

林荫千里光的化学成分

石宝俊^{1,2}, 俞桂新², 王峥涛^{1,2*}

(¹ 中国药科大学生药学教研室, 南京 210009; ² 上海中医药大学上海中药标准化研究中心, 上海 201203)

摘要 为了研究林荫千里光 *Senecio nemorensis* 的化学成分, 从林荫千里光中分离鉴定了 12 个已知化合物, 分别为烟酰胺 (I), 香草醛 (II), 丁香酸 (III), 丁香醛 (IV), 3-乙酰基-4-羟基苯甲酸 (V), 4,4-二甲基-1,7-庚二酸 (VI), 3-醛基吲哚 (VII), 咖啡酸乙酯 (VIII), 对-甲氧基桂皮酸葡萄糖酯 (IX), (6S,7E)-6-hydroxy-4,7-megastigmadien-3,9-dione (X), Annuionone D (XI) 和 (1'S,6'R)-abscisic acid (XII)。

关键词 林荫千里光; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号 R284.1 **文献标识码** A **文章编号** 1000-5048(2010)01-0026-03

Chemical constituents from *Senecio nemorensis*.

SHI Bao-jun¹, CHOU Gui-xin², WANG Zheng-tao^{1,2*}

¹ Department of Pharmacognosy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009; ² Shanghai R&D Center for Standardization of Traditional Chinese Medicine, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

Abstract To study the chemical constituents of *Senecio nemorensis*, 12 known compounds were isolated and identified, which were niacinamide (I), vanillin (II), syringic acid (III), syringaldehyde (IV), 3-acetyl-4-hydroxybenzoic acid (V), 4,4-dimethyl-1,7-heptanedioic acid (VI), 1H-indole-3-carboxaldehyde (VII), ethyl caffeate (VI-II), 1-O-(E)-p-methoxycinnamoyl-β-D-glucopyranoside (IX), (6S,7E)-6-hydroxy-4,7-megastigmadien-3,9-dione (X), Annuionone D (XI), and (1'S,6'R)-abscisic acid (XII), respectively.

Key words *Senecio nemorensis*; chemical constituents; structural identification

林荫千里光 (*Senecio nemorensis*) 是多年生草本, 又名黄菀, 具有治疗痢疾、肠炎、肝炎、结膜炎、中耳炎、痈疖疔毒的作用^[1]。程东亮等^[2]和 Meng 等^[3]对其倍半萜成分进行了研究, 为进一步研究该植物中有效成分, 本文对林荫千里光化学成分进行了研究。从二氯甲烷部位分离鉴定了 12 个化合物: 烟酰胺 (I), 香草醛 (II), 丁香酸 (III), 丁香醛 (IV), 3-乙酰-4-羟基苯甲酸 (V), 4,4-二甲基-1,7-庚二酸 (VI), 3-醛基吲哚 (VII), 咖啡酸乙酯 (VIII), 对-甲氧基桂皮酸葡萄糖酯 (IX), (6S,7E)-6-hydroxy-4,7-megastigmadien-3,9-dione (X), Annuionone D (XI), abscisic acid (XII)。其中化合物 V, IX~XII 为首次从该属植物中分离得到, 其他化合物均为种内首次发现。

1 仪器与材料

BUCHI Melting Point B-540 熔点测定仪, 温度未校正; Bruker AV-500 型核磁共振光谱仪; 硅胶 GF₂₅₄ 薄层板 (烟台江友硅胶开发有限公司), 柱色谱用硅胶 (200~300 目), 薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂) 以及 Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司产品); 所用试剂均为分析纯。

药材采集于新疆乌鲁木齐南山, 经上海中医药大学中药研究所生药鉴定室吴立宏老师鉴定为林荫千里光, 标本存在于上海中医药大学中药研究所标本室, 标本号 20070812。

2 提取分离

林荫千里光 15 kg, 用 80% 乙醇 300 L 加热回

流提取3次,回收溶剂至约10 L。冷藏、过滤,滤液用稀盐酸调pH至2,用二氯甲烷萃取,得二氯甲烷部分88 g。将二氯甲烷部分经硅胶柱色谱进行分离,以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,合并后的流分用薄层色谱法和Sephadex LH-20柱色谱分离纯化得到化合物:I(9 mg),II(40 mg),III(8 mg),IV(229 mg),V(34 mg),VI(15 mg),VII(14 mg),VIII(18 mg),IX(25 mg),X(14 mg),XI(21 mg),XII(19 mg)。

3 结构鉴定

化合物I 针状结晶,mp:129~130℃。ESI-MS m/z : 123[M+H]⁺,结合¹H NMR和¹³C NMR数据推测其分子式为C₆H₆ON₂。¹H NMR(500 Hz, CD₃OD)δ:8.92(1H, d, J = 1.6 Hz, H-2), 8.58(1H, dd, J = 4.8, 1.4 Hz, H-6), 8.18(1H, dt, J = 8.1, 1.9 Hz, H-4), 7.44(1H, dd, J = 4.8, 4.8 Hz, H-5)。¹³C NMR(125 Hz)δ:170.1(CO), 153.1(C-6), 149.8(C-2), 137.6(C-4), 131.7(C-3), 125.4(C-5)。以上数据与文献[4]报道的数据基本一致,故化合物I为烟酰胺。

化合物II 无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯),mp:81~83℃,ESI-MS m/z : 151[M-H]⁻,结合¹H NMR和¹³C NMR数据推测其分子式为C₈H₈O₃。¹H NMR(500 Hz, CDCl₃)δ:9.83(1H, s, CHO), 7.44(1H, dd, J = 8.5, 1.7 Hz, H-6), 7.42(1H, d, J = 1.7 Hz, H-2), 7.04(1H, s, J = 8.5 Hz, H-5), 6.38(1H, br. s, OH), 3.94(3H, s, OCH₃)。¹³C NMR(125 Hz)δ:190.9(CO), 151.8(C-4), 147.2(C-3), 129.8(C-1), 127.5(C-6), 114.4(C-5), 108.9(C-2)。以上数据与文献[5]报道的数据基本一致,确定化合物II为香草醛。

化合物III 白色针晶,mp:205~207℃,ESI-MS m/z : 395[2M-H]⁻,结合¹H NMR和¹³C NMR数据推测其分子式为C₉H₁₀O₅。¹H NMR(500 Hz, CD₃OD)δ:7.32(2H, s, H-2, 6), 3.88(3H, s, OMe)。¹³C NMR(125 Hz)δ:170.2(COOH), 149.1(C-4), 142.1(C-3, 5), 122.3(C-1), 108.7(C-2, 6), 56.5(OCH₃)。以上数据与文献[6]报道的数据基本一致,故化合物III为丁香酸。

化合物IV 白色针状结晶,mp:113~114℃,ESI-MS m/z :181[M-H]⁻,结合¹H NMR和¹³C NMR数据推测其分子式为C₉H₁₀O₄。¹H NMR(500 Hz, CDCl₃)δ:9.82(1H, s, CHO), 7.16(2H, s, H-2, 6), 6.15(H, s, OH), 3.97(6H, s, OCH₃)。¹³C NMR(125 Hz)δ:190.7(CHO), 147.4(C-3, 5), 140.9(C-4), 128.4(C-1), 106.7(C-2, 6), 56.5(OCH₃)。以上数据与文献[7]报道的数据基本一致,故化合物IV为丁香醛。

化合物V 无色针状结晶,mp:191~193℃,ESI-MS m/z :179[M-H]⁻,结合¹H NMR和¹³C NMR数据推测其分子式为C₉H₈O₄。¹H NMR(500 Hz, CD₃OD)δ:8.48(1H, d, J = 2.3 Hz, H-2), 8.08(1H, dd, J = 8.8, 2.3 Hz, H-6), 6.98(1H, d, J = 8.8 Hz, H-5), 2.54(3H, s, CH₃)。¹³C NMR(125 Hz)δ:196.9(CO), 171.5(COOH), 165.7(C-4), 135.0(C-6), 131.6(C-2), 128.5(C-1), 117.2(C-3), 112.3(C-5), 24.8(CH₃)。以上数据与文献[8]报道的数据基本一致,故化合物V为3-乙酰-4-羟基苯甲酸。

化合物VI 白色粉末,易溶于甲醇,丙酮;ESI-MS m/z : 187[M-H]⁻;分子式C₉H₁₆O₄;mp:104~107℃;¹H NMR[500 Hz, (CD₃)₂CO]δ:2.29(4H, t, J = 7.4 Hz, H-2, 6), 1.60(4H, m, H-3, 5), 1.36(6H, s, 2 × CH₃)。¹³C NMR(125 Hz)δ:174.8(C-1, 7), 34.1(C-2, 6), 29.8(C-3, 4), 29.6(C-5), 25.6(C-8, 9)。以上数据与文献[9]报道的数据基本一致,故化合物VI鉴定为4,4-二甲基-1,7-庚二酸。

化合物VII 无色黏稠物,ESI-MS m/z :146[M+H]⁺,结合¹H NMR和¹³C NMR数据推测其分子式为C₉H₇NO。¹H NMR[500 Hz, (CD₃)₂CO]δ:10.03(1H, s, CHO), 8.21(1H, d, J = 6.9 Hz, H-4), 8.18(1H, s, H-2), 7.54(1H, d, J = 7.3 Hz, H-7), 7.43-7.21(2H, m, H-5, 6)。¹³C NMR(125 Hz)δ:185.3(CHO), 138.0(C-2), 137.8(C-8), 124.5(C-9), 123.0(C-4), 122.2(C-6), 120.1(C-5), 112.9(C-3), 112.8(C-7)。以上数据与文献[10]报道的数据基本一致,故化合物VII为3-醛基吲哚。

化合物VIII 淡黄色针晶(乙酸乙酯),mp:145~147℃,ESI-MS m/z :207[M-H]⁻,415[2M-H]⁻,结合¹H NMR和¹³C NMR数据推测其分子式为C₁₁H₁₂O₄。¹H NMR(500 Hz, CDCl₃)δ:7.56(1H, d, J = 16.1 Hz, H-3), 7.16(1H, d, J = 2.0 Hz, H-5), 7.02(1H, dd, J = 8.3, 2.0 Hz, H-9), 6.86(1H, d, J = 8.3 Hz, H-8), 6.25(1H, d, J = 16.1 Hz, H-2), 4.26(2H, q, J = 7.1 Hz, -OCH₂-), 1.33(3H, t, J = 7.1 Hz, -CH₃)。¹³C NMR(125 Hz)δ:168.1(C-1), 114.4(C-2), 144.0(C-3), 127.4(C-4), 115.5(C-5), 145.1(C-6), 146.6(C-7), 116.4(C-8), 122.4(C-9), 60.7(-OCH₂-), 14.3(-CH₃)。以上数据与文献[11]报道数据基本一致,故鉴定化合物VIII为咖啡酸乙酯。

化合物IX 白色无定形粉末,ESI-MS m/z :341[M+H]⁺,结合¹H NMR和¹³C NMR数据推测其分子式为C₁₆H₂₀O₈。¹H NMR(500 Hz, CD₃OD)δ:7.65(1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.5(2H, d, J = 8.8 Hz, H-2, 6), 7.10(2H, d, J = 8.8 Hz, H-3, 5), 6.35(1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 4.97(1H, d, J = 7.4 Hz, H-1'), 3.80(3H, s, OCH₃), 3.91(1H, dd, J = 12.4, 2.0 Hz, H-6'α), 3.75(1H, m, H-6'β), 3.47~3.57(4H, m, H-2', 3', 4', 5')。¹³C NMR(125 Hz)δ:169.1(C-9), 160.0(C-4), 145.5(C-7), 130.4(C-2, 6), 129.4(C-1),

117.6 (C-3, 5), 116.5 (C-8), 101.3 (C-1'), 77.4 (C-5'), 77.3 (C-3'), 74.1 (C-2'), 70.7 (C-4'), 62.2 (C-6'), 52.3 (OCH₃)。以上数据与文献[12]报道的数据基本一致,故鉴定化合物IX为对-甲氧基桂皮酸葡萄糖酯。

化合物X 淡黄色黏稠物,ESI-MS m/z : 223 [M + H]⁺,结合¹H NMR和¹³C NMR数据推测其分子式为C₁₃H₁₈O₃。¹H NMR(500 Hz, CDCl₃) δ: 6.85 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 6.47 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 5.95 (1H, s, H-4), 2.50 (1H, d, J = 17.2 Hz, H-2a), 2.34 (1H, d, J = 17.2 Hz, H-2b), 2.31 (3H, s, H-10), 1.90 (3H, d, J = 1.2 Hz, H-13), 1.10 (3H, s, H-11), 1.03 (3H, s, H-12)。¹³C NMR(125 Hz) δ: 41.4 (C-1), 49.6 (C-2), 197.6 (C-3), 127.6 (C-4), 160.8 (C-5), 79.2 (C-6), 145.2 (C-7), 130.4 (C-8), 197.2 (C-9), 28.3 (C-10), 22.9 (C-11), 24.3 (C-12), 18.7 (C-13)。以上数据与文献[13]报道数据基本一致,故鉴定化合物X为(6*S*, 7*E*)-6-hydroxy-4,7-megastigmadien-3,9-dione(图1)。

化合物XI 无色油状物,ESI-MS m/z : 225 [M + H]⁺,结合¹H NMR和¹³C NMR数据推测其分子式为C₁₃H₂₀O₃。¹H NMR(500 Hz, CDCl₃) δ: 7.03 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7), 6.28 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8), 3.90 (1H, m, H-3), 2.40 (1H, d, J = 14.4 Hz, H-4a), 2.28 (3H, s, H-10), 1.65 (1H, d, J = 14.4 Hz, H-4b), 1.62 (1H, d, J = 14.4 Hz, H-2a), 1.27 (1H, d, J = 14.4 Hz, H-2b), 1.19 (3H, s, H-11), 1.19 (3H, s, H-12), 0.98 (3H, s, H-13)。¹³C NMR(125 Hz) δ: 35.1 (C-1), 46.6 (C-2), 63.9 (C-3), 40.5 (C-4), 67.3 (C-5), 69.4 (C-6), 142.5 (C-7), 132.6 (C-8), 197.5 (C-9), 28.2 (C-10), 19.8 (C-11), 29.3 (C-12), 24.9 (C-13)。以上数据与文献[14]报道数据基本一致,故鉴定化合物XI为Annuionone D(图1)。

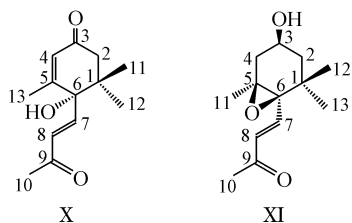


Figure 1 Chemical structure of compound X and XI

化合物XII 淡黄色黏稠物,ESI-MS m/z : 263 [M - H]⁻,结合¹H NMR和¹³C NMR数据推测其分子式为C₁₅H₂₀O₄。¹H NMR(500 Hz, CDCl₃) δ: 7.80 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-5), 6.19 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-4), 5.96 (1H, s, H-3'), 5.77 (1H, s, H-2), 2.49 (1H, d, J = 17.2 Hz, H-2'a), 2.31 (1H, d, J = 17.2 Hz, H-2'b), 2.04 (3H, s, H-6), 1.93 (3H, s, H-7'), 1.10 (3H, s, H-8'), 1.02 (3H, s, H-9')。¹³C NMR(125 Hz) δ: 170.2 (C-1), 117.9 (C-2), 151.3 (C-

3), 128.1 (C-4), 136.8 (C-5), 21.3 (C-6), 79.7 (C-1'), 162.6 (C-2'), 127.0 (C-3'), 198.2 (C-4'), 49.6 (C-5'), 41.6 (C-6'), 19.0 (C-7'), 23.0 (C-8'), 24.2 (C-9')。以上数据与文献[15]报道数据基本一致,故鉴定化合物XII为 abscisic acid。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局. 中华本草:第七卷[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:974-975.
- [2] 程东亮(Cheng DL),高建军(Gao JJ),杨立(Yang L). 森林千里光化学成分的研究[J]. 高等学校化学学报(*Chem J Chin Univ*),1992,13(6):781-783.
- [3] Meng FJ,Zhao H,Xie WD, et al. New eremophilanolactones from *Senecio nemorensis*. [J]. *Helv Chim Acta*,2007,90(2):2196-2199.
- [4] 洪承权(Hong CQ),朴香兰(Piao XL),楼彩霞(Lou CX). 泽泻化学成分分离与鉴定[J]. 重庆工学院学报(*J Chongqing Inst Technol*),2008,22(4):78-81.
- [5] 邹国安(Zou GA),王媛(Wang Y),杨峻山(Yang JS),等. 毛叶巴豆化学成分的研究[J]. 中国药学杂志(*Chin Pharm J*),2009,44(11):819-821.
- [6] 毕跃峰(Bi YF),郑晓珂(Zheng XK),冯卫生(Feng WS),等. 卷柏中化学成分分离与结构鉴定[J]. 药学学报(*Acta Pharm Sin*),2004,39(1):41-45.
- [7] 谢红刚(Xie HG),张宏武(Zhang HW),张江(Zhang J),等. 羊耳菊的化学成分[J]. 中国天然药物(*Chin J Nat Med*),2007,5(3):193-196.
- [8] Eltaoussi M,Péres B,Klupsch F, et al. Design and synthesis of benzofuranic derivatives as new ligands at the melatonin-binding site MT3[J]. *Bioorg Med Chem*,2008,16(9):4954-4962.
- [9] 杨学东(Yang XD),徐丽珍(Xu LZ),杨世林(Yang SL). 蝉翼藤茎化学成分研究(II)[J]. 中草药(*Chin Tradit Herb Drug*),2002,33(10):872-874.
- [10] Sugimoto O,Mori M,Moriya K, et al. Application of phosphonium salts to the reactions of various kinds of amides[J]. *Helv Chim Acta*,2001,84(5):1112-1118.
- [11] 尹永芹(Yin YQ),孔令义(Kong LY). 甘薯的化学成分[J]. 中国天然药物(*Chin J Nat Med*),2008,6(1):33-36.
- [12] Kim SR, Kim YC. Neuroprotective phenylpropanoid esters of rhamnose isolated from roots of *Scrophularia buergeriana*. [J]. *Phytochemistry*,2000,54(5):503-509.
- [13] Kisil W, Michalska K, Szneler E. Norisoprenoids from aerial parts of *Cichorium pumilum* [J]. *Biochem Syst Ecol*,2004,32(3):343-346.
- [14] Macas FA, Oliva RM, Varela RM, et al. Allelochemicals from sunflower leaves cv. Peredovick. [J]. *Phytochemistry*,1999,52(4):613-621.
- [15] del Refugio Ramos M,Jerz G,Villanueva S, et al. Two glucosylated abscisic acid derivatives from avocado seeds(*Persea americana* Mill. Lauraceae cv. Hass) [J]. *Phytochemistry*,2004,65(7):955-962.