

高原天名精化学成分研究

杨爱梅, 王丽丽*

(兰州理工大学生命科学与工程学院, 兰州 730050)

[摘要] 目的:对藏药高原天名精 *Carpesium lipskyi* 甲醇提取物化学成分进行分离鉴定。方法:利用普通硅胶柱色谱方法进行分离、纯化,并经超导核磁共振(NMR)、质谱(MS)、红外(IR)等现代波谱技术确定其结构。结果:从高原天名精的甲醇室温提取物乙酸乙酯部位获得6个化合物,其结构被确定为 β -谷甾醇(I),豆甾醇(II),二十二烷醇(III),胡萝卜苷(IV),5-羟基-3,6,7,4'-四甲氧基黄酮(V),异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖苷(VI)。结论:6个化合物均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 高原天名精;化学成分;分离

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)09-0101-03

Chemical Constituents from *Carpesium lipskyi*

YANG Ai-mei, WANG Li-li*

(Institute of Life Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

[Abstract] **Objective:** To isolate and identify the chemical constituents from *Carpesium lipskyi*, which was used as traditional herb medicine in the treatment of some diseases. **Method:** These compounds were isolated by column chromatography and their structures were elucidated through spectroscopic analysis (NMR and MS). **Result:** Seven compounds were isolated and identified as: β -sitosterol (I), stigmasterol (II), 1-docosanol (III), daucosteol (IV), 5-hydroxy-3, 6, 7, 4'-tetramethoxyflavone (V), isorhamnetin-3-O- β -D-glucopyranoside (VI). **Conclusion:** All these compounds were isolated from *Carpesium lipskyi* for the first time.

[Key words] *Carpesium lipskyi*; chemical constituents; isolate

高原天名精 *Carpesium lipskyi* 是菊科天名精属植物,分布于中国大陆的四川、云南、甘肃、青海等地,生长于海拔2 000~3 500 m的地区,多生长在林缘以及山坡灌丛中^[1],目前尚未由人工引种栽培。别名高山金挖耳,藏药名贡布美多露米。青海藏医用其全草治咽喉肿痛、疮肿、胃痛、蛇虫咬伤等^[2]。师彦平等^[3]曾对高原天名精中的倍半萜类化合物进行了研究,为了进一步研究其药效成分,我们对购于

青海塔尔寺藏医院的高原天名精化学成分进行了系统研究,从该植物甲醇提取物的石油醚、乙酸乙酯萃取部位共得到8个化合物,用波谱方法结合文献数据,鉴定为 β -谷甾醇(I),豆甾醇(II),二十二烷醇(III),胡萝卜苷(IV),5-羟基-3,6,7,4'-四甲氧基黄酮(V),异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖苷(VI)。

1 材料

藏药高原天名精购于青海西宁塔尔寺藏医院,植物标本经兰州大学张国梁教授鉴定,标本存于兰州理工大学生命学院天然药物研究室,标本号2009-11。

Varian INOVA-400 MHz 核磁共振仪; Bruker ZAB-HS 型质谱仪;柱色谱硅胶(200~300目)、葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20),薄层色谱硅胶(GF₂₅₄)均为青岛海洋化工厂产品。所用试剂均为工业级试剂重蒸所得。

[收稿日期] 20110105(010)

[基金项目] 甘肃省自然科学基金(B类);兰州理工大学优秀青年教师资助计划(Q200808)

[第一作者] 杨爱梅,博士,副教授,从事天然药物化学研究, Tel:0931-2976703, E-mail:aimeiyang@163.com

[通讯作者] *王丽丽,硕士研究生,从事天然药物有效成分分离分析, Tel: 0931-2976703, E-mail:wanglili19852210@126.com

2 提取与分离

高原天名精粗粉(4.85 kg),用工业甲醇室温浸提 3 次,每次 7 d,减压蒸馏浓缩得总干浸膏 237.4 g。加蒸馏水搅拌溶解稀释至约 1 000 mL,分别用大约 1.5 倍体积的石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,减压回收溶剂后得到部位浸膏,将乙酸乙酯部位浸膏(88 g),用硅胶拌样(1:1),硅胶(200~300 目,1 100 g)柱色谱分离,湿法上柱,依次用石油醚-丙酮(80:1,60:1,40:1,30:1,20:1,10:1,7:1,5:1,3:1,1:1和 0:1)甲醇进行梯度洗脱,等份接样、薄层检测、合并相同部分,得到 4 个组分(Fr. 1~Fr. 5)。Fr. 1(3.3 g)析出白色晶体,过滤、重结晶得到化合物 I(32 mg);Fr. 2(3.2 g)上硅胶柱(200~300 目 30 g)色谱,石油醚-丙酮(20:1~10:1)洗脱,得到化合物 IV(18 mg)。Fr. 3(2.7 g)有针状晶体析出,过滤、重结晶得到化合物 II(24 mg),剩余部分硅胶柱(200~300 目 5 g)色谱,石油醚-丙酮(10:1)洗脱,得到化合物 III(10 mg)。Fr. 4(2.8 g),析出黄色针状结晶,反复用丙酮冲洗,得到化合物 VI(17 mg)。Fr. 5(2.1 g),析出大量粉末状固体,过滤后以氯仿-甲醇体系制备薄层色谱,得到化合物 V(27 mg)。

3 结果和讨论

化合物 I 白色针状结晶(石油醚-丙酮),mp 138~140 °C, Rf 值与 β -谷甾醇标准品一致,与标准品混合熔点不下降。¹³C-NMR 谱数据与文献[4]一致。确证该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 II 白色针状晶体(石油醚-丙酮),mp 138~140 °C,易溶于氯仿。EI-MS(m/z):412[M]⁺, 397[M-CH₃]⁺, 379, 369[M-C₃H₇]⁺, 273, 271, 255, 231, 213。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.76(3H, s, H-18), 0.78(3H, d, $J=6.5$ Hz, H-27), 0.80(3H, t, $J=7.5$ Hz, H-29), 0.84(3H, d, $J=6.5$ Hz, H-26), 1.01(3H, s, H-19), 1.03(3H, d, $J=6.5$ Hz, H-21), 3.53(1H, m, H-3), 5.02(1H, dd, $J=15, 8.5$ Hz, H-23), 5.15(1H, dd, $J=15, 8.5$ Hz, H-22), 5.35(1H, d, H-6);¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz) δ : 12.03, 12.22, 18.97, 19.37, 21.06, 21.16, 21.17, 24.31, 25.38, 28.19, 28.89, 31.62, 31.86, 31.86, 36.50, 37.23, 39.67, 40.44, 42.26, 42.30, 50.12, 51.23, 55.92, 56.83, 71.76, 121.67, 129.24, 138.29, 140.75。以上数据与文献[5]对照,确定其结构为豆甾醇。

化合物 III 无色片状结晶(石油醚-乙酸乙酯), EI-MS, m/z 308 [M-H₂O]⁺, 280, 252, 239, 196, 168, 11, 97, 83, 69, 57, 43;¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 0.86(3H, t, $J=6.8$ Hz, CH₃), 1.19(brs, CH₂*n, 约 40 H), 3.62(2H, t, $J=6.8$ Hz)。¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 63.1, 32.8, 31.9, 29.7~29.3, 25.7, 22.7, 14.1, 以上数据与文献[6]对照,确定化合物 III 为二十二烷醇。

化合物 IV 白色粉末状固体,mp 285~286 °C(分解),用不同展开剂薄层展开, Rf 值与胡萝卜苷一致,与对照品混合熔点不下降。¹³C-NMR 数据与文献[4]一致,确定化合物 IV 为胡萝卜苷。

化合物 V 黄色针状结晶(丙酮),mp 168~169 °C。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 6.45(1H, s, H-8); 6.95(2H, d, $J=9.2$ Hz, H-2'6'); δ_H : 8.00(2H, d, $J=9.2$ Hz, H-3'5'); 3.85, 3.93, 3.88, 3.79(each 3H, s, -OCH₃);¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃): 158.6(C-2), 138.5(C-3), 178.7(C-4), 155.8(C-5), 152.5(C-6), 152.1(C-7), 90.2(C-8), 152.3(C-9), 106.3(C-10), 122.5(C-1'), 132.1(C-2'), 113.9(C-3'), 161.5(C-4'), 113.9(C-5'), 132.1(C-6'), δ_C 55.3, δ_C 56.1, δ_C 59.9, δ_C 60.7 为 4 个 -OCH₃ 信号;氢谱和碳谱数据与文献[7]对照,确定化合物 V 为 5-羟基-3,6,7,4'-四甲氧基黄酮。

化合物 VI 黄色粉末(甲醇),mp 162~168 °C。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.81(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'); 7.47(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.88(1H, dd, $J=8.4, 2$ Hz, H-6'), 6.40(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.17(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 3.78(3H, s, OCH₃), 5.38(1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1''); 12.40(1H, s, 5-OH); 10.60(1H, s, 7-OH), 9.90(1H, s, 4-OH);¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆): 164.5(C-2), 161.4(C-3), 177.9(C-4), 157.2(C-5), 99.5(C-6), 101.4(C-7), 94.5(C-8), 157.0(C-9), 104.7(C-10), 133.7(C-1'), 113.7(C-2'), 147.4(C-3'), 150.0(C-4'), 115.8(C-5'), 122.9(C-6'), 葡萄糖基: 100.1(C-"), 74.7(C-2"), 77.3(C-3"), 70.2(C-4"), 76.6(C-5"), 61.1(C-6")。以上数据与文献[8]对照,鉴定化合物 VII 为异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖苷。

HPLC同时测定连翘花及叶中绿原酸等活性成分的含量

张飞¹, 田粟², 吕明霞¹, 何童森¹, 李媛¹, 丁月新², 崔同^{1*}

(1. 河北农业大学食品科技学院, 河北保定 071000;

2. 河北医科大学公共卫生学院, 石家庄 050017)

[摘要] 目的:建立同时测定绿原酸、连翘酯苷、芦丁、连翘苷含量的高效液相色谱测定方法;比较连翘花、不同生长时期连翘叶、连翘药材中的含量差异。方法:采用高效液相色谱(HPLC)法,以 Supelcosil C₁₈柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm)为色谱柱,甲醇-0.8%醋酸水溶液为流动相梯度洗脱,流速 1.0 mL·min⁻¹,检测波长 280 nm,柱温 25 °C。结果:绿原酸在 0.125 ~ 12.500 μg、连翘酯苷在 0.125 ~ 12.500 μg、芦丁在 0.175 ~ 17.500 μg、连翘苷在 0.125 ~ 12.500 μg 线性关系良好,平均加样回收率为 98.43% ~ 99.97%, RSD < 5% (n = 6)。结论:该方法准确可靠,结果稳定,可用于连翘样品中绿原酸、连翘酯苷、芦丁和连翘苷的同时测定,且各活性成分在连翘花、不同生长时期连翘叶及连翘药材的含量存在差异。

[关键词] 连翘;绿原酸;连翘酯苷;芦丁;连翘苷;高效液相色谱法;

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)09-0103-04

HPLC Determination of Chlorogenic Acid, Forsythoside, Rutin and Phillyrin in *Forsythia suspense* Flowers and Leaves

ZHANG Fei¹, TIAN Su², LV Ming-xia¹, HE Tong-sen¹, LI Yuan¹, DING Yue-xin², CUI Tong^{1*}

(1. College of Food Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China;

2. Hebei Medical University of Public Health, Shijiazhuang 050017, China)

[Abstract] **Objective:** The HPLC method was established for determination of chlorogenic acid, forsythoside, rutin and phillyrin in *Forsythia suspense* flowers and leaves. **Method:** The separation was performed on

[收稿日期] 20101215(009)

[基金项目] 河北省科技支撑计划项目(09276433);河北医科大学科研基金项目(2006013)

[第一作者] 张飞,在读研究生,研究方向:食品分析,Tel:0312-7528427, E-mail:zhangfei0821@hotmail.com

[通讯作者] *崔同,教授,博士,研究方向:食品天然产物化学,Tel:0312-7528427, E-mail:cuitong98@yahoo.com.cn

[参考文献]

- [1] 《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,1979:300.
- [2] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志[M]. 西宁:青海人民出版社,1991:262.
- [3] Shi Y P, Guo W, Jia Z J. Germacranolides from *Carpesium lipskyi*[J]. Planta Med, 1999, 65: 94.
- [4] 巨勇,贾忠建,朱子清. 九节菖蒲化学成分研究[J]. 中草药,1986,17(9):4.
- [5] 高晓忠,周长新,张水利,等. 毛茛科植物石龙芮的化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2005,30(2):124.
- [6] 从蒲珠. 质谱学在天然有机中的应用[M]. 北京:科学技术出版社,1987:294.
- [7] 任风芝,栾新慧,赵毅民,等. 紫珠叶黄酮类化合物的研究[J]. 中国中药杂志,2001,26(12):840.
- [8] 冯世秀,刘梅芳,魏孝义,等. 布渣叶中三萜和黄酮类成分的研究[J]. 热带亚热带植物学报,2008,16(1):51.

[责任编辑 邹晓翠]