

杭白菊化学成分的研究

杨鹏飞， 何春雨， 黄 申， 毛多斌*
(郑州轻工业学院食品与生物工程学院，河南 郑州 450002)

摘要：目的 研究杭白菊 *Chrysanthemum morifolium* Ramat. 的化学成分。方法 杭白菊 80% 乙醇提取物的正丁醇部位采用大孔吸附树脂、Sephadex LH-20 和制备液相进行分离纯化，根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 12 个化合物，分别鉴定为茵芋苷 (1)、吲哚-3-甲酰基-β-D-吡喃葡萄糖苷 (2)、3-deoxybidensyneoside B (3)、pollenopyrroside A (4)、2-epi-acotatarin A (5)、1-核糖醇基-2, 3-二酮-1, 2, 3, 4-四氢-6, 7-二甲基-喹啉 (6)、2- (furan-2'-yl) -5- (2''R, 3''S, 4''-trihydroxybutyl) -1, 4-diazine (7)、腺苷 (8)、3, 4-二羟基苯甲醛 (9)、2, 4-二羟基苯甲醛 (10)、香草酮 (11)、4-羟基苯丙醛 (12)。**结论** 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。**关键词：**杭白菊；化学成分；分离鉴定
中图分类号：R284.1 **文献标志码：**A **文章编号：**1001-1528(2019)12-2924-05
doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2019.12.019

Chemical constituents from *Chrysanthemum morifolium*

YANG Peng-fei, HE Chun-yu, HUANG Shen, MAO Duo-bin*
(College of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents from *Chrysanthemum morifolium* Ramat.. **METHODS** The *n*-butanol fraction of 80% ethanol extract of *C. morifolium* was isolated and purified by macroporous absorption resin, Sephadex LH-20 column and preparative HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Twelve compounds were isolated and identified as skimmin (1), indole-3-carboxyl-β-*D*-glucopyranoside (2), 3-deoxybidensyneoside B (3), pollenopyrroside A (4), 2-epi-acotatarin A (5), 1-ribityl-2, 3-diketo-1, 2, 3, 4-tetrahydro-6, 7-dimethyl-quinoxaline (6), 2- (furan-2'-yl) -5- (2''R, 3''S, 4''-trihydroxybutyl) -1, 4-diazine (7), adenosine (8), 3, 4-dihydroxy-benzaldehyde (9), 2, 4-dihydroxy-benzaldehyde (10), acetovanillone (11), 4-hydroxyphenyl propanal (12). **CONCLUSION** All the compounds are isolated from this plant for the first time. **KEY WORDS:** *Chrysanthemum morifolium* Ramat.; chemical constituents; isolation and identification

杭白菊为菊科菊属植物菊 *Chrysanthemum morifolium* Ramat. 的干燥头状花序，又名小汤黄、小白菊，主产于我国浙江桐乡，是卫生部首批批准的药食同源道地药材，也是浙江省传统中药材浙八味之一，与亳菊、滁菊、贡菊并称为中国驰名的四大名菊。它具有散风清热、平肝明目、清热解毒之功效，常用于治疗风热感冒、头痛眩晕、目赤肿

痛、眼目昏花、疮痈肿毒等^[1]。现代药理学实验表明其具有心血管保护^[2-3]、降血脂^[4]、抗氧化^[5-6]，肝保护^[7-8]、神经保护^[8]等作用。由于杭白菊产地集中，药理作用显著，因此，中外学者对其化学成分进行了广泛研究。至今，从杭白菊中得的化学成分主要包括黄酮类^[9]、挥发油^[10]、三萜类、甾体类、酚酸类、多糖等。本研究从中分离

收稿日期：2018-11-06
基金项目：国家自然科学基金资助项目（21476216）；郑州轻工业学院博士科研启动费（13501050063）
作者简介：杨鹏飞（1987—），男，博士，讲师，从事天然产物化学研究。Tel: 18037137533, E-mail: pf_ yang@zzuli.edu.cn
* 通信作者：毛多斌（1962—），男，博士，教授，从事香精香料研究。Tel: 18638665519, E-mail: duobinmao@126.com
网络出版日期：2019-01-04
网络出版地址：http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1368.R.20190102.1014.004.html

了 12 个化合物,所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 材料

Bruker AVANCE III 500 型核磁共振仪 (TMS, 德国 Bruker 公司); Agilent 1100 LC/MSD TOF 型质谱仪、Agilent 1260 HPLC (美国安捷伦公司); Apollo C₁₈ 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm; 美国格雷戴维逊公司); Shimadzu LC-20AT 型制备液相 (日本岛津公司); YMC-Pack ODS-A 色谱柱 (250 mm×20 mm, 5 μm; 日本 YMC 公司); N-3000 型旋转蒸发仪、FDU-1100 型冷冻干燥机 (日本东京理化器械株式会社); 梅特勒-托利多 AL104 型电子分析天平 (万分之一, 瑞士梅特勒-托利多公司); Sephadex LH-20 型凝胶 (瑞典 Pharmacia 公司); HP-20、SP-700 型大孔吸附树脂 (日本三菱公司)。甲醇、乙酸乙酯 (分析纯, 北京化学试剂厂); 乙腈、甲醇 (色谱纯, 美国 Fisher 公司); 制备液相所用甲醇、乙腈 (天津科密欧公司)。

杭白菊于 2016 年 9 月购自浙江省桐乡市, 经中国医学科学院药物研究所马林研究员鉴定为杭白菊 *Chrysanthemum morifolium* Ramat.。

2 提取与分离

干燥的杭白菊 100 kg 经 80% 乙醇 150.0 L 回流提取 3 次, 每次 1 h, 合并提取液减压浓缩后得浸膏 6.4 kg。浸膏经水 10 L 分散后, 依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取。所得正丁醇部位 2 355 g 加水分散后上大孔吸附树脂, 依次用水、15%、30%、50%、75%、95% 乙醇梯度洗脱。30% 乙醇洗脱部分 480 g 加水溶解后再经大孔吸附树脂, 10%、15%、20%、25%、30%、50%、95% 乙醇梯度洗脱, 洗脱液合并后经减压浓缩共得到 7 个亚部位 (FrA-G)。

25% 乙醇 (FrD) 洗脱部位 (83.5 g) 经 Sephadex LH-20, 水-甲醇梯度洗脱, 得 165 个流份, 经 HPLC 检测后合并得 10 个部位 (FrD1-FrD10)。FrD3、FrD4、FrD6 和 FrD7 部位分别多次经 Sephadex LH-20, 水-甲醇 (0%~100%) 梯度洗脱后, 经制备 HPLC 分离得到化合物 **2** (4 mg)、**12** (7 mg)、**3** (15 mg)、**6** (4 mg)、**4** (6 mg)、**5** (4 mg)、**9** (17 mg)、**10** (23 mg)。20% 乙醇 (FrC) 洗脱部位 (22.3 g) 经 Sephadex LH-20, 水-甲醇梯度洗脱, 得 98 个流份, 经 HPLC 检测后合并得 9 个部位 (FrC1-FrC9)。其中, FrC3-FrC9 反复经 Sephadex LH-20, 水-甲醇梯度洗脱后, 经

制备 HPLC 得到化合物 **3** (15 mg)、**7** (4 mg)。15% 乙醇 (FrB) 洗脱部位 (4.5 g) 经 Sephadex LH-20, 水-甲醇梯度洗脱, 得 36 个流份, 经 HPLC 检测后合并得 6 个部分 (FrC1-FrC9)。其中, 这 6 个亚部位经制备 HPLC 得到化合物 **1** (9 mg)、**8** (6 mg)、**11** (2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, mp 221~222 °C。ESI-MS m/z : 325 [M + H]⁺, 分子式 C₁₅H₁₆O₈。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.01 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 7.65 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 7.06 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-7), 7.02 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6), 6.33 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 5.04 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 160.3 (C-2), 113.3 (C-3), 144.3 (C-4), 129.5 (C-5), 113.7 (C-6), 160.3 (C-7), 103.2 (C-8), 155.1 (C-9), 113.2 (C-10), 100.0 (C-1'), 73.2 (C-2'), 76.5 (C-3'), 69.7 (C-4'), 77.2 (C-5'), 60.7 (C-6')。以上数据与文献 [11] 基本一致, 故鉴定为茵芋苷。

化合物 **2**: 白色粉末, mp 72~74 °C。ESI-MS m/z : 322 [M-H]⁻, 分子式 C₁₅H₁₇NO₇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.10 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-4), 8.07 (1H, s, H-2), 7.45 (1H, dd, J = 7.0, 1.5 Hz, H-7), 7.18-7.22 (2H, m, H-5, 6), 5.73 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 134.2 (C-2), 107.5 (C-3), 122.0 (C-4), 122.7 (C-5), 123.9 (C-6), 113.0 (C-7), 138.2 (C-8), 127.5 (C-9), 165.6 (C-10), 95.3 (C-1'), 74.2 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.1 (C-4'), 78.8 (C-5), 62.4 (C-6')。以上数据与文献 [12] 基本一致, 故鉴定为吲哚-3-甲酰基-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **3**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 349 [M + Na]⁺, 分子式 C₆H₂₂O₇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.43 (1H, dt, J = 16.0, 6.0 Hz, H-9), 5.77 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 4.10 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 4.03 (2H, dd, J = 4.0, 2.0 Hz, H-10), 3.78 (1H, dt, J = 10.0, 6.0 Hz, H-1a), 3.49 (1H, dt, J = 10.0, 6.5 Hz, H-1b), 2.47 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-3), 1.73 (2H, m, H-2); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 67.2 (C-1), 28.2 (C-2), 15.6 (C-3), 84.6 (C-4), 65.1 (C-5), 73.5 (C-6), 74.1 (C-7), 106.3 (C-8), 148.7 (C-9), 61.1

(C-10), 103.0 (C-1'), 74.1 (C-2'), 76.7 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.9 (C-5'), 60.8 (C-6')。以上数据与文献 [13] 基本一致, 故鉴定为 3-deoxy-bidensyneoside B。

化合物 4: 白色粉末, mp 188 ~ 189 °C。ESI-MS m/z : 254 $[M + H]^+$, 分子式 $C_{12}H_{15}NO_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.42 (1H, s, -CHO), 7.02 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-3), 6.07 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-4), 4.85 (2H, s, H-6), 4.43 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-1'a), 3.96 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-1'b), 1.84 (1H, dd, $J=14.0, 8.5$ Hz, H-3'a), 1.75 (1H, dd, $J=14.0, 3.0$ Hz, H-3'b), 3.86 (1H, m, H-4'), 3.71 (1H, m, H-5'), 3.71 (1H, m, H-6'a), 3.42 (1H, dd, $J=11.5, 4.5$ Hz, H-6'b); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 134.6 (C-2), 123.6 (C-3), 104.9 (C-4), 130.7 (C-5), 57.2 (C-6), 178.7 (C-7), 51.8 (C-1'), 94.9 (C-2'), 34.5 (C-3'), 66.7 (C-4'), 65.4 (C-5'), 64.1 (C-6')。以上数据与文献 [14] 基本一致, 故鉴定为 pollenopyrroside A。

化合物 5: 白色粉末, mp 159 ~ 160 °C。ESI-MS m/z : 254 $[M + H]^+$, 分子式 $C_{13}H_{17}NO_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.48 (1H, s, -CHO), 7.03 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-3), 6.08 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-4), 4.85 (2H, s, H-6), 4.44 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-1'a), 4.17 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-1'b), 2.30 (1H, dd, $J=14.0, 8.5$ Hz, H-3'a), 1.96 (1H, dd, $J=14.0, 3.0$ Hz, H-3'b), 4.10 (1H, m, H-4'), 3.87 (1H, m, H-5'), 3.54 (1H, dd, $J=11.5, 2.5$ Hz, H-6'a), 3.42 (1H, dd, $J=11.5, 4.5$ Hz, H-6'b); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 135.1 (C-2), 123.9 (C-3), 104.9 (C-4), 130.7 (C-5), 57.2 (C-6), 178.6 (C-7), 50.8 (C-1'), 102.4 (C-2'), 44.5 (C-3'), 69.9 (C-4'), 87.6 (C-5'), 61.1 (C-6')。以上数据与文献 [15] 基本一致, 故鉴定为 2-epi-acotatarin A。

化合物 6: 白色粉末, mp 259 ~ 260 °C。ESI-MS m/z : 254 $[M + H]^+$, 分子式 $C_{15}H_{20}N_2O_6$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.89 (1H, s, 4-NH), 7.33 (1H, s, H-8), 6.92 (1H, s, H-5), 4.52, 4.01 (each 1H, m, H-1'), 4.05 (1H, m, H-2'), 3.63 (1H, m, H-4'), 3.56 (1H, m, H-3'), 3.42 (2H, m, H-5'), 2.22 (3H, s, 6-CH₃), 2.19 (3H, s, 7-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ :

155.8 (C-2), 153.8 (C-3), 116.0 (C-5), 131.3 (C-6), 131.0 (C-7), 116.6 (C-8), 124.9 (C-9), 123.4 (C-10), 44.6 (C-1'), 68.2 (C-2'), 73.6 (C-3'), 72.8 (C-4'), 63.5 (C-5')。以上数据与文献 [16] 基本一致, 故鉴定为 1-核糖醇基-2, 3-二酮-1, 2, 3, 4-四氢-6, 7-二甲基-喹啉。

化合物 7: 白色粉末, mp 232 ~ 234 °C。ESI-MS m/z : 250 $[M + H]^+$, 分子式 $C_{12}H_{14}N_2O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CH₃OH- d_4) δ : 8.90 (1H, d, $J=1.0$ Hz, H-3), 8.49 (1H, d, $J=1.0$ Hz, H-6), 7.71 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-5'), 7.17 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-3'), 6.63 (1H, dd, $J=3.0, 1.5$ Hz, H-4'), 3.95 (1H, m, H-2''), 3.78 (1H, dd, $J=11.0, 3.5$ Hz, H-4''a), 3.62 (1H, dd, $J=11.0, 6.5$ Hz, H-4''b), 3.56 (1H, m, H-3''), 3.22 (1H, dd, $J=14.5, 3.0$ Hz, H-1''a), 2.91 (1H, dd, $J=14.5, 9.5$ Hz, H-1''b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CH₃OH- d_4) δ : 143.9 (C-2), 140.1 (C-3), 154.8 (C-5), 145.8 (C-6), 44.6 (C-1'), 152.4 (C-2'), 111.2 (C-3'), 113.3 (C-4'), 146.0 (C-5'), 39.7 (C-1''), 73.0 (C-2''), 76.2 (C-3''), 64.6 (C-4'')。以上数据与文献 [17] 基本一致, 故鉴定为 2-(furan-2'-yl)-5-(2''R, 3''S, 4''-trihydroxy-butyl)-1, 4-diazine。

化合物 8: 白色粉末, mp 226 ~ 228 °C。ESI-MS m/z : 268 $[M + H]^+$, 分子式 $C_{10}H_{13}N_5O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.35 (1H, s, H-3), 8.13 (1H, s, H-6), 7.39 (2H, s, NH₂), 5.89 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-1'), 3.54 ~ 4.62 (5H, H-2', 3', 4', 5'); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.2 (C-1), 152.3 (C-3), 129.3 (C-6), 119.4 (C-8), 149.1 (C-9), 87.9 (C-1'), 73.5 (C-2'), 70.7 (C-3'), 85.9 (C-4'), 61.7 (C-5')。以上数据与文献 [18] 基本一致, 故鉴定为腺苷。

化合物 9: 白色粉末, mp 152 ~ 154 °C。ESI-MS m/z : 139 $[M + H]^+$, 分子式 $C_7H_6O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.69 (1H, s, -CHO), 7.31 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6), 7.29 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.90 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 130.7 (C-1), 116.2 (C-2), 147.2 (C-3), 153.8 (C-4), 115.3 (C-5), 126.5 (C-6), 193.2 (C-7)。以上数据与文献 [19] 基本一致, 故鉴定为 3, 4-二羟基苯甲醛。

化合物 **10**: 白色粉末, mp 135~137 °C。ESI-MS m/z : 139 $[M + H]^+$, 分子式 $C_7H_6O_3$ 。UV λ_{max} (CH_3OH) nm: 210, 260, 285。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 9.93 (1H, s, -CHO), 7.33 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-3), 7.28 (1H, dd, $J=8.0$, 2.0 Hz, H-5), 6.76 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 121.8 (C-1), 145.0 (C-2), 115.2 (C-3), 149.9 (C-4), 116.7 (C-5), 131.5 (C-6), 194.6 (C-7)。以上数据与文献 [19] 基本一致, 故鉴定为 2, 4-二羟基苯甲醛。

化合物 **11**: 白色粉末, mp 112~115 °C。ESI-MS m/z : 167 $[M + H]^+$, 分子式 $C_9H_{10}O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 7.50 (1H, dd, $J=8.0$, 2.0 Hz, H-6), 7.42 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.86 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 2.48 (3H, s, $-CH_3$); ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 128.3 (C-1), 110.0 (C-2), 147.7 (C-3), 152.5 (C-4), 115.0 (C-5), 123.6 (C-6), 194.6 (C-7), 26.2 (C-8)。以上数据与文献 [20] 基本一致, 故鉴定为香草酮。

化合物 **12**: 白色粉末, mp 47~49 °C。ESI-MS m/z : 151 $[M + H]^+$, 分子式 $C_9H_{10}O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 9.15 (1H, s, -CHO), 7.04 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-2, 6), 6.67 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-3, 5), 3.24 (2H, m, H-8), 2.77 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 131.8 (C-1), 115.7 (C-3, 5), 129.3 (C-2, 6), 155.4 (C-4), 29.5 (C-7), 46.0 (C-8), 205.2 (C-9)。以上数据与文献 [21] 基本一致, 故鉴定为 4-羟基苯丙醛。

4 讨论

杭白菊具有较高的药食两用价值, 是我国的传统中药材, 富含多种生物活性物质, 近年来对其化学成分和药用研究逐渐增多, 但多集中于黄酮类和一些挥发油类成分, 因此, 有必要对其化学成分进行系统研究。本实验从中分离鉴定了 12 个化合物, 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。化合物结构类型多样, 有香豆素类、烯炔类、喹啉类、吲哚类等。药理研究表明, 化合物 **1** 的肾损伤保护作用与阳性药 Benazepril 相当^[22]; 化合物 **2** 具有一定的抗菌活性^[23]; 化合物 **3** 表现出良好的抗炎活性^[24]; 化合物 **6** 的喹啉类化合物常具有抗肿瘤的活性^[25]。因此, 该研究丰富了杭白菊化学成分的结构类型, 以期为其药效物质基础提供依据。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2010 年版一部 [S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 292.
- [2] 浙江菊花冠心片临床协作组. 菊花 (杭白菊) 冠心片治疗冠心病 164 例的临床疗效观察 [J]. 浙江医科大学学报, 1978, 7(4): 9-13.
- [3] Jiang H D, Cai J, Xu J H, *et al.* Endothelium-dependent and direct relaxation induced by ethyl acetate extract from *Flos Chrysanthemi* in rat thoracic aorta [J]. *J Ethnopharmacol*, 2005, 101(1-3): 221-226.
- [4] 胡 春, 丁霄霖, 唐莉莉, 等. 菊花提取物对实验动物抗疲劳和降血脂作用的研究 [J]. 食品科学, 1996, 17(10): 58-62.
- [5] 方雪玲, 王锡田, 黄淑如, 等. 杭白菊对小牛血管平滑肌细胞凋亡及其抗氧化性研究 [J]. 浙江大学学报 (医学版), 2002(5): 37-40.
- [6] 汪 涛, 蒋惠娣, 季燕萍, 等. 菊花水提液对心脑血管组织的体内抗氧化作用 [J]. 中药材, 2001, 24(2): 122-124.
- [7] 康文艺, 黄 嫒, 廉婷婷, 等. 杭白菊保肝作用研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(11): 1634-1636.
- [8] 林 琳, 马 鑫, 吴莉萍, 等. 杭白菊总黄酮对大鼠缺血/再灌注损伤大脑的保护作用 [J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(14): 1071-1074.
- [9] 胡立宏, 陈仲良. 杭白菊的化学成分研究: 两个新三萜脂的结构测定 [J]. 植物学报, 1997, 39(1): 85-90.
- [10] 鹿洪亮, 于 静, 杨 斌, 等. 应用 GC×GC/TOFMS 分析杭白菊挥发油化学成分 [J]. 江西农业学报, 2010, 22(1): 106-108.
- [11] Hu X J, Jin H, Zhang W, *et al.* Chemical constituents of *Edgeworthia chrysantha* [J]. *Chem Nat Comp*, 2009, 45(1): 126-128.
- [12] 刘 华, 张东明, 罗永明. 江西道地药材江香薷的化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(3): 56-59.
- [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]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2001, 49(8): 938-942.
- [14] Guo J L, Feng Z M, Yang Y J, *et al.* Pollenopyrroside A and B, novel pyrrole ketohexoside derivatives from bee-collected *Brassica campestris* pollen [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2010, 58(7): 983-985.
- [15] 詹志来. 猫爪草化学成分及药理活性研究 [D]. 北京: 北京协和医学院, 2013.
- [16] 李 锋, 何直昇, 叶 阳. 红花中核黄素及其降解产物 [J]. 中草药, 2004, 35(3): 247-249.
- [17] Yang Y. Total synthesis and determination of the absolute configuration of a natural analgesic: crotonine [J]. *Nat Prod Bioprospect*, 2013, 3(6): 288-294.
- [18] 盖艳喆. 车前子化学成分的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2014.

[19] 付宏征, 孟宪纾, 李石生, 等. 青箱子化学成分的研究[J]. 中草药, 1992, 23(7): 344-345, 390.

[20] Fielding L, Mckellar S C, Florence A J. Precision studies in supramolecular chemistry: a ¹H NMR study of hydroxymethoxyacetophenone/ β -cyclodextrin complexes. [J]. *Magn Reson Chem*, 2011, 49(7): 405-412.

[21] Schmidt B, Hölter F, Kelling A, *et al.* Pd-catalyzed arylation reactions with phenol diazonium salts: application in the synthesis of diarylheptanoids[J]. *J Org Chem*, 2011, 76(9): 3357-3365.

[22] 薛青春. 远志属植物瓜子金根的化学成分研究及茵芋苷的合成研究 [D]. 北京: 中国协和医科大学, 2009.

[23] Seefeld M A, Miller W H, Newlander K A, *et al.* Indole naphthyridinones as inhibitors of bacterial enoyl-ACP reductases FabI and FabK[J]. *J Med Chem*, 2003, 46(9): 1627-1635.

[24] 王建平, 张惠云, 秦红岩, 等. 鬼针草抗炎新成分的药理作用[J]. 中草药, 1997, 28(11): 665-668.

[25] 李 荀, 杨康辉, 曲显俊, 等. 喹啉类化合物的生物活性研究进展[J]. 齐鲁药事, 2007, 26(1): 34-36.

白毛藤化学成分的研究

王治阳, 唐素勤
(河南省中医药研究院附属医院, 河南 郑州 450004)

摘要: **目的** 研究白毛藤 *Solanum lyratum* Thunb. 的化学成分。**方法** 白毛藤 95% 乙醇提取物采用硅胶柱、Sephadex LH-20 进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 silydianin (1)、isosilychristin (2)、loliolide (3)、3, 4-二羟基苯丙酸 (4)、对羟基苯丙酸 (5)、邻苯二甲酸二正丁酯 (6)、邻苯二甲酸二异丁基酯 (7)、邻苯二甲酸二 (2-乙基己) 酯 (8)、glansreginic acid (9)、2, 5, 7, 9-四羟基-4-甲氧基-9, 10-二氢菲 (10)、4, 7-二羟基-2-甲氧基-9, 10-二氢菲 (11)、异海松醇 (12)、木犀草素 (13)。**结论** 化合物 1~2、10~12 为首次从白毛藤属植物中分离得到, 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 白毛藤; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2019)12-2928-05

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2019.12.020

Chemical constituents form *Solanum lyratum*

WANG Zhi-yang, TANG Su-qin
(Henan Province Chinese Medicine Research Institute Affiliated Hospital, Zhengzhou 450004, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents from *Solanum lyratum* Thunb.. **METHODS** The 95% ethanol extract from *S. lyratum* was isolated and purified by silica column and Sephadex LH-20, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Thirteen compounds were isolated and identified as silydianin (1), isosilychristin (2), loliolide (3), 3, 4-dihydroxyphenylpropionic acid (4), p-hydroxyphenylpropionic acid (5), din-butyl phthalate (6), diisobutyl phthalate (7), phthalate (2-ethylhexyl) ester (8), glansreginic acid (9), 4-methoxy-2, 5, 7, 9-tetrahydroxy-9, 10-dihydrophene-nanthrene (10), 4, 7-dihydroxy-2-methoxy-9, 10-dihydroxyphenanthrene (11), isophenol (12), luteolin (13). **CONCLUSION** Compounds 1-2, 10-12 are isolated from genus *Solanum* for the first time, and all the compounds are first isolated from this plant.

KEY WORDS: *Solanum lyratum* Thunb.; chemical constituents; isolation and identification

收稿日期: 2019-03-20
基金项目: 河南省中医药研究院专项重点课题 (2016ZY1003)
作者简介: 王治阳 (1971—), 男, 副主任中药师, 从事中药特色技术研究。Tel: (0371) 66331318, E-mail: wangzhiyang888666@163.com