

舟叶橐吾全草乙醇提取物的化学成分初探

张 兵, 戴伟锋, 李宝才, 张 敏^①

(昆明理工大学生命科学与技术学院, 云南 昆明 650500)

Preliminary study on chemical constituents of ethanol extracts from whole plant of *Ligularia cymbulifera* ZHANG Bing, DAI Weifeng, LI Baocai, ZHANG Mi^① (Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2019, 28(2): 109-111

Abstract: Eleven compounds of ethanol extracts from whole plant of *Ligularia cymbulifera* (W. W. Smith) Hand. -Mazz. are isolated and identified. They are 8 β -[eremophila-3',7'(11')-diene-12',8' α ;14',6' α -diolide]eremophila-3,7(11)-diene-12,8 α ;14,6 α -diolide (1), 8 β -hydroxyeremophil-3,7(11)-diene-8 α ,12(6 α ,15)-diolide (2), 8 β -methoxyeremophil-3,7(11)-diene-8 α ,12(6 α ,15)-diolide (3), (8 β H)-eremophila-3,7(11)-diene-12,8 α ;14,6 α -diolide (4), 7-(3-methylbut-2-enoxy)umbelliferone (5), umbelliferone (6), (+)-syringaresinol (7), actaealactone (8), 3-hydroxy-5-methoxybibenzyl (9), 6-hydroxy-2-(4'-hydroxy-3',5'-dimethoxyphenyl)-3,7-dioxo-bicyclo-octane (10), and bidensyneoside B (11). All compounds are firstly obtained from this plant.

关键词: 舟叶橐吾; 化学成分; 倍半萜; 木脂素; 香豆素

Key words: *Ligularia cymbulifera* (W. W. Smith) Hand. -Mazz.; chemical constituent; sesquiterpenoid; lignan; coumarin

中图分类号: Q946; R284.2 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2019)02-0109-03

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2019.02.15

橐吾属(*Ligularia* Cass.)中多种植物的根或根茎常以紫苑和山紫苑之名入药^[1], 主治支气管炎、咳嗽、肺结核、出血、肝炎及疼痛等症^[2]。但尚无舟叶橐吾[*L. cymbulifera* (W. W. Smith) Hand. -Mazz.]药用方面的记载。柳春梅^[3]从舟叶橐吾根中分离并鉴定出的部分没药烷型倍半萜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌等有一定的抑菌活性, 对人肝癌细胞株 BEL-7402 也有一定的抑制作用。为丰富舟叶橐吾化合物库, 作者对舟叶橐吾全草乙醇提取物进行化学成分研究, 以期为该植物的活性研究提供基础数据。

1 材料和方法

1.1 材料

供试舟叶橐吾全草于 2016 年 7 月采自云南丽江周围山脉, 经昆明理工大学生命科学与技术学院向诚副教授鉴定。

主要仪器和试剂: Bruker HD 600M 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Agilent 1200 Series 液相色谱仪(美国 Agilent 公司); LC3000 型液相色谱仪(北京创新通恒科技有限公司); Sephadex LH-20(20~100 μ m) 和 MCI GEL CHP20P(75~150

μ m)(瑞典 Pharmacia 公司); 薄层层析硅胶板(TLC)和柱层析用硅胶(100~200 及 200~300 目)(青岛海洋化工有限公司)。

1.2 方法

舟叶橐吾全草通风干燥后剪碎, 称取 7.5 kg 样品, 用体积分数 95% 乙醇回流提取 7 次, 每次 6 h, 乙醇提取液经减压蒸馏浓缩后得到总浸膏 590.6 g(得率 7.9%); 用 1 000 mL 蒸馏水将总浸膏混悬, 依次用等体积的石油醚和乙酸乙酯萃取; 萃取液经减压蒸馏浓缩后, 分别得到石油醚部分 189.9 g, 乙酸乙酯部分 106.5 g。石油醚部分经硅胶柱层析, 用石油醚-乙酸乙酯(体积比 10:1 至 1:5) 梯度洗脱得到 Fr. 1 至 Fr. 9 共 9 个部分, 其中, Fr. 4(4.0 g) 经 MCI 柱, 用甲醇-水溶液(体积比 1:9 至 9:1) 梯度洗脱、凝胶柱以及半制备型 HPLC 分离得到化合物 2(5.8 mg)、化合物 3(1.4 mg)、化合物 5(1.2 mg)、化合物 6(1.3 mg)、化合物 9(1.0 mg) 和化合物 11(3.3 mg); Fr. 7(3.6 g) 经 MCI 柱, 用甲醇-水溶液(体积比 1:9 至 9:1) 梯度洗脱得到 Fr. 7.1 至 Fr. 7.8 共 8 个组分; Fr. 7.3 经半制备型 HPLC 分离得到化合物 1(1.3 mg) 和化合物 4(1.2 mg)。乙酸乙酯部分经硅胶柱层析, 用石油醚-乙酸乙酯混合溶液(体积比 10:1 至 1:5) 梯度洗脱得到 Fr. A 至 Fr. I 共 9 个部分, 其中,

收稿日期: 2018-12-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31500287)

作者简介: 张 兵(1993—), 男, 湖北监利人, 硕士研究生, 主要从事天然药物化学成分分离与鉴定方面的研究。

^①通信作者 E-mail: midylee@126.com

Fr. E (1.6 g) 经 MCI 柱, 用甲醇-水溶液 (体积比 1:9 至 9:1) 梯度洗脱和半制备型 HPLC 分离得到化合物 7 (23.6 mg)、化合物 8 (1.5 mg) 和化合物 10 (1.8 mg)。经 1D NMR 核磁数据分析及参考文献比对确定化合物结构。

2 结 果

化合物 1: 白色无定形粉末; $C_{30}H_{30}O_8$; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾显色为黄色斑点; 1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 2.12-2.20 (2H, m, H-1, 1'), 2.32-2.37 (2H, m, H-1, 1'), 1.68-1.72 (2H, m, H-2), 2.02-2.09 (2H, m, H-2'), 6.84 (2H, m, H-2'), 6.84 (1H, t, $J=3.2$ Hz, H-3, 3'), 5.12 (1H, br. s, H-6, 6'), 1.27-1.34 (2H, m, H-9, 9'), 2.37-2.41 (2H, m, H-9, 9'), 2.57-2.61 (1H, m, H-10, 10'), 1.97 (3H, d, $J=2.4$ Hz, H-13, 13'), 1.48 (3H, s, H-15, 15'); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ : 21.2 (C-1, 1'), 21.9 (C-2, 2'), 136.7 (C-3, 3'), 129.6 (C-4, 4'), 44.3 (C-5, 5'), 82.9 (C-6, 6'), 157.4 (C-7, 7'), 87.3 (C-8, 8'), 35.2 (C-9, 9'), 32.1 (C-10, 10'), 128.6 (C-11, 11'), 171.0 (C-12, 12'), 10.1 (C-13, 13'), 168.4 (C-14, 14'), 26.2 (C-15, 15')。结合文献[4], 鉴定其为 8 β -[eremophila-3', 7'(11')-diene-12', 8' α ; 14', 6' α -diolide] eremophila-3, 7(11)-diene-12, 8 α ; 14, 6 α -diolide。

化合物 2: 白色无定形粉末; $C_{15}H_{16}O_5$; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾显色为黄色斑点; 1H -NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 1.68-1.72 (2H, m, H-1), 2.19-2.23 (2H, m, H-1), 2.34-2.39 (2H, m, H-2), 2.40-2.42 (2H, m, H-2), 6.87 (1H, dd, $J=3.6, 3.2$ Hz, H-3), 5.24 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 1.35 (2H, t, $J=13.6$ Hz, H-9), 2.24 (2H, dd, $J=13.6, 4.8$ Hz, H-9), 2.02-2.07 (1H, m, H-10), 1.95 (3H, d, $J=2.0$ Hz, H-13), 1.44 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 21.0 (C-1), 21.4 (C-2), 137.6 (C-3), 129.4 (C-4), 43.8 (C-5), 82.5 (C-6), 154.9 (C-7), 103.2 (C-8), 36.1 (C-9), 33.5 (C-10), 125.5 (C-11), 171.6 (C-12), 7.5 (C-13), 25.6 (C-14), 169.4 (C-15)。结合文献[5], 鉴定其为 8 β -hydroxyeremophil-3, 7(11)-diene-8 α , 12(6 α , 15)-diolide。

化合物 3: 白色无定形粉末; $C_{16}H_{18}O_5$; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾显色为黄色斑点; 1H -NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 1.68-1.74 (2H, m, H-1), 2.14-2.20 (2H, m, H-1), 2.32-2.37 (2H, m, H-2), 2.37-2.43 (2H, m, H-2), 6.87 (1H, dd, $J=3.6, 3.2$ Hz, H-3), 5.06 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 1.30 (2H, t, $J=13.2$ Hz, H-9), 2.23 (2H, dd, $J=13.2, 4.8$ Hz, H-9), 2.02-2.07 (1H, m, H-10), 2.02 (3H, d, $J=2.0$ Hz, H-13), 1.43 (3H, s, H-15), 3.23 (3H, s, H-16); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 20.9 (C-1), 21.3 (C-2), 137.6 (C-3), 129.4 (C-4), 43.8 (C-5), 82.3 (C-6), 153.0 (C-7), 105.7 (C-8), 35.0 (C-9), 32.9 (C-10), 127.7 (C-11), 170.6 (C-12),

7.6 (C-13), 25.6 (C-14), 169.2 (C-15), 49.8 (C-16)。结合文献[5], 鉴定其为 8 β -methoxyeremophil-3, 7(11)-diene-8 α , 12(6 α , 15)-diolide。

化合物 4: 白色无定形粉末; $C_{15}H_{16}O_4$; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾显色为黄色斑点; 1H -NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 1.74 (2H, m, H-1), 2.04 (2H, m, H-1), 2.23 (2H, m, H-2), 2.33 (2H, m, H-2), 6.85 (1H, dd, $J=3.6, 3.0$ Hz, H-3), 5.14 (1H, br. s, H-6), 4.68 (1H, dd, $J=9.3, 4.2$ Hz, H-8), 1.08 (2H, m, H-9), 2.23 (2H, m, H-9), 2.15 (1H, m, H-10), 2.00 (3H, br. s, H-13), 1.42 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 21.3 (C-1), 21.6 (C-2), 137.4 (C-3), 129.5 (C-4), 43.9 (C-5), 77.9 (C-6), 158.1 (C-7), 82.1 (C-8), 32.7 (C-9), 33.1 (C-10), 123.4 (C-11), 174.3 (C-12), 7.9 (C-13), 169.3 (C-14), 25.5 (C-15)。结合文献[6], 鉴定其为 (8 β H)-eremophila-3, 7(11)-diene-12, 8 α ; 14, 6 α -diolide。

化合物 5: 白色无定形粉末; $C_{14}H_{14}O_3$; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾显色为蓝色斑点; 1H -NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 6.24 (1H, d, $J=9.4$ Hz, H-3), 5.47 (1H, th, $J=6.0, 1.5$ Hz, H-8), 7.88 (1H, d, $J=9.4$ Hz, H-4), 7.52 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5), 6.90 (1H, m, H-6), 4.04 (2H, q, $J=7.1$ Hz, H-1'), 1.28 (1H, t, $J=7.1$ Hz, H-2'), 1.79 (6H, dd, $J=12.4, 1.3$ Hz, H-4', 5'); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 162.4 (C-2), 113.0 (C-3), 144.4 (C-4), 128.9 (C-5), 112.5 (C-6), 162.0 (C-7), 101.0 (C-8), 155.7 (C-9), 111.8 (C-10), 65.1 (C-1'), 118.8 (C-2'), 138.3 (C-3'), 16.8 (C-4'), 24.4 (C-5')。结合文献[7], 鉴定其为 7-(3-methylbut-2-enoxy) umbelliferone。

化合物 6: 白色无定形粉末; $C_9H_6O_3$; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾显色为蓝色斑点; 1H -NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 6.14 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.86 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7.46 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5), 6.71 (1H, dd, $J=8.5, 2.5$ Hz, H-6), 6.65 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 162.4 (C-2), 111.5 (C-3), 144.7 (C-4), 129.2 (C-5), 113.3 (C-6), 161.6 (C-7), 102.0 (C-8), 155.9 (C-9), 110.6 (C-10)。结合文献[8], 鉴定其为 7-羟基香豆素 (umbelliferone)。

化合物 7: 白色无定形粉末; $C_{22}H_{26}O_8$; TLC 经体积分数 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾显色为黄色斑点; 1H -NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.14 (2H, s, -OH, 4', 4''), 6.66 (4H, s, H-2', 6', 2'', 6''), 4.66 (2H, d, $J=6.2$ Hz, H-2, 6), 4.12-4.29 (2H, m, H-4 α , 8 α), 3.81 (2H, m, H-4 β , 8 β), 3.80 (12H, s, H-3', 5', 3'', 5''), 2.99-3.16 (2H, m, H-1, 5); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 55.5 (C-1, 5), 87.6 (C-2, 6), 72.7 (C-4, 8), 133.1 (C-1', 1''), 104.4 (C-2', 6', 2'', 6''), 149.3 (C-3', 5', 3'', 5''), 136.1 (C-4', 4'')。结合文献[9], 鉴定其为 丁香脂素 [(+)-syringaresinol]。

化合物8:黄色油状物; $C_{18}H_{14}O_8$;TLC经体积分数10%硫酸-乙醇溶液喷雾显色为紫色斑点; ^1H-NMR (CD_3OD ,600 MHz) δ :4.42(1H,d, $J=10.5$ Hz,H-4),4.69(1H,d, $J=10.5$ Hz,H-4),7.58(1H,s,H-6),7.28(1H,d, $J=2.1$ Hz,H-2'),6.69(1H,d, $J=8.4$ Hz,H-5'),7.22(1H,dd, $J=8.4,2.1$ Hz,H-6'),7.08(1H,d, $J=2.4$ Hz,H-2''),6.65(1H,d, $J=8.4$ Hz,H-5''),7.00(1H,dd, $J=8.4,2.4$ Hz,H-6''); $^{13}C-NMR$ (CD_3OD ,150 MHz) δ :173.5(C-1),150.2(C-2),81.7(C-3),79.0(C-4),197.2(C-5),145.8(C-6),126.3(C-1'),116.1(C-2'),146.1(C-3'),152.6(C-4'),115.5(C-5'),124.0(C-6'),126.3(C-1''),119.5(C-2''),146.2(C-3''),150.3(C-4''),117.3(C-5''),126.6(C-6'')。结合文献[10],鉴定其为actaealactone。

化合物9:黄色油状物; $C_{15}H_{16}O_2$;TLC经体积分数10%硫酸-乙醇溶液喷雾显色为蓝色斑点; ^1H-NMR (CD_3OD ,600 MHz) δ :2.86(2H,dd, $J=9.3,6.0$ Hz,H-8),3.78(3H,s,H-15),6.26(1H,t, $J=2.1$ Hz,H-4),6.30(1H,br.t, $J=1.8$ Hz,H-2),6.32(1H,br.t, $J=2.0$ Hz,H-6),7.24(3H,m,H-10,12,14),7.32(2H,t, $J=7.5$ Hz,H-11,13); $^{13}C-NMR$ (CD_3OD ,150 MHz) δ :37.5(C-8,-CH₂),37.9(C-7,-CH₂),55.2(C-15),99.0(C-4),106.8(C-2),107.9(C-6),125.9(C-12),128.4(C-11,13),128.3(C-10,14),141.6(C-9),144.5(C-1),156.5(C-5),160.8(C-3)。结合文献[11],鉴定其为3-hydroxy-5-methoxybibenzyl。

化合物10:黄色油状物; $C_{14}H_{18}O_6$;TLC经体积分数10%硫酸-乙醇溶液喷雾显色为蓝色斑点; ^1H-NMR (CD_3OD ,600 MHz) δ :6.68(2H,s,H-2',6'),5.30(1H,s,H-6),4.39(2H,m,H-2,8a),5.30(1H,s,H-6),4.39(2H,m,H-2,8a),5.30(1H,s,H-6),4.39(2H,m,H-2,8a),4.15(1H,m,H-4a),3.93(1H,m,H-8b),3.55(1H,m,H-4b),3.88(6H,s,-OCH₃,3',5'),3.03(1H,m,H-5),2.93(1H,m,H-1); $^{13}C-NMR$ (CD_3OD ,150 MHz) δ :54.0(C-1),88.9(C-2),72.5(C-4),55.0(C-5),103.0(C-6),132.9(C-1',4'),149.3(C-3',5'),104.5(C-2,6'),56.7(-OCH₃,3',5')。结合文献[12],鉴定其为6-羟基-2-(4'-羟基-3',5'-二甲氧基苯基)-3,7-二氧杂双环-[3.3.0]-辛烷[6-hydroxy-2-(4'-hydroxy-3',5'-dimethoxyphenyl)-3,7-dioxo-bicyclo-octane]。

化合物11:褐色油状物; $C_{16}H_{20}O_7$;TLC经体积分数10%硫酸-乙醇溶液喷雾显色为紫色斑点; ^1H-NMR (CD_3OD ,600 MHz) δ :3.99(1H,dt, $J=10.1,5.6$ Hz,H-1),3.73(1H,dt, $J=10.1,6.8$ Hz,H-1),1.97(2H,m,H-2),4.63(1H,t, $J=7.1$ Hz,H-3),1.97(3H,s,H-10),4.26(1H,d, $J=7.8$ Hz,H-1'); $^{13}C-NMR$ (CD_3OD ,150 MHz) δ :66.7(C-1),38.9(C-2),60.0(C-3),79.2(C-4),69.6(C-5),64.6(C-6),60.0(C-7),64.9(C-8),78.0(C-9),3.7(C-10),104.4(C-1'),75.0(C-2'),78.1(C-3'),71.6(C-4'),77.9(C-5'),62.7(C-

6')。结合文献[13],鉴定其为bidensyneoside B。

本研究从舟叶橐吾全草乙醇提取物中分离鉴定出1个艾里莫芬烷型倍半萜二聚体(化合物1)、3个艾里莫芬烷型倍半萜(化合物2、化合物3和化合物4)、2个香豆素(化合物5和化合物6)、2个木脂素(化合物7和化合物8)、2个芳香族类化合物(化合物9和化合物10)及1个五聚乙炔葡萄糖苷(化合物11),均首次从舟叶橐吾中分离获得。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志: 第七十七卷第二分册[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 4.
- [2] 陈鹭声, 宋万志. 中国菊科药用植物研究概况[J]. 中草药, 1987, 18(9): 37-45.
- [3] 柳春梅. 舟叶橐吾、木里雪莲和狼紫草化学成分及生物活性研究[D]. 兰州: 兰州大学化学化工学院, 2008: 1-22.
- [4] WANG X, SUN L, HUANG K, et al. Phytochemical investigation and cytotoxic evaluation of the components of the medicinal plant *Ligularia atroviolacea* [J]. Chemistry and Biodiversity, 2010, 6(7): 1053-1065.
- [5] FEI D Q, LI S G, LIU C M, et al. Eremophilane-type sesquiterpene derivatives from the roots of *Ligularia lapathifolia* [J]. Journal of Natural Products, 2007, 70(2): 241-245.
- [6] HAN Y F, PAN J, GAO K, et al. Sesquiterpenes, nortriterpenes and other constituents from *Ligularia tongolensis* [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 2005, 53(10): 1338-1341.
- [7] LATIP J, HARTLEY T G, WATERMAN P G. Lignans and coumarins metabolites from *Melicope hayesii* [J]. Phytochemistry, 1999, 51(1): 107-110.
- [8] RAZDAN T K, QADRI B, HARKAR S, et al. Chromones and coumarins from *Skimmia laureola* [J]. Phytochemistry, 1987, 26(7): 2063-2069.
- [9] GENG C A, LIU X K. New macrocyclic diamide from *Rawolfia yunnanensis* Tsiang [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2008, 24(3): 303-305.
- [10] NUNTANAKORN P, JIANG B, EINBONG L S, et al. Polyphenolic constituents of *Actaea racemosa* [J]. Journal of Natural Products, 2006, 69(3): 314-318.
- [11] HANAWA F, YAMADA T, NAKASHIMA T. Phytoalexins from *Pinus strobus* bark infected with pinewood nematode, *Bursaphelenchus xylophilus* [J]. Phytochemistry, 2001, 57(2): 223-228.
- [12] 莫小宇, 麦景标. 两头毛三氯甲烷部位化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(23): 128-130.
- [13] WANG N, YAO X, ISHII R, et al. Antiallergic agents from natural sources. 3. Structures and inhibitory effects on nitric oxide production and histamine release of five novel polyacetylene glucosides from *Bidens parviflora* Willd. [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 2001, 49(8): 938-942.

(责任编辑: 张明霞)