

加拿大一枝黄花化学成分的研究

马腾, 翟晶, 白虹, 唐文照, 刘少超, 姚庆强*

(山东省医学科学院药物研究所 山东省罕见病重点实验室, 山东 济南 250062)

摘要: 目的 分离和鉴定加拿大一枝黄花 *Solidago canadensis* 的化学成分。方法 用色谱技术分离、纯化, 通过理化常数和波谱分析鉴定化合物结构。结果 从乙醇提取物中分离鉴定了7个化合物, 分别为2-羟基-6-甲氧基苯甲酸 (I)、3-甲酰吲哚 (II)、3 β ,4 α -二羟基-6 β -当归酰-13Z-烯-15,16-克罗烷内酯 (III)、3 β ,4 α -二羟基-6 β -巴豆酰-13Z-烯-15,16-克罗烷内酯 (IV)、 α -菠菜甾醇 (V)、山柰酚 (VI) 和槲皮素 (VII)。结论 化合物II为首次从该属植物中分离得到, 化合物I、III~V均为首次从该种植物中分离得到。

关键词: 加拿大一枝黄花; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R988.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-979X (2011) 00-0104-04

Chemical Constituents of Processed *Solidago canadensis*

Ma Teng, ZHAI Jing, Bai Hong, Tang Wen-zhao, Liu Shao-chao, Yao Qing-qiang

(Key Laboratory of Rare and Uncommon Diseases of Shandong Province, Institute of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Sciences, Jinan 250062)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Solidago canadensis*. **Methods** The compounds were isolated and purified by column chromatography and their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Seven compounds were isolated from *S. canadensis* and their structures were identified as 2-hydroxy-6-methoxybenzoic acid (I), 3-formylindole (II), 3 β ,4 α -diol-6 β -angeloxy-cleroda-13Z-en-15,16-olide (III), 3 β ,4 α -diol-6 β -tigloyoxy-cleroda-13Z-en-15,16-olide (IV), α -spinasterol (V), kaemferol (VI) and quercetin (VII). **Conclusion** Compound II was isolated from *Solidago* genus for the first time and compounds I, III~V were isolated from *S. canadensis* for the first time.

Key Words: *Solidago canadensis*; chemical constituents; structural identification

加拿大一枝黄花 (*Solidago canadensis* Lour.) 又称霸王花, 为菊科一枝黄花属植物加拿大一枝黄花的干燥全草, 原产北美^[1], 于20世纪30年代作为花卉引入我国, 后逸生野外, 扩散蔓延并对我国生态环境造成了危害, 被认为是一种入侵性很强的恶性杂草。加拿大一枝黄花在欧洲已有700多年的药用历史, 用于治疗慢性肾炎、膀胱炎、结石、风湿、糖尿病等疾病, 具有抗氧化、抗菌等药理作用^[2]。其化学成分复杂, 国外学者研究较多, 主要为二萜、黄酮类化合物。该植物在我国研究较少, 如能开发其药用价值, 一方面可以变废为宝, 另一方面对有效控制其蔓延有重要的指导意义。本实验对加拿大一枝黄花的化学成分进行了系统研究, 通过硅胶柱色谱技术分离得

到7个化合物, 并利用NMR、MS等波谱技术鉴定其结构, 分别为2-羟基-6-甲氧基苯甲酸 (I)、3-甲酰吲哚 (II)、3 β ,4 α -二羟基-6 β -当归酰-13Z-烯-15,16-克罗烷内酯 (III)、3 β ,4 α -二羟基-6 β -巴豆酰-13Z-烯-15,16-克罗烷内酯 (IV)、 α -菠菜甾醇 (V)、山柰酚 (VI) 和槲皮素 (VII)。

1 仪器、试剂与材料

SMP3高级数字式熔点测定仪 (STUART); Nicolet 670型红外光谱仪 (KBr压片, Thermo Nicolet Corporation); Agilent Trap VL型质谱仪 (HP Agilent); Bruker Avance 600型核磁共振仪 (瑞士Bruker公司)。柱层析用硅胶 (200~300目, 300~400目, 青岛海洋化工); 薄层层析用硅胶G、

收稿日期: 2011-01-06

作者简介: 马腾 (1985-), 女, 山东济宁人, 硕士, 研究方向为天然药物化学 E-mail: crystal_mt@163.com

*通讯作者: 姚庆强, 男, 博士, 硕士生导师 E-mail: yqingqiang@yahoo.com

GF254 (青岛海洋化工)。

加拿大一枝黄花由重庆市药物种植研究所提供,产地上海市,经重庆市药物种植研究所易思荣三氯甲烷鉴定为加拿大一枝黄花 (*S. canadensis* Lour.) 的干燥全草。

2 提取与分离

加拿大一枝黄花干燥全草10 kg,粉碎,95%乙醇回流提取3次,减压回收乙醇,得浸膏,水混悬后依次用三氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇提取,得到3个不同极性提取物。三氯甲烷提取物经聚酰胺柱层析,水:乙醇(100:0~0:100)梯度洗脱,得到4个流分,分别编号为A、B、C、D。A流分经硅胶柱色

谱,二氯甲烷:甲醇(100:0~60:40)梯度洗脱,薄层色谱检测,分离得到化合物I~IV。其中,二氯甲烷:甲醇(99:1)洗脱得到化合物I;二氯甲烷:甲醇(98:2)洗脱得到化合物II;二氯甲烷:甲醇(90:10)洗脱得到化合物III和IV。C流分经硅胶柱色谱,石油醚:丙酮(100:0~60:40)梯度洗脱,薄层色谱检测,石油醚:丙酮(90:10)得到化合物V。乙酸乙酯提取物经硅胶柱色谱,二氯甲烷:甲醇(60:40)梯度洗脱,薄层色谱检测,分离得到化合物VI和VII。其中,二氯甲烷:甲醇(95:5)洗脱得到化合物VI;二氯甲烷:甲醇(90:10)洗脱得到化合物VII。

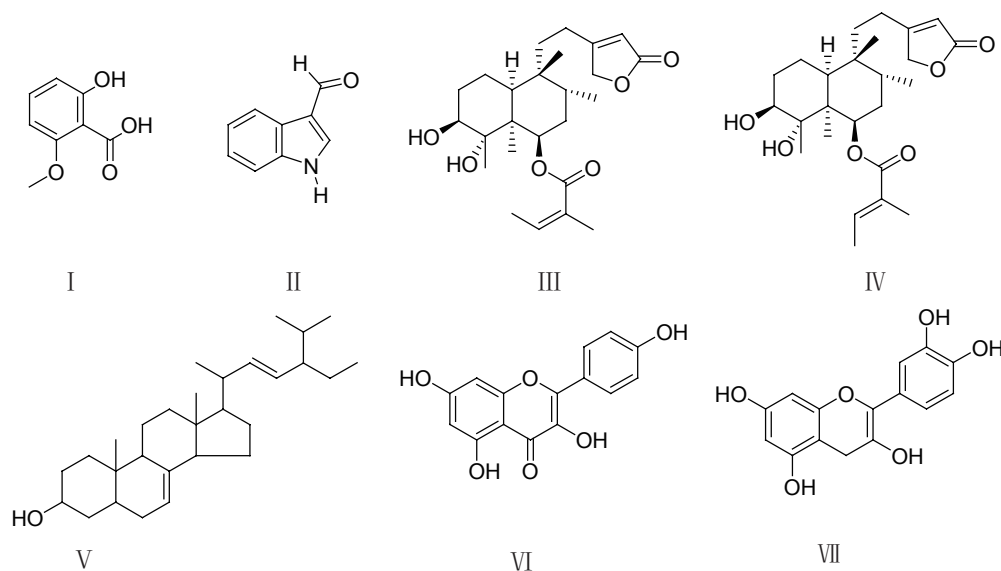


图1 化合物I~VII的化学结构

3 结构鉴定

化合物I:无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯),mp 142~143 °C。ESI-MS正离子检测:169 [M+H]⁺,191 [M+Na]⁺,负离子检测:167 [M-H]⁻。相对分子质量168。IR (KBr) vcm^{-1} : 3 149, 2 952, 1 690, 1 621。¹H-NMR (DMSO, 600 MHz) δ ppm: 4.08 (s, -OCH₃), 6.50 (d, J = 8.4 Hz, H-3), 7.41 (t, J = 8.4 Hz, H-4), 6.74 (d, J = 8.4 Hz, H-5), 11.4 (-OH), 12.2 (-COOH)。¹³C-NMR (DMSO, 150 MHz) δ ppm: 101.2 (C-1), 163.9 (C-2), 112.1 (C-3), 135.3 (C-4), 101.0 (C-5), 158.2 (C-6), 170.8 (C=O), 56.8 (OCH₃)。光谱数据与文献[3]报道的数据基本一致,故确定该化合物为2-羟基-6-甲氧基苯甲酸(2-hydroxy-6-methoxybenzoic acid)。

化合物II:淡黄色针状结晶(甲醇),mp 113~115 °C。ESI-MS m/z : 146 [M+H]⁺, 168 [M+Na]⁺。与生物碱试剂碘化铋钾反应呈阳性。¹H-NMR (DMSO, 600 MHz) δ ppm: 12.20 (s, H-1), 8.09 (d, J = 7.8 Hz, H-2), 8.30 (d, J = 2.4 Hz, H-4), 7.27 (m, H-5, 6), 7.51 (J = 7.8 Hz, d, H-7)。¹³C-NMR (DMSO, 150 MHz) δ ppm: δ 137.0 (C-2), 118.0 (C-3), 112.3 (C-4), 123.4 (C-5), 122.1 (C-6), 121.0 (C-7), 138.4 (C-8), 124.0 (C-9), 184.9 (C-10)。通过与文献[4]的氢谱和碳谱对照,确定该化合物为3-甲酰吲哚(3-formylindole)。

化合物III:白色针状结晶(二氯甲烷-甲醇),mp 170.8~172.8 °C。ESI-MS正离子检测:407 [M+H]⁺,负离子检测:405 [M-H]⁻。相对分子质

量406, 分子式 $C_{23}H_{34}O_6$ 。IR(KBr) vcm^{-1} : 3 540, 1 775, 1 750, 1 700, 1 635, 1 520, 1 415, 1 375。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δppm : 3.37 (t, $J=2.0$ Hz, H-3), 4.90 (t, $J=3.0$ Hz, H-6), 5.86 (q, $J=2.0$ Hz, H-14), 4.77 (d, $J=2.0$ Hz, H-16a, 16b), 0.88 (d, $J=7.0$ Hz, H-17), 1.25 (s, H-18), 1.22 (s, H-19), 1.06 (s, H-20)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δppm : 19.2 (C-1), 29.9 (C-2), 75.4 (C-3), 77.8 (C-4), 46.4 (C-5), 75.3 (C-6), 32.9 (C-7), 31.9 (C-8), 38.7 (C-9), 42.2 (C-10), 33.1 (C-11), 23.4 (C-12), 174.0 (C-13), 115.2 (C-14), 170.9 (C-15), 73.1 (C-16), 15.3 (C-17), 28.4 (C-18), 23.5 (C-19), 21.7 (C-20), 166.9 (C-1'), 127.8 (C-2'), 136.9 (C-3'), 15.7 (C-4'), 20.4 (C-5')。以上波谱数据与文献[5]报道基本一致, 确定该化合物为3 β ,4 α -二羟基-6 β -当归酰-13Z-烯-15,16-克罗烷内酯 (3 β ,4 α -diol-6 β -angeloxy-cleroda-13Z-en-15,16-olide)。

化合物IV: 白色针状结晶 (二氯甲烷-甲醇), mp 170.8~172.8 $^{\circ}\text{C}$ 。ESI-MS正离子检测: 407 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 负离子检测: 405 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。相对分子质量406。IR(KBr) vcm^{-1} : 3 540, 1 775, 1 750, 1 700, 1 635, 1 520, 1 415, 1 375。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δppm : 3.39 (t, $J=2.0$ Hz, H-3), 4.90 (t, $J=3.0$ Hz, H-6), 5.86 (q, $J=2.0$ Hz, H-14), 4.78 (d, $J=2.0$ Hz, H-16a, b), 0.88 (d, $J=7.0$ Hz, H-17), 1.25 (s, H-18), 1.23 (s, H-19), 1.07 (s, H-20)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δppm : 19.7 (C-1), 29.9 (C-2), 75.5 (C-3), 77.8 (C-4), 46.4 (C-5), 75.3 (C-6), 32.9 (C-7), 31.9 (C-8), 38.6 (C-9), 42.2 (C-10), 33.1 (C-11), 23.4 (C-12), 174.0 (C-13), 115.2 (C-14), 170.9 (C-15), 73.1 (C-16), 15.3 (C-17), 28.4 (C-18), 23.5 (C-19), 21.7 (C-20), 166.9 (C-1'), 129.4 (C-2'), 138.0 (C-3'), 14.8 (C-4'), 12.5 (C-5')。以上波谱数据与文献[5]报道基本一致, 确定该化合物为3 β ,4 α -二羟基-6 β -巴豆酰-13Z-烯-15,16-克罗烷内酯 (3 β ,4 α -diol-6 β -tigloyloxy-cleroda-13Z-en-15,16-olide)。

化合物V: 无色针状结晶 (石油醚-乙酸乙酯), mp 171~172 $^{\circ}\text{C}$ 。ESI-MS正离子检测: 413 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 负离子检测: 411 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。相对分子质量412。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δppm : δ 0.56 (s,

H-18), 0.80 (s, H-19), 0.81 (s, H-26), 0.82 (s, H-27), 0.86 (d, $J=6.4$ Hz, H-29), 1.04 (d, $J=6.2$ Hz, H-21), 5.03 (dd, $J=8.8, 8.7$ Hz, H-22 或 H-23), 5.17 (dd, $J=8.7, 8.8$ Hz, H-22 或 H-23), 3.61 (m, H-3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δppm : δ 37.1 (C-1), 31.4 (C-2), 71.1 (C-3), 38.0 (C-4), 40.2 (C-5), 29.6 (C-6), 117.5 (C-7), 139.6 (C-8), 49.4 (C-9), 34.2 (C-10), 21.5 (C-11), 39.5 (C-12), 43.3 (C-13), 55.1 (C-14), 23.0 (C-15), 28.5 (C-16), 55.8 (C-17), 12.0 (C-18), 13.1 (C-19), 40.9 (C-20), 21.1 (C-21), 138.2 (C-22), 129.4 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 19.0 (C-26), 21.5 (C-27), 25.4 (C-28), 12.3 (C-29)。光谱数据与文献[6]报道的 α -菠菜甾醇数据一致, 故确定化合物V为 α -菠菜甾醇 (α -spinasterol)。

化合物VI: 黄色粉末, mp 276~278 $^{\circ}\text{C}$ 。ESI-MS正离子检测: 287 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 309 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 负离子检测: 285 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。相对分子质量为286, 分子式 $C_{15}H_{10}O_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δppm : 8.15 (d, $J=8.8$ Hz, H-2, 6), 7.01 (d, $J=8.8$ Hz, H-3, 5), 6.54 (d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.26 (d, $J=2.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δppm : 146.9 (C-2), 136.4 (C-3), 176.4 (C-4), 162.2 (C-5), 99.0 (C-6), 164.9 (C-7), 94.2 (C-8), 157.7 (C-9), 104.2 (C-10), 123.2 (C-1), 130.3 (C-2), 116.2 (C-3), 160.0 (C-4), 116.2 (C-5), 130.3 (C-6)。综合以上数据, 与文献[7]对照基本一致, 故确定该化合物为山奈酚 (kaempferol)。

化合物VII: 黄色粉末, mp 310~312 $^{\circ}\text{C}$ 。ESI-MS正离子检测: 303 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 325 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 负离子检测: 301 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。相对分子质量为302, 分子式 $C_{15}H_{10}O_7$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δppm : 6.12 (d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.32 (d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.82 (d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.67 (d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.57 (dd, $J=2.0, 8.4$ Hz, H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δppm : 148.0 (C-2), 137.2 (C-3), 177.3 (C-4), 158.2 (C-5), 99.2 (C-6), 165.6 (C-7), 94.4 (C-8), 162.5 (C-9), 104.5 (C-10), 124.2 (C-1'), 116.0 (C-2'), 146.2 (C-3'), 148.8 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.7 (C-6')。与文献[8]报道数据基本一致, 故确定该化合物为槲皮素 (quercetin)。

优选大孔树脂纯化甜菊苷的研究

李娜¹, 陈智², 田景振^{1*}

(1. 山东中医药大学; 2. 济南市第二人民医院, 山东 济南 250001)

摘要: 目的 研究不同型号大孔树脂纯化甜菊苷的工艺条件及参数, 为甜菊苷的工业化生产提供参考。方法 考察静态饱和吸附量、动态吸附量及解吸的性能, 以甜菊苷转移率及含量为指标, 确定甜菊苷的最佳纯化工艺。结果 4种树脂中, AB-8大孔树脂吸附和解析甜菊苷的能力最好, 最佳工艺条件为: 上样液浓度9 mg/mL, 80 %乙醇以3 mL/min速度洗脱, 洗脱率达90 %以上。结论 AB-8树脂综合性能较好, 适于分离纯化甜菊苷。

关键词: 甜菊苷; 大孔树脂; 纯化

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-979X(2011)00-0107-03

Optimization of Purification of Stevioside by Macroporous Adsorption Resins

LI Na¹, CHEN Zhi², TIAN Jing-zhen¹

(1. Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China;

2. The Second People's Hospital of Jinan, Jinan 250001, China)

Abstract: Objective To study the technological conditions and parameters for purification of stevioside with different types of macroporous resin and to provide reference for industrial production of stevioside. **Methods** The optimum purification technology was determined by comparing the static saturated absorptive capacity, dynamic absorptive capacity and desorption performance of different resins. **Results** Among 4 resins, AB-8 macroporous resin showed optimum adsorption and elution performance. The optimal technological condition was as follows: loading concentration was 9 mg•mL⁻¹, and the column was eluted with 80 % ethanol at the rate of 3 mL/min. 90 % of stevioside could be eluted. **Conclusion** AB-8 showed preferable comprehensive properties and was suitable for purification of stevioside.

Key Words: stevioside; macroporous resins; purification

大孔树脂是近年国内外新发展的分离技术, 广泛应用于医药领域特别是天然药物的精制, 是提取分离

中草药有效成分的一种新方法^[1]。目前国内外提取甜菊苷均采用树脂法。本文参考相关文献^[2], 考察了不

收稿日期: 2010-07-13

作者简介: 李娜(1985-), 女, 山东泰安人, 硕士研究生, 中药学专业 E-mail: nana-xi-li@163.com

*通讯作者: 田景振(1957-), 教授, 博士生导师 Tel: 0531-89628080 E-mail: tianjingzhen @163.com

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[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 74.
- [2] Apàti Pál, Houghton P J, Kery A. HPLC investigation of antioxidant components in *Solidago herba*[J]. *Acta Pharm Hung*, 2004, 74 (4): 223.
- [3] Blanca R, Maria A, Rogelio R, et al. Smooth muscle relaxant action of benzyl benzoates and salicylic acid derivatives from *Brickellia Vero-nicaefolia* on isolated guinea-pig ileum[J]. *Planta Med*, 2005, 71: 320-325.
- [4] 左丽, 李建北, 徐景. 板蓝根的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32 (8): 688-691.
- [5] Goswami A, Barua R N, Sharma R P. Clerodanes from *Solidago virgaurea*[J]. *Phytochemistry*, 1984, 23 (4): 837-841.
- [6] 赵晓亚, 孙汉董, 吴继洲. 冷水七根茎的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30 (8): 584-586.
- [7] 贾陆, 敬林林, 周胜安, 等. 地桃花化学成分研究 I 黄酮类化学成分[J]. 中国医药工业杂志, 2009, 40 (9): 662-665.
- [8] 王洪伦, 李玉林, 王小艳, 等. 柴达木盆地唐古特白刺种子的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19 (4): 614-616.