

网脉橐吾的化学成分研究

檀爱民, 王峰涛*, 洪鑫¹, 李顺林¹, 郝小江¹(中国药科大学生药研究室, 南京 210038; ¹中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

摘要 目的: 从菊科橐吾属植物网脉橐吾 *Ligularia dictyoneura* (Franch.) Hand. - Mazz. 根中提取分离活性成分。方法: 95%乙醇提取、硅胶柱层析、重结晶等。结果: 从石油醚部分分离鉴定了5个化合物, 其中3个(I、II、IV)为 eremophilane(艾里莫芬烷)型倍半萜, 1个(III)为 bakkenolide(蜂斗菜内酯)型倍半萜, 4个倍半萜 I、II、III、IV 分别为: 7(11)-eremophilen-8-one、bakkenolide A、6 β -hydroxyeremophil-7(11)-en-12、8 α -olide、6 β 、8 β -hydroxyeremophil-7(11)-en-12、8 α -olide, 另外1个化合物为 β -谷甾醇(V)。结论: 5个化合物均为首次从该植物中分得。

关键词 网脉橐吾; 倍半萜; 化学成分; β -谷甾醇

中图分类号: R284.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-5048(2002)02-0104-03

橐吾属 (*Ligularia* Cass.) 隶属于菊科千里光族, 全属约有130种, 绝大多数种类产于亚洲, 仅两种分布于欧洲。我国有111种, 主要分布于西南山区^[1]。该属药用植物较多, 许多种类的根及根茎做中药紫菀使用。网脉橐吾 *Ligularia dictyoneura* (Franch.) Hand. - Mazz. 为菊科橐吾属植物, 其根在民间用于宣肺利气、镇咳祛痰等。其化学成分未见报道, 我们对其进行了化学成分研究, 从石油醚部分分离鉴定了5个化合物, 分别为7(11)-eremophilen-8-one (I)、bakkenolide A (II)、6 β -hydroxyeremophil-7(11)-en-12、8 α -olide (III)、6 β 、8 β -hydroxy-eremophil-7(11)-en-12、8 α -olide (IV) 与 β -谷甾醇(V)。5个化合物均首次从该植物中分得。

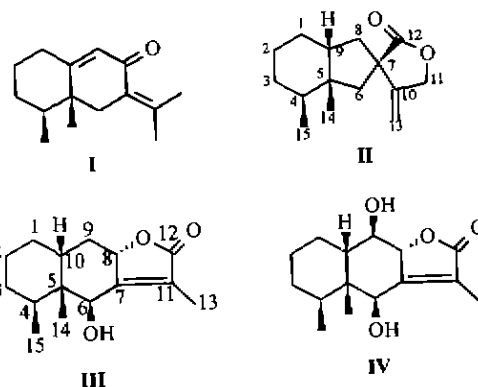
1 仪器与试剂

网脉橐吾采于云南中甸, 经中国药科大学生药研究室张勉副教授鉴定, 凭证标本保存于中国药科大学标本馆。熔点测定用 X-4 型显微熔点测定仪测定, 温度未校正。核磁共振光谱用 Bruker-Am-400 型核磁共振仪测定, 质谱用 VG-Autospec-3000 型质谱仪测定, 薄层板和柱层析用硅胶均为青岛

海洋化工厂生产, 所用分离试剂均为重蒸工业醇。

2 提取与分离

网脉橐吾根 2.0 kg, 粉碎后用 95% 乙醇热提, 减压回收乙醇得浸膏 185 g, 然后分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行溶剂划分, 得石油醚浸膏 62 g, 以石油醚-丙酮为洗脱剂, 反复硅胶柱层析, 从石油醚-丙酮(30:1)部分得化合物 I、II, 从石油醚-丙酮(10:1)部分得化合物 III、IV、V。



收稿日期 2001-08-24 * 通讯作者 Tel: 025-5322901

基金项目: 国家杰出青年基金项目 (No. 39825129)

3 结构鉴定

化合物 I, 薄层喷 10% 硫酸加热显红色, 无色油状物 (120 mg, 0.19%), 分子式 $C_{15}H_{22}O$, 1H NMR ($CDCl_3$, δ): 0.87 (d, 3H, $J=6.6$ Hz, H-15), 0.92 (s, 3H, H-14), 1.76 (s, 3H, H-12), 1.99 (s, 3H, H-13), 2.79 (d, 2H, $J=14.8$, H-6), 5.62 (s, 1H, H-9)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ): C_1 (30.4), C_2 (26.4), C_3 (32.4), C_4 (42.4), C_5 (41.7), C_6 (40.9), C_7 (128.0), C_8 (191.7), C_9 (125.9), C_{10} (168.2), C_{11} (141.9), C_{12} (21.8), C_{13} (22.3), C_{14} (15.9), C_{15} (15.3)。 EIMS (m/z): 218 [M^+], 203, 175, 161, 147。该化合物数据与文献^[2]报道基本一致, 推断此萜为 7(11)-eremophilene-8-one。

化合物 II, 薄层喷 10% 硫酸加热显红色, 无色油状物 (30 mg, 0.05%), 分子式 $C_{15}H_{22}O_2$, 1H NMR ($CDCl_3$, δ): 0.82 (d, 3H, $J=6.9$ Hz, H-15), 0.96 (s, 3H, H-14), 2.05, 2.08 (d, each 1H, $J=13.2$ Hz, H-6), 4.72, 4.78 (dt, each 1H, $J=12.8$ Hz, 2.2 Hz, H-11), 5.00, 5.08 (t, each 1H, $J=2.0$ Hz, H-13)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ): C_1 (23.4), C_2 (21.0), C_3 (30.9), C_4 (33.9), C_5 (44.0), C_6 (48.7), C_7 (49.9), C_8 (42.4), C_9 (46.2), C_{10} (150.5), C_{11} (70.3), C_{12} (182.4), C_{13} (105.7), C_{14} (16.3), C_{15} (19.2)。 EIMS (m/z): 234 [M^+], 218, 203, 124, 109。该化合物数据与文献^[3]报道基本一致, 推断此萜为 bakkenolide A (蜂斗菜内酯 A)。

化合物 III, 薄层喷 10% 硫酸加热显红色, 无色针晶 (100 mg, 0.16%), mp 206~207°C (丙酮), 分子式 $C_{15}H_{22}O_3$, 1H NMR ($CDCl_3$, δ): 0.77 (d, 3H, $J=6.6$ Hz, H-15), 1.11 (s, 3H, H-14), 1.83 (d, 3H, $J=1.8$ Hz, H-13), 4.68 (s, 1H, H-6), 5.10 (m, 1H, H-8)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ): C_1 (25.8), C_2 (19.9), C_3 (30.6), C_4 (29.4), C_5 (42.9), C_6 (69.7), C_7 (161.9), C_8 (78.5), C_9 (34.9), C_{10} (33.8), C_{11} (121.4), C_{12} (174.9), C_{13} (8.6), C_{14} (16.2), C_{15} (16.3)。 EIMS (m/z): 250 [M^+],

127, 125, 123, 108, 97, 68。该化合物氢谱数据与文献^[4,5]完全一致, 由于做碳谱时与文献^[4]所用的溶剂不一样, 碳谱数据稍有差异, 我们用 HMQC、HMBC、 1H - ^{13}C COSY 对碳谱数据进行了确认, 推断此萜为 6 β -hydroxyeremophil-7(11)-en-12, 8 α -olide (6 β -羟基苦槛蓝烯内酯)。

化合物 IV, 薄层喷 10% 硫酸加热显红色, 无色针晶 (32 mg, 0.05%), mp 206~207°C (丙酮), 分子式 $C_{15}H_{22}O_4$, 1H NMR ($CDCl_3$, δ): 0.78 (d, 3H, $J=6.4$ Hz, H-15), 1.12 (s, 3H, H-14), 1.87 (s, 3H, H-13), 4.60 (s, 1H, H-6), 2.08 (m, 2H, H-9)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, δ): C_1 (25.5), C_2 (19.9), C_3 (30.6), C_4 (29.6), C_5 (43.3), C_6 (70.8), C_7 (155.1), C_8 (103.9), C_9 (39.0), C_{10} (33.7), C_{11} (124.8), C_{12} (171.5), C_{13} (8.5), C_{14} (16.1), C_{15} (16.2)。 EIMS (m/z): 248 [$M-18$]⁺, 230, 174, 140, 109, 67。该化合物氢谱数据与文献^[5]完全一致, 由于做碳谱时与文献^[4]所用的溶剂不一样, 碳谱数据稍有差异, 通过与化合物 III 的碳谱数据相比较, 对碳谱数据进行了进一步确认。推断此萜为 6 β , 8 β -hydroxyeremophil-7(11)-en-12, 8 α -olide (6 β , 8 β -二羟基艾里莫芬-7(11)-烯-12, 8-内酯)。

化合物 V, 无色针晶, mp 134~135°C (石油醚:丙酮), 通过质谱及薄层对照, 确定其为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 林 籍 (Ling Y), 刘尚武 (Liu SW). 中国植物志 (*Repubblica Populans Sinsu*) [M]. 1989. 77(2): 4-115.
- [2] Turh S, Inokuchi T, Yamafuji T. Functionalization of trans-decalin. II. A stereospecific preparation of vicinal cis two methyl groups of eremophilane skeleton, leading to *dl*-dehydrofukinone [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1979, 52(9): 2640-2645.
- [3] Aclinou P, Benkouider A, Massiot G, et al. Eremophilanolides from *Herba chrysifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(6): 2083-2084.
- [4] Sugama K, Hayashi K, Mitsuhashi H. Eremophilanolides from *Petasites japonicus* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(7): 1531-1535.
- [5] Moriyama Y, Takahashi T. New sesquiterpene lactones of eremophilane-type from *Loganaria fauriei* (Fr.) Koidz [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1976, 49(11): 3196-3199.

Study on the Chemical Constituents of *Ligularia dictyoneura*

TAN Ai-Min, WANG Zheng-Tao, HONG Xin¹, LI Shun-Lin¹, HAO Xiao-Jiang¹

Department of Pharmacognosy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038; ¹Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Science, Kunming 650204, China

ABSTRACT **AIM** Bio-active constituents were expected to be obtained from *Ligularia dictyoneura* (Franch.) Hand. - Mazz. **METHODS** They were extracted with 95% alcohol, isolated via column chromatography silica gel and purified by recrystallization. **RESULTS** Five compounds were isolated from *Ligularia dictyoneura*. Among them, three compounds (I, II, IV) were eremophilane-type sesquiterpenes and one (III) was bakkenolide-type sesquiterpenes, and compounds I, II, III, IV were identified as 7(11)-eremophilan-8-one, bakkenolide A, 6 β -hydroxyeremophil-7(11)-en-12, 8 α -olide, 6 β , 8-hydroxyeremophil-7(11)-en-12, 8 α -olide, respectively. Another compound was determined as β -sitosterol (V). **CONCLUSION** Five compounds were isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS *Ligularia dictyoneura*; Sesquiterpenes; Chemical constituent; β -sitosterol

· 书 讯 ·

《药物化学进展》(第2卷)出版发行

《药物化学进展》丛书由彭司勋院士主编,第2卷目前已正式出版发行,该书及时介绍国内外药物化学和相关学科的最新进展及主要成就,以加强学科之间的交流、渗透、扩展视野、开拓思路为宗旨,共同为新药研究开发作出贡献。

本书编者为国内外著名的专家和教授,在其各自熟悉的领域撰写学科研究前沿。全书内容新颖,可供从事医药科研、教学、企业管理人员参考,也可作为医药院校有关专业研究生和高年级学生的教学参考书。邮购者请与北京中国医药科技出版社张彩红同志联系,地址:北京市海淀区文慧园北路甲22号,邮编:100088;或与北京化学工业出版社何曙霓同志联系,地址:北京朝阳区惠新里3号,邮编:100029。