



· 化学 ·

菊叶千里光的一个新木脂素苷

林生^{1,2}, 张中晓¹, 沈云亨¹, 李慧良¹, 单磊¹,
柳润辉¹, 徐希科¹, 张卫东^{1,*}

(1. 第二军医大学 药学院, 上海 200433)

2. 中国医学科学院 北京协和医学院 药物研究所 中草药物质基础与
资源利用教育部重点实验室, 北京 100050

3. 上海交通大学 药学院, 上海 200240)

[摘要] 目的: 对菊科千里光属植物菊叶千里光 *Senecio chrysanthemoides* 全草乙醇提取物的水溶性部位的化学成分进行研究。方法: 利用多种色谱技术进行分离纯化, 并通过现代波谱学和化学方法鉴定其结构。结果: 从菊叶千里光的水溶性部位分离鉴定了 18 个苷类成分, 分别为 6 个木脂素苷: 5'-methoxyligustinenoside B (1), hyuganocide IIIb (2), citusin A (3), alachanolside A (4), citusin B (5) 和 dehydromiconiferyl alcohol 4'-di-O-β-D-glucopyranoside (6); 3 个苯丙素苷: osmanthuside G (7), syringin (8) 和 dehydrosyringin (9); 3 个苯乙醇苷: 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) ethanol 4-O-β-D-glucopyranoside (10), 2-phenylethylβ-gentiobioside (11) 和 phenethylβ-D-glucopyranoside (12); 3 个苜蓿苷: nicoenoside (13), benzyl-β-D-glucopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside (14) 和 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzyl alcohol 4-O-β-D-glucopyranoside (15); 2 个紫罗兰烯苷: icaride B₂ (16) 和 sonchunioside C (17); 以及 1 个生物碱苷: 1-[(β-D-glucopyranosyloxy)methyl]-5,6-dihydropyrrolizine-7-one (18)。结论: 化合物 1 为一个新木脂素苷, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 千里光属; 菊叶千里光; 木脂素; 化学成分; 5'-methoxyligustinenoside B

菊叶千里光 *Senecio chrysanthemoides* DC. 为菊科千里光属植物, 俗称土三七、天青地红, 分布于西南、湖北、湖南、西藏等地。收载于《西藏常用中草药》, 以全草及根入药, 性味温淡, 具有活血、消肿的功效。用于治疗跌打损伤, 痛疮肿疡^[1]。印度学者曾对菊叶千里光地上部位的化学成分进行研究, 从中分离鉴定了 2 个呋喃艾里莫芬烷型倍半萜^[2-3]。此后, 在国内外文献中未见其化学成分的研究报道。

为揭示一些民间中草药的成分组成及其特点, 同时为创新药物先导化合物发现等研究提供结构多样性的天然产物样品, 作者首次对菊叶千里光全草的化学成分进行系统的研究, 前文报道了其乙酸乙酯部位 25 个化合物的分离和结构鉴定^[4], 本文详细

报道从菊叶千里光全草 95% 乙醇提取物经乙酸乙酯萃取后的水相部分中 18 个苷类成分的分离和结构鉴定, 其中化合物 1 为一个新木脂素苷, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

化合物 1 为无色固体, $[\alpha]_D^{20} - 33.3^\circ$ (c 0.43 MeOH)。根据 HR-ESI-MS 确定其分子式为 $C_{33}H_{46}O_8$ (m/z 753.2600 $[M+Na]^+$)。化合物 1 与文献报道的 ligustinenoside B 的 ¹H 和 ¹³C NMR 数据非常相似^[5], 只是在 ligustinenoside B 中其中 1 组归属于 ABX 偶合系统的芳香环质子在化合物 1 中变成对称的 2 个单峰质子 [δ_H 6.73 (2H, s, H-2', 6')], 同时化合物 1 比 ligustinenoside B 多了 1 个甲氧基信号, 见图 1, 推测化合物 1 存在 1 个对称的 1,3,4,5-四取代芳环, 这一推断得到化合物 1 的 HMBC 谱实验数据的证实。在 HMBC 谱中, 对称的 2 个单峰质子 [δ_H 6.73 (2H, s, H-2', 6')] 与 C-7' 有远程相关, 对称的 2 个甲氧基信号与 δ_C 154.5 (C-3', 5') 有远程相关, 因此, 确定了化合物 1 为 ligustinenoside B 的 5'-甲氧基衍生物, 并通过 ¹H-¹H COSY, gHSQC 和

[稿件编号] 20101031002

[基金项目] 上海市科技基金项目 (07DZ19728, 06DZ19717, 06DZ19005)

[通信作者] * 张卫东, Tel (021) 81871244, Fax (021) 81871244,
Email wdzhang@hotmail.com

gHMBC 谱对其氢碳共振信号进行了准确归属, 见图 2。化合物 1 经酸水解只得到 *D*-葡萄糖^[6] $\{[\alpha]_D^{20} + 43.2^\circ, \text{H}_2\text{O}\}$, 并根据 2 个端基氢的偶合常数 $J = 7.8 \text{ Hz}$ 证实了 1 含有 2 分子 β -*D*-葡萄糖基。

根据化合物 1 中 H-7 的偶合常数, 碳谱中 $\Delta\delta_{\text{C}8-\text{C}7}$ 大小和 CD 谱对其构型进行确定。在 $\text{MeOH}-d_4$ 中, 化合物 1 的 $J_{78} = 5.4 \text{ Hz}$ 说明 7, 8 位为 *threo* 型^[7], 同时 $\Delta\delta_{\text{C}8-\text{C}7}$ 值为 13.8 大于 12.0 也证实了 7,

8 位为 *threo* 型^[8]。与文献相比, 化合物 1 的 CD 谱在 205~250 nm 显示负的 Cotton 效应, 见图 3, 确定其 8 位的绝对构型为 *R*^[5,7], 即化合物 1 与 *ligusinenoside B* 的绝对构型完全一致, 均为 7*R*, 8*R*。综上所述, 确定了化合物 1 的结构为 $(-)-(7*R*, 8*R*, 7'E)-4, 7, 9, 9'$ -tetrahydroxy-3, 3', 5'-trimethoxy-8-4'-oxyneolignan-7'-ene-4, 9'-di- β -*D*-glucopyranoside 并命名为 5'-methoxyligusinenoside B。

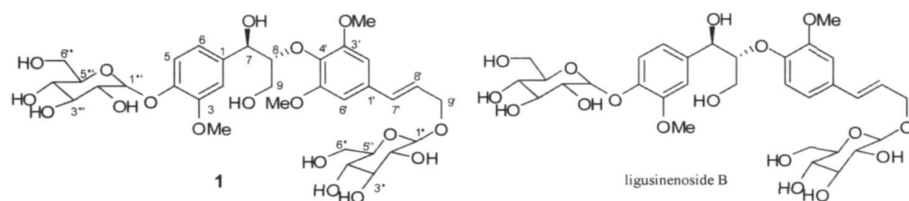


图 1 化合物 1 和 *ligusinenoside B* 结构

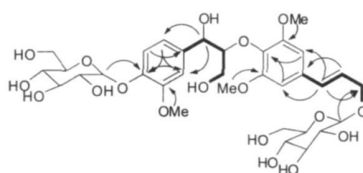


图 2 化合物 1 主要的 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 相关 (粗线) 和 HMBC 相关 (箭头)

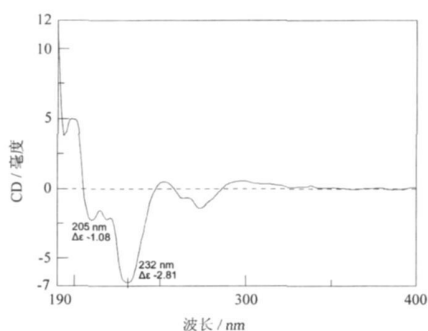


图 3 化合物 1 的 CD 谱 (MeOH)

1 仪器与材料

^1D 和 ^2D NMR 在 Bruker Avance 600 核磁共振仪上测定, 以 TMS 作为内标。Agilent LC/MSD Trap XCT 质谱仪。GF254 薄层色谱硅胶板及制备型 GF254 薄层色谱硅胶板均为烟台汇友硅胶发展公司产品; 凝胶 Sephadex LH-20 (40~70 μm) 为瑞典

Amersham Pharmacia Biotech AB 公司产品; 反相填充材料 YMC-GEL ODS-A (50 μm) 为美国 YMC 公司产品。中压液相色谱仪 (Büchi Gradient Former B-687, Rp C₁₈, 43~60 μm , Pharmacia 公司)。HPLC 制备用 Waters 600 高效液相色谱仪, Kromasil ODS 半制备色谱柱 (10 mm $\times$ 300 mm, 5 μm), PDA 紫外检测器。

菊叶千里光药材于 2008 年 8 月采自西藏林芝, 由第二军医大学药学院生药室张汉明教授鉴定为菊叶千里光 *S. chrysanthemoides* 的干燥全草, 标本现存于第二军医大学药学院天然药物化学教研室, 标本号为 No. 2008-09-01。

2 提取分离

干燥的菊叶千里光全草 (2.9 kg), 粉碎后用 95% 乙醇回流提取 3 次。提取液减压浓缩成浸膏后将其混悬于水中, 用乙酸乙酯萃取 5 次, 每次 600 mL; 减压回收溶剂后得乙酸乙酯部位 (60 g) 和水相部位 (185 g)。

水相部位进行大孔树脂柱色谱分离, 分别用水, 30% 乙醇, 70% 乙醇和 95% 乙醇进行梯度洗脱, 洗脱液减压回收得到相应的 4 个洗脱部位。30% 乙醇洗脱部分 (48 g) 用反相中压液相色谱分离, 20%~100% 甲醇梯度洗脱, 一共得到 A~E 5 个洗脱部分。B 部分经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化 (甲醇), 再经反相 HPLC 制备纯化 (乙腈-水 10:90) 得到化合物



11 (7.3 mg)和 **14** (8.2 mg)。C 部分经正相硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (20: 1~ 50: 50)梯度洗脱, 得到 4 个亚组分 (C₁~ C₄)。C₂ 组分经反相 HPLC 制备纯化 (乙腈-水 15: 85) 得到化合物 **6** (6.7 mg)。C₃ 亚组分经 Sephadex LH-20 柱色谱反复纯化 (甲醇), 再经反相 HPLC 制备纯化 (乙腈-水 13: 87) 得到化合物 **1** (6.8 mg)。D 部分经正相硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (20: 1~ 50: 50)梯度洗脱, 得到 3 个亚组分 (D₁~ D₃)。D₂ 和 D₃ 亚组分分别经 Sephadex LH-20 柱色谱反复纯化 (甲醇), 再经反相 HPLC 制备纯化 (乙腈-水 15: 85) 得到化合物 **2** (5.3 mg), **3** (3.9 mg), **4** (5.3 mg), **5** (20.2 mg), **7** (5.8 mg), **8** (2.8 mg)和 **9** (3.3 mg)。70% 甲醇洗脱部位 (29 g)经正相硅胶 (200 g)柱色谱分离, 用乙酸乙酯-甲醇 (20: 1~ 0: 100)~ 50% 乙醇进行梯度洗脱, 洗脱液经薄层色谱检测, 合并相似组成的洗脱液, 回收溶剂得 F~ J 5 个洗脱部分。G 和 H 部分分别经反相中压液相色谱分离, 20~ 100% 甲醇梯度洗脱, 得到相应的 4 个亚组分 (G₁~ G₄)和 (H₁~ H₄)。G₂ 和 G₃ 亚组分经反相 HPLC 制备纯化 (乙腈-水 18: 82) 得到化合物 **10** (4.2 mg), **12** (6.0 mg), **13** (2.3 mg)和 **15** (2.5 mg)。H₂ 和 H₃ 亚组分经反相 HPLC 制备纯化 (乙腈-水 20: 80) 得到化合物 **16** (6.6 mg), **17** (3.9 mg)和 **18** (6.9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 无色固体, $[\alpha]_D^{20} - 33.3^\circ$ (*c* 0.43 M ϵ OH); UV (M ϵ OH) λ_{max} ($\lg \epsilon$) 225 (2.06), 273 (1.82) nm; CD (M ϵ OH) 272 ($\Delta \epsilon - 0.63$), 232 ($\Delta \epsilon - 2.81$), 205 ($\Delta \epsilon - 1.08$) nm; IR (KBr) ν_{max} 3 428 2 982 1 632 1 522 cm^{-1} ; ¹H-NMR (M ϵ OH-*d*₄, 600 MHz)和 ¹³C-NMR (M ϵ OH-*d*₄, 150 MHz) 数据见表 1; ESI/MS *m/z* 753 [M + Na]⁺, 729 [M - H]⁻ 和 765 [M + Cl]⁺; HR-ESI/MS *m/z* 753.260 0 [M + Na]⁺ (calcd for C₃₃H₄₆O₈Na 753.258 2)。

化合物 **2** 无色固体; ESI/MS *m/z* 561 [M + Na]⁺, 537 [M - H]⁻; ¹H-NMR (M ϵ OH-*d*₄, 600 MHz) δ 7.02 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 6.75 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.86 (1H, dd, *J* = 8.4 1.8 Hz, H-6), 4.82 (1H, d, *J* = 5.4 Hz, H-7), 4.29 (1H, m, H-8), 3.73 (1H, dd, *J* = 12.0 4.2 Hz, H-9a), 3.46 (1H, dd, *J* = 12.0 5.4 Hz, H-9b), 7.07 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.92

表 1 化合物 ¹核磁数据

No.	1 (M ϵ OH- <i>d</i> ₄)				
	¹ H	¹³ C	No.	¹ H	¹³ C
1		137.6	1''	4.85d (7.8)	103.0
2	7.06d (2.4)	112.4	2''	3.46dd (7.8 8.4)	74.9
3		150.5	3''	3.45dd (8.4 8.4)	78.1
4		147.2	4''	3.38m	71.4
5	7.12d (8.4)	117.7	5''	3.39m	78.0
6	6.91dd (8.4 2.4)	120.8	6''a	3.86dd (12.0 2.4)	62.5
7	4.93d (5.4)	73.8	6''b	3.68dd (12.0 2.4)	
8	4.24m	87.2	1'''	4.38d (7.8)	103.4
9a	3.88dd (12.0 5.4)	61.5	2'''	3.23dd (7.8 8.4)	75.2
9b	3.56dd (12.0 3.6)		3'''	3.29dd (8.4 8.4)	78.2
1'		134.5	4'''	3.30m	71.7
2'	6.73s	105.0	5'''	3.35m	77.8
3'		154.5	6'''a	3.86dd (12.0 2.4)	62.8
4'		136.5	6'''b	3.68dd (12.0 2.4)	
5'		154.5	OM e	3.83s 3.81s	56.7
6'	6.73s	105.0			
7'	6.61d (16.2)	133.5			
8'	6.31d (16.2 6.0)	126.6			
9'a	4.51dd (12.6 6.0)	70.7			
9'b	4.34dd (12.6 6.0)				

注: ¹数据由核磁测定。C-H 相关归属由 DEPT, HSQC, HMBC 以及 ¹H-¹H COSY 确定。

(1H, dd, *J* = 8.4 2.4 Hz, H-6'), 6.60 (1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-7'), 6.26 (1H, dd, *J* = 16.2 6.0 Hz, H-8'), 4.48 (1H, dd, *J* = 13.2 6.0 Hz, H-9'a), 4.30 (1H, dd, *J* = 13.2 6.0 Hz, H-9'b), 4.35 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1''), 3.22~ 3.38 (4H, m, H-2''~ 5''), 3.86 (1H, dd, *J* = 12.0 2.4 Hz, H-6a''), 3.68 (1H, dd, *J* = 12.0 5.4 Hz, H-6b''), 3.87 (3H, s, OM e), 3.82 (3H, s, OM e); ¹³C-NMR (M ϵ OH-*d*₄, 150 MHz) δ 134.2 (C-1), 112.1 (C-2), 14913 (C23), 14716 (C24), 11613 (C25), 12112 (C26), 7415 (C27), 8714 (C28), 6214 (C29), 13313 (C21c), 11118 (C22c), 15211 (C23c), 14919 (C24c), 11911 (C25c), 12115 (C26c), 13412 (C27c), 12517 (C28c), 7115 (C29c), 10313 (C21d), 7511 (C22d), 7812 (C23d), 7115 (C24d), 7718 (C25d), 6217 (C26d)。以上数据与文献 [9]报道的 hyuganosile 数据一致。

化合物 **3** 无色固体; ESI/MS *m/z* 561 [M + Na]⁺, 537 [M - H]⁻; ¹H-NMR (M ϵ OH-*d*₄, 600 MHz) δ 7.104 (1H, br d, H-2), 7.11 (1H, d, *J* = 8.14 Hz, H-25), 6.195 (1H, dd, *J* = 8.14 2.14 Hz, H-26), 4.193 (1H, d, *J* = 5.14 Hz, H-27), 4.133 (1H, m, H-28), 3.176



(1H, dd $J = 121.0$ 41.8 Hz H29a), 3152 (1H, dd $J = 121.0$ 31.6 Hz H29b), 7111 (1H, d $J = 11.8$ Hz H2c), 6196 (1H, d $J = 81.4$ Hz H25c), 6189 (1H, dd $J = 81.4$ 11.8 Hz H26c), 6152 (1H, d $J = 161.2$ Hz H27c), 6125 (1H, dd $J = 161.2$ 61.0 Hz H28c), 4120 (2H, d $J = 61.0$ Hz H229c), 4180 (1H, d $J = 71.8$ Hz H21d), 3132 ~ 3150 (4H, m, H22d ~ 5d), 3186 (1H, dd $J = 121.0$ 21.4 Hz H26ad), 3167 (1H, dd $J = 121.0$ 51.4 Hz H26bd), 3187 (3H, s, OMe), 3182 (3H, s, OMe)。根据以上数据结合 H27 的偶合常数 (51.4 Hz) 确定该化合物为 citrussin A^[1021]。

化合物 4 无色固体; ESI-MS m/z 561 [M + Na]⁺, 537 [M - H]⁻; ¹H NMR (MeOH- d_4 , 600 MHz) δ 6185 (1H, d $J = 21.4$ Hz H22), 7109 (1H, d $J = 81.4$ Hz H25), 6193 (1H, dd $J = 81.4$ 21.4 Hz H26), 4184 (1H, d $J = 31.6$ Hz H27), 4136 (1H, m, H28), 3183 (1H, dd $J = 121.0$ 51.4 Hz H29a), 3179 (1H, dd $J = 121.0$ 31.6 Hz H29b), 6184 (1H, d $J = 21.4$ Hz H22c), 7110 (1H, d $J = 81.4$ Hz H25c), 6198 (1H, dd $J = 81.4$ 21.4 Hz H26c), 6149 (1H, d $J = 161.2$ Hz H27c), 6123 (1H, dd $J = 161.2$ 61.0 Hz H28c), 4119 (2H, d $J = 61.0$ Hz H229c), 4180 (1H, d $J = 71.8$ Hz H21d), 3132 ~ 3150 (4H, m, H22d ~ 5d), 3186 (1H, dd $J = 121.0$ 21.4 Hz H26ad), 3169 (1H, dd $J = 121.0$ 51.4 Hz H26bd), 3183 (3H, s, OMe), 3181 (3H, s, OMe); ¹³C NMR (MeOH- d_4 , 150 MHz) δ 13718 (C21), 11218 (C22), 15016 (C23), 14714 (C24), 11718 (C25), 12016 (C26), 7319 (C27), 8519 (C28), 6212 (C29), 13310 (C21c), 11114 (C2c), 15118 (C23c), 14818 (C24c), 11817 (C25c), 12110 (C26c), 13115 (C27c), 12816 (C28c), 6318 (C29c), 10312 (C21d), 7419 (C22d), 7812 (C23d), 7114 (C24d), 7718 (C25d), 6215 (C26d)。根据以上数据结合 H27 的偶合常数 (31.6 Hz) 和 $\delta_{C_{28c}}$ (1210) 确定该化合物为 alascanioside A^[1021]。

化合物 5 无色固体; ESI-MS m/z 591 [M + Na]⁺, 567 [M - H]⁻; ¹H NMR (MeOH- d_4 , 600 MHz) δ 7107 (1H, d $J = 21.4$ Hz H22), 7112 (1H, d $J = 81.4$ Hz H25), 6191 (1H, dd $J = 81.4$ 21.4 Hz H26), 4193 (1H, d $J = 51.4$ Hz H27), 4124 (1H, m, H28), 3188 (1H, dd $J = 121.0$ 51.4 Hz H29a), 3156 (1H, dd $J = 121.0$ 31.6 Hz H29b), 6173 (2H, s, H2

2c 6c), 6155 (1H, d $J = 161.2$ Hz H27c), 6133 (1H, dd $J = 161.2$ 61.0 Hz H28c), 4121 (2H, d $J = 61.0$ Hz H229c), 4180 (1H, d $J = 71.8$ Hz H21d), 3132 ~ 3150 (4H, m, H22d ~ 5d), 3186 (1H, dd $J = 121.0$ 21.4 Hz H26ad), 3169 (1H, dd $J = 121.0$ 51.4 Hz H26bd), 3183 (3H, s, OMe), 3181 (3H, s, OMe @2); ¹³C NMR (MeOH- d_4 , 150 MHz) δ 13716 (C21), 11214 (C22), 15015 (C23), 14713 (C24), 11718 (C25), 12018 (C26), 7319 (C27), 8713 (C28), 6116 (C29), 13317 (C21c), 10510 (C22c), 15413 (C23c), 13614 (C24c), 15413 (C25c), 10510 (C26c), 13115 (C27c), 12918 (C28c), 6110 (C29c), 10312 (C21d), 7419 (C22d), 7812 (C23d), 7114 (C24d), 7718 (C25d), 6215 (C26d), 5517 (OMe), 5519 (OMe)。根据以上数据结合 H27 的偶合常数 (51.4 Hz) 和 $\delta_{C_{28c}}$ (1314) 确定该化合物为 citrussin B^[12]。

化合物 6 无色固体; ESI-MS m/z 705 [M + Na]⁺, 681 [M - H]⁻; ¹H NMR (MeOH- d_4 , 600 MHz) δ 7101 (1H, d $J = 11.8$ Hz H22), 7113 (1H, d $J = 81.4$ Hz H25), 6192 (1H, dd $J = 81.4$ 11.8 Hz H26), 5157 (1H, d $J = 61.0$ Hz H27), 3130 (1H, m, H28), 3187 (1H, dd $J = 101.8$ 11.8 Hz H29a), 3176 (1H, dd $J = 101.8$ 71.2 Hz H29b), 6195 (2H, s, H22c 6c), 6160 (1H, d $J = 161.2$ Hz H27c), 6122 (1H, dd $J = 161.2$ 61.0 Hz H28c), 4148 (1H, dd $J = 121.6$ 61.0 Hz H29ca), 4130 (1H, dd $J = 121.6$ 61.0 Hz H29cb), 4188 (1H, d $J = 71.8$ Hz H21d), 4135 (1H, d $J = 71.8$ Hz H21), 31223150 (8H, m, H22d25d and H22 ~ 5), 3186 (2H, dd $J = 121.0$ 21.4 Hz H26ad 6a), 3168 (2H, dd $J = 121.0$ 51.4 Hz H26bd 6b), 3187 (3H, s, OMe), 3182 (3H, s, OMe); ¹³C NMR (MeOH- d_4 , 150 MHz) δ 13810 (C21), 11112 (C22), 15110 (C23), 14717 (C24), 11810 (C25), 11914 (C26), 8818 (C27), 5513 (C28), 6419 (C29), 13011 (C21c), 11213 (C22c), 14515 (C23c), 14914 (C24c), 13215 (C25c), 11617 (C26c), 13412 (C27c), 12414 (C28c), 7110 (C29c), 10217 (C21d), 7419 (C22d), 7811 (C23d), 7113 (C24d), 7810 (C25d), 6215 (C26d), 10312 (C21), 7511 (C22), 7812 (C23), 7117 (C24), 7718 (C25), 6218 (C26)。以上数据与文献 [12] 报道的 dehydroniferyl alcohol 4 Cc2id2BD2g hcopyranoside 数据一致。



化合物 7 无色固体; ESI-MS m/z 413 $[M + Na]^+$, 389 $[M - H]^-$; 1H NMR (MeOH- d_4 , 600 MHz) δ 6.160 (2H, s, H₂₂, 6), 2.179 (1H, dd, J = 13.12, 4.18 Hz, H_{27a}), 2.162 (1H, dd, J = 13.12, 7.18 Hz, H_{27b}), 3.180 (1H, m, H₂₈), 3.178 (1H, dd, J = 12.10, 2.14 Hz, H_{29a}), 3.148 (1H, dd, J = 12.10, 6.10 Hz, H_{29b}), 4.180 (1H, d, J = 7.18 Hz, H_{21c}), 3.19~3.148 (4H, m, H_{22c}~5c), 3.186 (1H, dd, J = 12.10, 2.14 Hz, H_{26ac}), 3.167 (1H, dd, J = 12.10, 6.10 Hz, H_{26bc}), 3.183 (6H, s, OMe @2); ^{13}C NMR (MeOH- d_4 , 150 MHz) δ 137.12 (C₂₁), 108.15 (C₂₂, C₂₆), 154.10 (C₂₃, C₂₅), 137.12 (C₂₄), 4.111 (C₂₇), 7.413 (C₂₈), 6.617 (C₂₉), 10.516 (C_{21c}), 7.518 (C_{22c}), 7.813 (C_{23c}), 7.114 (C_{24c}), 7.718 (C_{25c}), 6.216 (C_{26c}), 5.710 (OMe @2)。以上数据与文献 [13] 报道的 osmanthuside G 数据一致。

化合物 8 白色粉末; ESI-MS m/z 395 $[M + Na]^+$, 371 $[M - H]^-$; 1H NMR (MeOH- d_4 , 600 MHz) δ 6.175 (2H, s, H₂₂, 6), 6.154 (1H, dd, J = 16.12, 5.14 Hz, H₂₇), 6.132 (1H, dd, J = 16.12, 5.14 Hz, H₂₈), 4.122 (2H, dd, J = 5.14, 11.2 Hz, H₂₉), 4.186 (1H, d, J = 7.18 Hz, H_{21c}), 3.119~3.148 (4H, m, H_{22c}, 25c), 3.178 (1H, dd, J = 12.10, 2.14 Hz, H_{26ac}), 3.166 (1H, dd, J = 12.10, 6.10 Hz, H_{26bc}), 3.186 (6H, s, OMe @2); ^{13}C NMR (MeOH- d_4 , 150 MHz) δ 130.15 (C₂₁), 10.516 (C₂₂, C₂₆), 15.416 (C₂₃, C₂₅), 13.517 (C₂₄), 13.113 (C₂₇), 13.010 (C₂₈), 6.316 (C₂₉), 10.516 (C_{21c}), 7.610 (C_{22c}), 7.815 (C_{23c}), 7.114 (C_{24c}), 7.719 (C_{25c}), 6.216 (C_{26c}), 5.714 (OMe @2)。以上数据与文献 [14] 报道的 syringin 数据一致。

化合物 9 白色粉末; ESI-MS m/z 397 $[M + Na]^+$, 373 $[M - H]^-$; 1H NMR (MeOH- d_4 , 600 MHz) δ 6.155 (2H, s, H₂₂, 6), 2.163 (2H, t, J = 7.18 Hz, H₂₇), 1.182 (2H, m, H₂₈), 3.157 (2H, t, J = 6.10 Hz, H₂₉), 4.179 (1H, d, J = 7.18 Hz, H_{21c}), 3.19~3.148 (4H, m, H_{22c}, 25c), 3.179 (1H, dd, J = 12.10, 2.14 Hz, H_{26ac}), 3.167 (1H, dd, J = 12.10, 6.10 Hz, H_{26bd}), 3.183 (6H, s, OMe @2)。根据以上数据与化合物 syringin 和文献 [15] 报道的 dehydrosyringin 数据比较, 确定该化合物为 dehydrosyringin。

化合物 10 白色粉末; ESI-MS m/z 397 $[M +$

$Na]^+$, 373 $[M - H]^-$; 1H NMR (MeOH- d_4 , 600 MHz) δ 6.157 (2H, s, H₂₂, 6), 2.176 (2H, t, J = 7.12 Hz, H₂₇), 3.177 (2H, t, J = 7.12 Hz, H₂₈), 4.179 (1H, d, J = 7.18 Hz, H_{21c}), 3.19~3.148 (4H, m, H_{22c}~5c), 3.179 (1H, dd, J = 12.10, 2.14 Hz, H_{26ac}), 3.167 (1H, dd, J = 12.10, 6.10 Hz, H_{26bc}), 3.183 (6H, s, OMe @2); ^{13}C NMR (MeOH- d_4 , 150 MHz) δ 138.15 (C₂₁), 10.614 (C₂₂, C₂₆), 15.412 (C₂₃, C₂₅), 13.412 (C₂₄), 3.915 (C₂₇), 6.415 (C₂₈), 10.411 (C_{21c}), 7.512 (C_{22c}), 7.811 (C_{23c}), 7.114 (C_{24c}), 7.719 (C_{25c}), 6.215 (C_{26c}), 5.710 (OMe @2)。以上数据与文献 [16] 报道的 22-(4-hydroxy-2,3,5-dimethoxyphenyl)ethyl 4-O-2,6-di-O-glucopyranoside 数据一致。

化合物 11 白色固体; ESI-MS m/z 469 $[M + Na]^+$, 445 $[M - H]^-$; 1H NMR (MeOH- d_4 , 600 MHz) δ 7.124~7.126 (5H, m, H₂₂~6), 2.193 (2H, m, H₂₇), 4.108 (1H, m, H_{28a}), 3.175 (1H, m, H_{28b}), 4.130 (1H, d, J = 7.18 Hz, H_{21c}), 4.136 (1H, d, J = 7.12 Hz, H_{21d}), 3.16~3.144 (8H, m, H_{22c}~5c and H_{22d}~5d), 4.113 (1H, dd, J = 12.10, 1.18 Hz, H_{26ac}), 3.177 (1H, dd, J = 12.10, 5.14 Hz, H_{26bc}), 3.185 (1H, dd, J = 12.10, 2.14 Hz, H_{26ad}), 3.165 (1H, dd, J = 12.10, 5.14 Hz, H_{26bd}); ^{13}C NMR (MeOH- d_4 , 150 MHz) δ 140.11 (C₂₁), 12.914 (C₂₂, 6), 13.010 (C₂₃, 5), 12.712 (C₂₄), 3.712 (C₂₇), 7.119 (C₂₈), 10.415 (C_{21c}), 7.511 (C_{22c}), 7.810 (C_{23c}), 7.115 (C_{24c}), 7.711 (C_{25c}), 6.918 (C_{26c}), 10.419 (C_{21d}), 7.511 (C_{22d}), 7.810 (C_{23d}), 7.116 (C_{24d}), 7.810 (C_{25d}), 6.218 (C_{26d})。根据以上数据确定该化合物为 22-phenylethyl B₂-gentiobioside, 但其 NMR 数据与文献 [17, 18] 报道的 22-phenylethyl B₂-gentiobioside 数据 (均为 MeOH- d_4 测定) 不相符, 因此参考同时分离得到的 phenethyl B₂-glucopyranoside 和 benzyl B₂-glucopyranoside (1y-6) B₂-glucopyranoside 的 NMR 数据对 22-phenylethyl B₂-gentiobioside 的 NMR 数据进行了准确归属。

化合物 12 白色粉末; ESI-MS m/z 307 $[M + Na]^+$, 283 $[M - H]^-$; 1H NMR (MeOH- d_4 , 600 MHz) δ 7.124~7.125 (5H, m, H₂₂~6), 2.193 (2H, m, H₂₇), 4.108 (1H, m, H_{28a}), 3.175 (1H, m, H_{28b}), 4.129 (1H, d, J = 7.18 Hz, H_{21c}), 3.16~3.135 (4H, m, H_{22c}~5c), 3.185 (1H, dd, J = 12.10, 1.18 Hz,



H₂ac), 3165 (1H, dd $J = 121.0$ 514 Hz H₂6bc); ¹³C NMR (M₂OH₂, 150 MHz) δ 14011 (C21), 12913 (C22, 6), 13010 (C23, 5), 12712 (C24), 3712 (C2, 7), 7117 (C28), 10414 (C21c), 7511 (C22c), 7810 (C23c), 7117 (C24c), 7811 (C25c), 6218 (C26c)。以上数据与文献 [19] 报道的 phenethyl B₂D₂g₂lucopyranoside 数据一致。

化合物 13 白色粉末; ESI⁺MS m/z 383 [M + Na]⁺, 359 [M - H]⁻; ¹H NMR (M₂OH₂, 600 MHz) δ 6176 (2H, s H₂2, 6), 4184 (1H, d $J = 121.0$ Hz H₂7a), 4164 (1H, d $J = 121.0$ Hz H₂7b), 3183 (6H, s OM₂e₂3, 5), 3174 (3H, s OM₂e₂4), 4131 (1H, d $J = 71.8$ Hz H₂1c), 3122~3136 (4H, m, H₂2c~5c), 3189 (1H, dd $J = 121.0$ 214 Hz H₂6ac), 3168 (1H, dd $J = 121.0$ 514 Hz H₂6bc); ¹³C NMR (M₂OH₂, 150 MHz) δ 13419 (C21), 10611 (C22, 6), 15412 (C23, 5), 13811 (C24), 7113 (C27), 10218 (C21c), 7510 (C22c), 7810 (C23c), 7114 (C24c), 7810 (C25c), 6217 (C26c)。以上数据与文献 [20] 报道的 n₂koenoside 数据一致。

化合物 14 无色固体; ESI⁺MS m/z 455 [M + Na]⁺, 431 [M - H]⁻; ¹H NMR (M₂OH₂, 600 MHz) δ 7126~7142 (5H, m, H₂2~6), 4191 (1H, d $J = 121.0$ Hz H₂7a), 4165 (1H, d $J = 121.0$ Hz H₂7b), 4136 (1H, d $J = 71.8$ Hz H₂1c), 4141 (1H, d $J = 71.8$ Hz H₂1d), 3120~3150 (8H, m, H₂2c~5c and H₂2d~5d), 4116 (1H, dd $J = 121.0$ 118 Hz H₂6ac), 3181 (1H, dd $J = 121.0$ 514 Hz H₂6bc), 3185 (1H, dd $J = 121.0$ 118 Hz H₂6ad), 3165 (1H, dd $J = 121.0$ 514 Hz H₂6bd); ¹³C NMR (M₂OH₂, 150 MHz) δ 13911 (C21), 12913 (C22, 6), 12912 (C23, 5), 12817 (C24), 7210 (C27), 10315 (C21c), 7512 (C22c), 7811 (C23c), 7116 (C24c), 7712 (C25c), 6919 (C26c), 10419 (C21d), 7511 (C22d), 7811 (C23d), 7116 (C24d), 7810 (C25d), 6218 (C26d)。以上数据与文献 [21] 报道的 benzyl 2B₂D₂g₂lucopyranoyl (1y, 6) 2B₂D₂g₂lucopyranoside 数据一致。

化合物 15 白色粉末; ESI⁺MS m/z 369 [M + Na]⁺, 345 [M - H]⁻; ¹H NMR (M₂OH₂, 600 MHz) δ 6170 (2H, s H₂2, 6), 4154 (2H, s H₂2, 7), 3185 (6H, s OM₂e₂3, 5), 4183 (1H, d $J = 71.8$ Hz H₂1c), 3118~3142 (4H, m, H₂2c~5c), 3176 (1H, dd

$J = 121.0$ 214 Hz H₂6ac), 3164 (1H, dd $J = 121.0$ 514 Hz H₂6bc); ¹³C NMR (M₂OH₂, 150 MHz) δ 13514 (C21), 10517 (C22, 6), 15413 (C23, 5), 13917 (C24), 6511 (C27), 10515 (C21c), 7518 (C22c), 7814 (C23c), 7114 (C24c), 7719 (C25c), 6216 (C26c)。以上数据与文献 [19] 报道的 3, 5, 2, 4-dimethoxy-2, 4-dihydroxybenzyl alcohol 2B₂D₂g₂lucopyranoside 数据一致。

化合物 16 白色粉末; ESI⁺MS m/z 409 [M + Na]⁺, 421 [M + Cl]⁻; ¹H NMR (M₂OH₂, 600 MHz) δ 1140 (1H, dd $J = 131.2$ 1012 Hz H₂2ax), 1173 (1H, ddd $J = 131.2$ 31.6 118 Hz H₂2eq), 3190 (1H, m, H₂3), 1181 (1H, dd $J = 141.4$ 814 Hz H₂4ax), 2142 (1H, ddd $J = 141.4$ 41.8 118 Hz H₂2eq), 7117 (1H, d $J = 161.2$ Hz H₂7), 6117 (1H, d $J = 161.2$ Hz H₂8), 2129 (3H, s H₃210), 1118 (3H, s H₃211) 0195 (3H, s H₃212), 1121 (3H, s H₃213), 4134 (1H, d $J = 71.8$ Hz H₂1c), 3111~3137 (4H, m, H₂2c~5c), 3185 (1H, dd $J = 121.0$ 118 Hz H₂6ac), 3167 (1H, dd $J = 121.0$ 418 Hz H₂6bc); ¹³C NMR (M₂OH₂, 150 MHz) δ 3610 (C21), 4512 (C22), 7218 (C23), 3812 (C24), 6814 (C25), 7111 (C26), 14514 (C27), 13319 (C28), 20013 (C29), 2714 (C210), 2915 (C211), 2515 (C212), 2012 (C213), 10219 (C21c), 7511 (C22c), 7811 (C23c), 7116 (C24c), 7718 (C25c), 6217 (C26c)。以上数据与文献 [22] 报道的 icariside B₂ 数据一致。

化合物 17 白色粉末; ESI⁺MS m/z 409 [M + Na]⁺, 421 [M + Cl]⁻; ¹H NMR (M₂OH₂, 600 MHz) δ 1192 (1H, dd $J = 121.6$ 1114 Hz H₂2ax), 1163 (1H, ddd $J = 111.4$ 31.6 214 Hz H₂2eq), 4101 (1H, m, H₂3), 4111 (1H, d $J = 31.0$ Hz H₂4), 7126 (1H, d $J = 161.2$ Hz H₂7), 6114 (1H, d $J = 161.2$ Hz H₂8), 2131 (3H, s H₃210), 1115 (3H, s H₃211) 1109 (3H, s H₃212), 1188 (3H, s H₃213), 4150 (1H, d $J = 71.8$ Hz H₂1c), 3111~3137 (4H, m, H₂2c~5c), 3186 (1H, dd $J = 121.0$ 118 Hz H₂6ac), 3167 (1H, dd $J = 121.0$ 418 Hz H₂6bc); ¹³C NMR (M₂OH₂, 150 MHz) δ 3719 (C21), 4011 (C22), 7517 (C23), 7011 (C24), 13215 (C25), 14113 (C26), 14412 (C27), 13417 (C28), 20019 (C29), 2712 (C210), 2718 (C211), 3012 (C212), 2011 (C213),



10218 (C21c), 7514 (C22c), 7811 (C23c), 7116 (C24c), 7811 (C25c), 6217 (C26c)。以上数据与文献 [23] 报道的 sonchuionoside C 数据一致。

化合物 18 无色固体; ESM m/z 336 $[M + Na]^+$, 312 $[M - H]^-$; 1H NMR ($MeOH$ d_4 , 600 MHz) δ 7.14 (1H, d, $J = 214$ Hz H23), 6.58 (1H, d, $J = 214$ Hz H23), 4.30 (2H, t, $J = 610$ Hz H2,5), 3.106 (2H, t, $J = 610$ Hz H2,6), 4.193, 4.179 (each 1H, d, $J = 1210$ Hz H2,9), 4.138 (1H, d, $J = 718$ Hz H21c), 3.121 (1H, d, $J = 718$ Hz H22c), 3.136 (1H, m, H23c), 3.133 (1H, m, H24c), 3.131 (1H, m, H25c), 3.187 (1H, d, $J = 1210$ Hz H26ca), 3.167 (1H, d, $J = 1210$ Hz H26bc); ^{13}C NMR ($MeOH$ d_4 , 150 MHz) δ 12219 (C21), 11814 (C22), 12419 (C23), 4313 (C25), 4014 (C26), 19214 (C27), 13019 (C28), 6319 (C29), 10313 (C21c), 7511 (C22c), 7810 (C23c), 7117 (C24c), 7810 (C25c), 6218 (C26c)。以上数据与文献 [24] 报道的 12 (BD2 glucopyranosyloxy) methyl 25 621 hydroxy prolin 272 one 数据一致。

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草. 第 7 册. 21 卷 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 943.
- [2] Mengi N, Gang S N, Agawal S K, et al. The occurrence of *b2*thujone and a new *p*-menthane derivative in *Senecio chrysanthemoides* leaf oil [J]. J Essent Oil Res 1995; 7(5): 511.
- [3] Mengi N, Taneja S C, Mahajan V P, et al. Eudesmanolides from *Senecio chrysanthemoides* [J]. Phytochemistry, 1991, 30(7): 2329.
- [4] 林生, 张中晓, 沈云亨, 等. 菊叶千里光乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2010 35(9): 1137.
- [5] Ma J P, Tan C H, Zhu D Y. Chemical constituents of *Ligusticum sinensis* Oliv [J]. Helv Chem Acta 2007, 90: 158.
- [6] Hudson C S, Dale J K. Studies on the forms of *d*-glucose and their mutarotation [J]. J Am Chem Soc, 1917, 39(2): 320.
- [7] 原忠, 李锐. 824 型异木脂素立体构型的测定方法 [J]. 波谱学杂志, 2003 20(3): 307.
- [8] Gan M L, Zhang Y L, Lin Sheng, et al. Glycosides from the root of *Iodes cirrhosa* [J]. J Nat Prod 2008, 71: 647.
- [9] Morkawa T, Matsuda H, Nishida N, et al. Structures of new aromatic glycosides from a Japanese folk medicine, the roots of *Anagallis arvensis* [J]. Chem Pharm Bull 2004, 52: 1387.
- [10] Matsubara Y, Yusa T, Sawabe A, et al. Structure and physiological activity of phenylpropanoid glycosides in lemon (*Citrus limon* Burm. f.) peel [J]. Agric Biol Chem, 1991, 55(3): 647.

- [11] Gao J J, Jia Z J. Lignan iridoid and phenylpropanoid glycosides from *Paeonia alashanica* Maxim (Scrophulariaceae) [J]. Indian J Chem, Sect B, 1995, 34: 466.
- [12] Deyam T, Ikawa T, Kragawa S, et al. The constituents of *Eucommia ulmoides* Oliv. Isolation of a new sesquiterpene and neolignan glycosides [J]. Chem Pharm Bull 1987, 35(5): 1803.
- [13] Masataka S, Masao K. Studies on the constituents of *Osmanthus* species. Structures of phenolic glucosides from the leaves of *Osmanthus asiaticus* Nakai [J]. Chem Pharm Bull 1992, 40(2): 325.
- [14] Della Greca M, Ferrara M, Fiorentino A, et al. Antialgal compounds from *Zantedeschia aethiopica* [J]. Phytochemistry 1998, 49(5): 1299.
- [15] 杨爱梅, 鲁润华, 师彦平. 藏药川西小黄菊化学成分的研究 [J]. 中药材, 2007, 30(5): 546.
- [16] Shobhna S, Aarti K, Mohammed A. Phytochemical constituents from flowering twigs of *Emblia officinalis* Gaertn [J]. Oriental J Chem, 2007, 23(2): 695.
- [17] Ma S J, Masaharu M, Jun H, et al. Substrate specificity of B2pr2 meverosidase, a key enzyme in aroma formation during oolong tea and black tea manufacturing [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2001, 65(12): 2719.
- [18] Toshio M, Wang L B, Seikou N, et al. Medicinal flowers XX2 VII. New flavanone and chalcone glycosides, arenarimosides I, II, III and IV, and tumor necrosis factor- α inhibitors from everlasting flowers of *Helichrysum arenarium* [J]. Chem Pharm Bull 2009, 57(4): 361.
- [19] Kitajima J, Ishikawa T, Tanaka Y, et al. Water-soluble constituents of Fernell. Glycosides of aromatic compounds [J]. Chem Pharm Bull 1998, 46(10): 1587.
- [20] Morkawa T, Tao J, Ueda K, et al. Medicinal foodstuffs XXX. Structures of new aromatic constituents and inhibitors of *d*-glutathione granulation in RBL2H3 cells from a Japanese folk medicine, the stem bark of *Acer nikoense* [J]. Chem Pharm Bull 2003, 51(1): 62.
- [21] De Rosa S, De Giulio A, Tommonaro G. Aliphatic and aromatic glycosides from the cell cultures of *Lycopersicon esculentum* [J]. Phytochemistry, 1996, 42(4): 1031.
- [22] Miyase T, Ueno N, Takizawa H, et al. Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* Morr. var. *thunbergianum* (Miq.) Nakai [J]. Chem Pharm Bull 1987, 35(3): 1109.
- [23] Shimizu S, Miyase T, Ueno A, et al. Sesquiterpene lactone glycosides and ionone derivative glycosides from *Sonchus asper* [J]. Phytochemistry, 1989, 28(12): 3399.
- [24] Li C M, Wang H X, Wei S L, et al. Pyrrolizidine alkaloids and bisabolane sesquiterpenes from the roots of *Ligularia sibirica* [J]. Helv Chem Acta 2008, 91: 308.



One new lignan glycoside from whole plants of *Senecio chrysanthemoides*

LN Sheng¹, ZHANG Zhongxiao¹, SHEN Yunheng¹, LI Huiliang¹, SHAN Lei¹, LIU Runhui¹,

XU Xike¹, ZHANG Weidong^{1,2*}

(1 College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China;

2 College of Pharmacy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

[Abstract] **Objective** To investigate the chemical constituents from the whole plants of *Senecio chrysanthemoides*. **Method** Constituents were isolated by using a combination of various chromatographic techniques including column chromatography over silica gel Sephadex LH20 and ODS C₁₈, as well as reversed-phase HPLC. Structures of the isolates were identified by spectroscopic and chemical methods. **Result** Eighteen glycosides were obtained from a H₂O-soluble portion of an ethanolic extract of the whole plants of *Senecio chrysanthemoides* and their structures were elucidated as 5-methoxy-ligusticin B (1), hyuganin B (2), citusin A (3), akschanin A (4), citusin B (5), dehydroniferylalcohol 4-O-β-D-glucopyranoside (6), osmethusin G (7), syringin (8), dehydrosyringin (9), 2-(4-hydroxy-2,5-dimethoxyphenyl) ethanol 4-O-β-D-glucopyranoside (10), 2-phenethyl B-glucobioside (11), phenethyl B-glucopyranoside (12), nifedipine (13), benzyl B-glucopyranoside (14), 3,5-dimethoxy-2-hydroxybenzylalcohol 4-O-β-D-glucopyranoside (15), karisin B₂ (16), sonchinoside C (17), and 2-(β-D-glucopyranosyloxy)methyl 2,6-dihydropyrrolizin-7-one (18). **Conclusion** Compound 1 was a new lignan glycoside and the remaining compounds were obtained from this plant for the first time.

[Key words] *Senecio chrysanthemoides*; chemical constituents; lignan; 5-methoxy-ligusticin B

doi 10.4268/cjmm.20111314

[责任编辑 丁广治]

书 讯

由高文远教授编写的《5现代中药质量控制及技术》已在科学出版社出版发行,该书从中药质量控制的重要性和必要性出发,叙述了中药质量控制的发展历史、发展趋势;详细介绍了中药的来源鉴别、性状鉴别、显微鉴别、理化鉴别和新技术在中药鉴别中的应用;高效液相色谱、超高压液相色谱、高效毛细管电泳、色谱-质谱联用技术等色谱技术在中药质量控制中的应用;还包括中药指纹图谱质量控制技术及生物效价、代谢组学、分子生物学等现代质量控制技术。此外,还专辟章节介绍了含不同类型活性成分中药及不同剂型中药、中药材、中药饮片和中成药,以及中药保健食品的质量控制。既可以供中药和药学相关领域的科研、教学人员使用,也可以作为中药和药学相关领域的研究生、本科生参考。

当当网、卓越网、新华书店及医学专业书店有销售。定价 120 元。免邮寄挂号费用,联系人:温晓萍;电话:010-64034601 64015165;地址:北京市东黄城根北街 16 号科学出版社(100717);联系人:温晓萍;请在汇款附言注明购书的书名、册数、联系电话、发票等。