文章编号:1001-6880(2008)Suppl-0005-03

白术化学成分研究

章小丽[1,2],来国防[2,3],许云龙[2],罗士德[2*]

[1]昆明医学院基础医学院化学教研室,昆明 650031;[2]中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室,昆明 650204;[3]云南省食品药品检验所,昆明 650011

摘　要:从白术根茎的乙醇提取物中分离得到10个化合物,经波谱分析确定其结构分别为:野菊花醇(chrysanthemol,**1**),5-羟基-11-桉叶烷烯-1-酮(5-hydroxy-11-eudesmen-1-one,corymbolone,**2**),白术内酯Ⅰ(atractylenolide Ⅰ,**3**),白术内酯Ⅱ(atractylenolide Ⅱ,**4**),白术内酯Ⅲ(atractylenolide Ⅲ,**5**),新木姜子内酯(neolitacumone A,**6**),7-羟基桉叶烷-4(15),11(13)-二烯-2-酸(7-hydroxyeudesm-4(15),11(13)-dien-2-acid,**7**),白杨素(chrysin,**8**),β-谷甾醇(β-sitosterol,**9**),胡萝卜甙(daucosterol,**10**)。其中,化合物**1**,**2**,**6**~**8**为首次从该属中分离得到。

关键词:白术;白术内酯;倍半萜

中图分类号:R284.1;Q946.91　　**文献标识码**:A

Study on the Chemical Constituents from *Atractylodes macrocephala*

ZHANG Xiao-li[1],LAI Guo-fang[2,3],XU Yun-long[2],LUO Shi-de[2*]

[1]*Chemistry Department of School of Basic Medical Sciences,Kunming Medical University,Kunming 650031,China*;

[2]*State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China,Kunming Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences,Kunming 650204,China*;[3]*Yunnan Institute for DrugControl,Kunming 650011,China*

Abstract:Ten compounds were isolated from *Atractylodes macrocephala* and their structures were identified as chrysanthemol (**1**),corymbolone (**2**),atractylenolide Ⅰ (**3**),atractylenolide Ⅱ (**4**),atractylenolide Ⅲ (**5**),neolitacumone A (**6**),7-hydroxyeudesm-4(15),11(13)-dien-2-acid (**7**),chrysin (**8**),β-sitosterol (**9**),daucosterol (**10**) by spectroscopic evidences (^{1}H NMR,^{13}C NMR,MS,etc). Among them,compounds **1**,**2**,**6-8** were obtained from *Atractylodes* for the first time.

Key words:*Atractylodes macrocephala*;*Atractylodes* atractylenolide;sequerterpenoids

白术为菊科植物白术(*Atractylodes macrocephala*)的根茎,主要产于浙江、安徽、湖南、江西等地,其根茎入药,味甘、苦,有补脾健胃、和中、燥湿化痰、利水止汗等功能,其质量以浙江白术为最佳[1]。根茎主要含有苍术酮、白术内酯、挥发油成分等,许多学者对其化学成分作了研究,如张宏桂等从白术挥发油部份鉴定了10个倍半萜成分,黄宝山等从白术中分离得到白术内酯,陈仲良等也从白术中分离得到白术醇等成分[2-4],本实验从白术根茎部80%醇提取物的乙酸乙酯部份分离并鉴定了10个化合物,分别是:野菊花醇 chrysanthemol (**1**),corymbolone (**2**),白术内酯Ⅰ atractylenolide Ⅰ (**3**),白术内酯Ⅱ atractylenolide Ⅱ (**4**),白术内酯Ⅲ atractylenolide Ⅲ (**5**),neolitacumone A (**6**),7-hydroxyeudesm-4(15),11(13)-dien-2-acid (**7**),chrysin (**8**),β-谷甾醇(β-sitosterol,**9**),胡萝卜甙(daucosterol,**10**)。其中化合物**1**,**2**,**6**~**8**为首次从该属中分离得到。

1　仪器、试剂和材料

EI-MS和FAB-MS用VG Auto Spec-3000型质谱仪测定;NMR用Bruker AM-400和Bruker DRX-500超导核磁共振仪测定;内标TMS,溶剂C_5D_5N;薄层层析和柱层析硅胶(青岛海洋化工厂);SephadexLH-20(GE公司,美国);MCI-gel CHP-20P(日本三菱化工公司);提取分离Büchi旋转蒸发仪(上海Büchi布祺公司);显色剂为5%的浓硫酸乙醇溶液。

2　提取与分离

白术干燥根茎8 kg粉碎,用80%乙醇回流提取,减压回收乙醇得浸膏320 g,该浸膏悬浮于10%

收稿日期:2007-08-27　　接受日期:2007-11-30

*通讯作者 E-mail:luosd@mail.kib.ac.cn

的乙醇/水中，分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取(2000 mL×3)，回收溶剂得三个部份浸膏。乙酸乙酯部份经硅胶柱色谱分离，氯仿-甲醇梯度洗脱，得到八个组分Ⅰ~Ⅷ。组分Ⅰ油状物未进一步分离；组分Ⅱ用氯仿-甲醇(v:v,100:0,98:2)反复洗脱、纯化得到化合物**1**(3 mg)，**2**(2 mg)，**3**(5 mg)，**4**(26 mg)和**9**(29 mg)；组分Ⅲ、Ⅳ用氯仿-甲醇反复梯度洗脱，再用 Sephadex LH-20 纯化，得到化合物**5**(23 mg)，**6**(2 mg)，**8**(13 mg)；组分Ⅴ用氯仿-甲醇(v:v,95:5)反复洗脱，再用 Sephadex LH-20 纯化，得到化合物**7**(4 mg)；组分Ⅷ用氯仿-甲醇(v:v,95:5)反复洗脱得到化合物**10**(34 mg)。

3 结构鉴定

野菊花醇(chrysanthemol,1) EI-MS *m/z*(%)：238 $[M]^+$(12)，220 $[M-H_2O]^+$(22)，147 (45)，59 (100)；^{1}H NMR (CD_3Cl) δ：4.82 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-15)，4.54 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-15)，4.23 (1H, m, H-3)，2.18-1.15 (14H, m)，1.19 (6H, s, H-12,13)，0.61 (3H, s, H-14)；^{13}C NMR (CD_3Cl) δ：29.6 (t, C-1)，35.5 (t, C-2)，73.2 (d, C-3)，152.1 (s, C-4)，49.1 (d, C-5)，24.2 (t, C-6)，43.4 (d, C-7)，22.1 (t, C-8)，40.5 (t, C-9)，35.3 (s, C-10)，76.8 (s, C-11)，27.0 (q, C-12)，27.1 (q, C-13)，15.3 (q, C-14)，108.4 (t, C-15)。与文献报道的野菊花醇数据基本一致[5]。

5-羟基-11-桉叶烷烯-1-酮(5-hydroxy-11-eudesmen-1-one,corymbolone,2) 白色粉末，$C_{15}H_{24}O_2$，EI-MS *m/z* (%)：236 $[M]^+$(28)，218 $[M-H_2O]^+$(18)，203 $[M-H_2O-Me]^+$(26)，175 $[M-H_2O-Me-CO]^+$(17)，109 (78)，69 (66)，41 (100)；^{1}H NMR (CD_3Cl) δ：4.72 (2H, s, H-12)，2.71 (1H, m, H-2a)，2.45 (1H, m, H-2b)，2.41 (1H, m, H-3a)，2.36 (1H, m, H-7)，1.36-1.91 (8H, m, H-3b,4,6,8,9)，1.68 (3H, s, H-13)，1.22 (3H, s, H-14)，1.19 (3H, s)；^{13}C NMR (CD_3Cl) δ：212.1 (s, C-1)，34.2 (t, C-2)，30.1 (t, C-3)，40.6 (d, C-4)，78.5 (s, C-5)，27.9 (t, C-6)，39.5 (d, C-7)，25.5 (t, C-8)，37.2 (t, C-9)，51.1 (s, C-10)，149.4 (s, C-11)，108.8 (t, C-12)，21.1 (q, C-13)，17.6 (q, C-14)，20.2 (q, C-15)。与文献报道的 Corymbolone 数据基本一致[6]。

白术内酯Ⅰ(atractylenolide Ⅰ,3) 无色固体，$C_{15}H_{20}O_2$，EI-MS *m/z*(%)：232 $[M]^+$(14)，217 $[M-Me]^+$(7)，204 $[M-CO]^+$(25)。TLC 与标准品对照 R_f 值一致。

白术内酯Ⅱ(atractylenolide Ⅱ,4) 无色固体，$C_{15}H_{20}O_3$，EI-MS *m/z*(%)：248 $[M]^+$(11)，230 $[M-H_2O]^+$(19)，220 $[M-CO]^+$(31)，202 $[M-H_2O-CO]^+$(9)，147 (100)；^{1}H NMR (CD_3Cl) δ：0.99 (3H, s, H-14)，1.21 (1H, dt, J = 11.8, 4.9 Hz, H-1a)，1.53 (1H, d, J = 11.8 Hz, H-9)，1.54 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-1b)，1.92 (1H, d, J = 12.4 Hz, H-5)，2.22 (1H, d, J = 13.2 Hz, H-9)，4.62 (1H, s, H-15)，4.74 (1H, s, H-15)；^{13}C NMR (CD_3Cl) δ：40.8 (t, C-1)，22.0 (t, C-2)，25.9 (t, C-3)，145.1 (s, C-4)，50.2 (d, C-5)，34.3 (t, C-6)，161.1 (s, C-7)，103.5 (s, C-8)，47.4 (t, C-9)，37.8 (s, C-10)，121.8 (s, C-11)，170.1 (s, C-12)，7.9 (q, C-13)，11.7 (q, C-14)，107.6 (t, C-15)。与文献报道的白术内酯Ⅱ数据基本一致[7]。

白术内酯Ⅲ(atractylenolide Ⅲ,5) 无色固体，$C_{15}H_{18}O_2$，230 $[M]^+$(44)，215 $[M-Me]^+$(17)，202 $[M-CO]^+$(35)。TLC 与标准品对照 R_f 值一致。

新木姜子内酯A(neolitacumone A,6) 无色固体，EI-MS *m/z* (%)：264 $[M]^+$(8)，246 $[M-H_2O]^+$(68)，162 (100)；^{1}H NMR (CD_3Cl) δ：3.42 (1H, dd, J = 11.2, 4.0 Hz, H-1)，1.88 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-5)，1.39 (1H, d, J = 13.2 Hz, H-9)，2.66 (1H, d, J = 13.2 Hz, H-9)，1.80 (3H, s, H-13)，0.98 (3H, s, H-14)，4.69 (1H, s, H-15)，4.88 (1H, s, H-15)；^{13}C NMR (CD_3Cl) δ：79.0 (d, C-1)，31.4 (t, C-2)，34.3 (t, C-3)，148.6 (s, C-4)，50.2 (d, C-5)，25.3 (t, C-6)，162.8 (d, C-7)，105.1 (t, C-8)，49.8 (t, C-9)，40.1 (s, C-10)，121.8 (s, C-11)，173.6 (q, C-12)，8.1 (q, C-13)，12.3 (q, C-14)，107.9 (t, C-15)。与文献报道的 Neolitacumone A 数据基本一致[8]。

7-羟基桉叶烷-4(15),11(13)-二烯-2-酸(7-hydroxyeudesm-4(15),11(13)-dien-2-acid,7) 无色固体，$C_{15}H_{22}O_3$，EI-MS *m/z*(%)：250 $[M]^+$(12)，245 $[M-Me]^+$(23)，232 $[M-H_2O]^+$(100)，205 (43)，179 (65)；^{1}H NMR (CD_3Cl) δ：0.81 (3H, s, H-14)，2.33 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-5)，4.45 (1H, s, H-15)，4.72 (1H, s, H-15)，5.68 (1H, s, H-13)，

6.22 (1H,s,H-13);^{13}C NMR (CD_3Cl)δ:41.1 (t,C-1),23.1 (t,C-2),35.8 (t,C-3),150.1 (s,C-4),49.7 (d,C-5),34.2 (t,C-6),71.6 (s,C-7),30.7 (t,C-8),36.2 (t,C-9),36.5 (s,C-10),145.9 (s,C-11),166.8 (s,C-12),123.2 (t,C-13),15.2 (q,C-14),104.6 (t,C-15)。与文献报道的 7-Hydroxy-eudesm-4(15),11(13)-dien-2-acid 数据基本一致[9]。

白杨素(Chrysin,8) 淡黄色粉末,$C_{15}H_{10}O_4$,EI-MS m/z(%):254[M]$^+$(100),226[M-CO]$^+$(18);^{1}H NMR (C_5D_5N,500 Hz)δ:6.75 (1H,s,H-6),6.84 (1H,s,H-8),8.54 (2H,d,J=8.6 Hz,H-2′,6′),7.32 (2H,d,J=8.6 Hz,H-3′,5′);^{13}C NMR (C_5D_5N,100 Hz)δ:161.0 (s,C-2),105.9 (s,C-3),181.1 (s,C-4),161.2 (s,C-5),98.6 (d,C-6),164.1 (s,C-7),93.0 (d,C-8),157.4 (s,C-9),102.1 (s,C-10),129.9 (s,C-1′),126.4 (×2,d,C-2′,6′),129.6 (×2,d,C-3′,5′),131.2 (d,C-4′)。与文献报道的 Chrysin 数据基本一致[10]。

β-谷甾醇(β-sitosterol,9) $C_{29}H_{50}O$,白色针晶(Me_2CO),TLC 与标准品对照 R_f 值一致。

胡萝卜甙(daucosterol,10) $C_{35}H_{60}O_6$,白色固体,TLC 与标准品对照 R_f 值一致。

参考文献

1 江苏省植物研究所编著. Xinhua Bencao Ganyao (新华本草纲要). Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishing House, 1990. 289-290.

2 Zhang HG (张宏桂), Zhang H (张宏), Wu GB (吴广宝), *et al.* Study on sesquiterpenoid constituents of *Atractylodes macrocephala* Koidz. *J Norman Bethune Univ Med Sci*, 1993, 19: 560-561.

3 Huang BS (黄宝山), Sun JS (孙建枢), Chen ZL (陈仲良). Isolation and identification of atractylenolide IV from *Atractylodes macrocephadla* Koidz. *Acta Botanica Sinica*, 1992, 34: 614-617.

4 Chen ZL (陈仲良). Chemical constituents of *Atractylodes macrocephala*. *Acta Chimica Sinica*, 1989, 47: 1022-1024.

5 Yu DQ (于德泉), Xie FZ (谢凤指). Study on the chemical constituents of *Chrysanthemum indicum* L. *Acta Pharmaccutica Sinica*, 1987, 22: 837-840.

6 Juan AG, Vicente G, Maria CC. The structure of corymbolone, an eudesmane sequiterpenoid keto-alcohol from *Cyperus corymbosus*. *J Nat Prod*, 1985, 48: 323-325.

7 Wang HK (王惠康), He C (何侃), Mao QM (毛泉明). Study on the chemical constituents of *Codonopsis pilosula*. *Chin Tradit Herb Drugs*, 1991, 22: 195-197.

8 Chang FR, Hsieh TJ, Huang TL, *et al.* Cytotoxic constituents of the sytem bark of *Neolitsea acuminatissima*. *J Nat Prod*, 2002, 65: 255-258.

9 Zdero C, Bohlmann F, King RM, *et al.* Pyrone derivatives from *Podolepis hieracioides* and sesquiterpene acids from *Cassinia longifolia*. *Phytochemistry*, 1987, 26: 187-190.

10 Shen CC, Chang YS, Ho LK. Nuclear magnetic resonance studies of 5,7-dihydroxyflavonoids. *Phtochemistry*, 1993, 34: 843-845.