葡萄糖基和苯环上的 4 位碳相连, 两个甲氧基分别和苯环上的 3, 5 位碳相连。综合以上分析化合物 3 为 3-(4-glucoyl-3, 5-dimethoxyphenyl)-2-propenol 即 syringin (丁香苷), 和文献[4]数据基本一致。

化合物 4: 白色粉末, mp 268~270 °C。C₃₅H₆₀O₆, ¹H NMR (pyridine-d₅, 400 Hz) δ 5.34(1H, m, H-6), 5.05(1H, d, J=7.6 Hz, H-1), 4.60~3.90(m, H-2~6), 2.80~1.00(m), 0.97~0.83(m, 5 × -CH₃),

0.64 (s, -CH₃); ¹³C NMR (pyridine-d₅, 400 Hz) δ 149.9, 121.9, 102.6, 78.6, 78.0, 78.1, 75.3, 71.7, 62.8, 56.8, 56.2, 50.3, 46.0, 42.5, 39.9, 39.3, 37.5, 36.9, 36.4, 34.2, 32.2, 32.0, 30.2, 29.4, 28.5, 26.3, 24.5, 23.4, 21.3, 20.0, 19.4, 19.2, 19.0, 12.1, 12.0。以上数据表明该化合物为胡萝卜苷(daucosterol)^[5]。

化合物 5: 白色针晶, mp 136~138。C₂₉H₅₀O, ¹H NMR (CDCl₃, 400 Hz) δ 5.35 (1H, d, J=6.0

Hz, H-6), 3.53 (1H, m, H-3), 2.50~1.00 (m), 1.02 (3H, s, -CH₃), 0.95 (3H, d, J=6.8 Hz, -CH₃), 0.86~0.76 (9H, m, 3 × -CH₃), 0.69 (3H, s, -CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 400 Hz) δ 140.7, 121.7, 71.8, 56.7, 56.0, 50.1, 45.8, 42.3, 42.2, 39.7, 37.2, 36.5, 36.1, 33.9, 31.9, 31.8, 31.6, 29.1, 28.2, 26.0, 24.3, 23.0, 21.1, 19.8, 19.4, 19.0, 18.8, 12.0, 11.8。以上数据与文献[6]报道的β谷甾醇(β-sitosterol)一致。

参考文献:

- [1] 中国科学院西北高原生物研究所. 青海植物志(第3卷) [M]. 青海: 青海人民出版社, 1996: 451.
- [2] LIANG Q L (梁侨丽), DING L SH (丁林生). Chemical study on the leaves of raisin tree (*Hovenia acerba*) [J]. *Chinese Traditional and Herbal Medicine* (中草药), 1996, 27(10): 581-583 (in Chinese).
- [3] CHENG W Q (程卫强), SU I CH H (隋长惠), YUAN J ZH (袁久志), ZHANG H (张红). Studies on flavonoids of argun groundsel (*Senecio argunensis*) [J]. *Chinese Traditional and Herbal Medicine* (中草药), 1999, 30(10): 727-729 (in Chinese).
- [4] SUN X Y (孙晓云). Studies on the chemical constituents of the stem of *Acanthopanax setchuenensis* [J]. *Nature Product Research and Development* (天然产物研究与开发), 2001, 13(2): 34-35 (in Chinese).
- [5] WANG B (汪波), WANG H (王皓), WEN Y Y (温远影), HU CH X (胡昌序). The chemical constituents of *Osbeckia crinita* [J]. *Nature Product Research and Development* (天然产物研究与开发), 2000, 12(2): 45-48 (in Chinese).
- [6] TIAN J (田军), WU F E (吴凤钊), QIU M H (丘明华), NI E R L (聂瑞麟). Chemical constituents of *Pterocephalus hookeri* [J]. *Nature Product Research and Development* (天然产物研究与开发), 2000, 12(1): 35-38 (in Chinese).