

[成分分析]

掌叶蜂斗菜根部倍半萜成分的研究

侯臣杰, 王光寅, 吴迎春, 李医明*, 郭夫江*
(上海中医药大学中药学院, 上海 201203)

摘要: **目的** 研究掌叶蜂斗菜 *Petasites tatewakianus* Kitam 根部的倍半萜成分。**方法** 应用硅胶、ODS 反相、Sephadex LH-20 凝胶、MCI 柱等技术, 对掌叶蜂斗菜根的 95% 乙醇提取物进行分离纯化, 通过波谱数据和理化性质对所得化合物的结构进行解析。**结果** 从中分离出 9 个化合物, 分别鉴定为 japonipene A (**1**)、蜂斗菜内酯-B (**2**)、蜂斗菜内酯-L (**3**)、9-hydroxy-1-carboxylfukinanolide (**4**)、蜂斗菜酮 (**5**)、 10β H-8 α , 12-epidioxyeremophil-7 (11) -en-8 β -ol (**6**)、合模蜂斗菜螺内酯 (**7**)、蜂斗菜醇酮 (**8**)、蜂斗菜内酯-E (**9**)。**结论** 所有化合物均为螺内酯型 (**1~4**、**7**、**9**) 或艾里莫芬烷型 (**5**、**6**、**8**) 倍半萜。其中, 化合物 **6** 为首次在蜂斗菜属植物中分离得到, 化合物 **4**、**5**、**8** 和 **9** 为首次在该植物中分离得到。

关键词: 掌叶蜂斗菜; 根; 倍半萜

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2016)09-1970-05

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2016.09.020

Sesquiterpenes from the roots of *Petasites tatewakianus* Kitam

HOU Chen-jie, WANG Guang-yin, WU Ying-chun, LI Yi-ming*, GUO Fu-jiang*
(School of Pharmacy, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the sesquiterpenes from roots of *Petasites tatewakianus* Kitam. **METHODS** The 95% ethanol extract of roots of *P. tatewakianus* was isolated and purified by silica, ODS, Sephadex LH-20 and MCI gel column. Then the structures of obtained compounds were elucidated by spectral data and physicochemical properties. **RESULTS** Nine compounds were isolated and identified as japonipene A (**1**), bakkenolide-B (**2**), bakkenolide-L (**3**), 9-hydroxy-1-carboxylfukinanolide (**4**), fukinone (**5**), 10β H-8 α , 12-epidioxyeremophil-7 (11) -en-8 β -ol (**6**), homofukinolide (**7**), petasitolone (**8**), bakkenolide-E (**9**). **CONCLUSION** All the compounds are sesquiterpenes, including bakkenolide-type (compounds **1-4**, **7** and **9**) or eremophilane-type (compounds **5**, **6** and **8**). Among them, compound **6** is first isolated from genus *Petasites*, compounds **4**, **5**, **8** and **9** are obtained from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Petasites tatewakianus* Kitam; roots; sesquiterpenes

掌叶蜂斗菜 *Petasites tatewakianus* Kitam 为菊科蜂斗菜属多年生草本植物, 异名掌叶菜、老山芹、大叶子、山落菜等, 由于其叶片呈掌状, 类似于南瓜叶, 故也叫做野南瓜^[1], 在我国主要分布于黑

龙江省完达山和小兴安岭地区, 为当地特种山野菜^[2]。掌叶蜂斗菜中主要含有倍半萜 (包括倍半萜内酯)、甾醇、酚类等成分^[3-5], 在民间被用于治疗痉挛、高血压、咳嗽和毒蛇咬伤等疾病^[6],

收稿日期: 2015-12-07

基金项目: 国家自然科学基金 (81261120567)

作者简介: 侯臣杰 (1988—), 男, 硕士, 研究方向为中药活性成分。Tel: 15921759590, E-mail: houchenjie@163.com

* 通信作者: 李医明 (1966—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药化学。Tel: (021) 51322191, E-mail: ymlius@163.com

郭夫江 (1972—), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为中药活性成分。Tel: (021) 51322181, E-mail: gfj@shutcm.edu.cn

网络出版日期: 2015-12-14

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/31.1368.R.20151214.1213.002.html>

而且味道鲜美,营养丰富,是一种药食两用的植物。但与蜂斗菜等同属物种相比,目前鲜有其化学成分和药理活性方面的研究报道^[7]。

为了进一步明确掌叶蜂斗菜的活性物质基础,本实验对该植物根的 95% 乙醇提取物进行研究,通过硅胶、ODS 反相、Sephadex LH-20 凝胶、MCI 柱等手段进行分离纯化,然后结合¹H-NMR、¹³C-NMR、MS 等波谱数据和理化性质对所得化合物的结构进行解析。结果,从中共分离鉴定出 9 个化合物(1~9),而且均为螺内酯型(1~4、7、9)或艾里莫芬烷型(5、6、8)倍半萜。其中,化合物 6 为首次在蜂斗菜属植物中发现,化合物 4、5、8 和 9 为首次在掌叶蜂斗菜中发现。

1 药材、材料和仪器

药材于 2013 年 6 月采自黑龙江省饶河农场,经上海中医药大学中药化学教研室吴迎春博士鉴定为蜂斗菜属植物掌叶蜂斗菜 *Petasites tatewakianus* Kitam 的根,标本保存于中药学院天然药物化学实验室(编号 20130501)。

HSGF254 薄层层析硅胶板(20 cm × 20 cm,烟台江友硅胶开发有限公司);正相柱层析硅胶(60~100 目、100~200 目、200~300 目、300~400 目、薄层层析 H,青岛海洋化工有限公司);ODS-A 反相柱层析硅胶(S-50 μm, 12 nm,日本 YMC 公司);Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(40~70 μm,瑞典 GE Healthcare Bio-Sciences AB 公司);CHP20P MCI 树脂(75~150 μm,日本三菱化学公司)。甲醇为色谱纯(德国 Merck 公司);其他试剂均为化学纯或分析纯(国药集团化学试剂有限公司);纯净水(杭州娃哈哈集团有限公司)。

SB-1000 旋转蒸发器(上海爱朗仪器有限公司);FA1004B 电子天平(上海精密科学仪器有限公司);Alpha 1-2 LD plus 冻干机(德国 Christ 公司);ZF-20D 紫外分析仪(上海顾村电光仪器厂);BSZ-100 自动部分收集器(上海沪西分析仪器有限公司);AV-400M 核磁共振仪(德国 Bruker 公司);LCQ-Fleet 质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);Agilent 1100/Bruker Esquire 6000 液质联用仪(美国 Agilent Technologies 公司/德国 Bruker 公司)。

2 实验方法

取掌叶蜂斗菜根部 8.6 kg,粉碎,95% 乙醇回流提取 3 次,每次 3 h,提取结束后合并提取液,减压浓缩至无醇味,回收乙醇,得到 411.0 g 浸

膏。然后,加入 800 mL 左右纯水,充分搅匀,制成混悬液,依次用石油醚和乙酸乙酯萃取 3 次,减压回收溶剂,得到石油醚(77.9 g)和乙酸乙酯部位浸膏(22.5 g)。

乙酸乙酯部位先用 200~300 目硅胶柱粗分离(柱体积约 3 L),石油醚—乙酸乙酯(1:0、8:1、6:1、4:1、2:1、1:1、1:2、0:1)梯度洗脱,薄层层析色谱(TLC)检测合并组成相似的部分,浓缩后得到 5 个流份(Fr.1~Fr.5)。其中,Fr.2(827.3 mg)经硅胶柱、ODS 反相柱反复洗脱,得到化合物 1(13.4 mg)、2(21 mg);Fr.3(330.1 mg)经硅胶柱、Sephadex LH-20 凝胶柱、ODS 反相柱反复洗脱,得到化合物 3(8.1 mg);Fr.5(2.02 g)经 MCI 柱(40%、60%、80%、100% 甲醇)梯度洗脱,得到化合物 4(23 mg)。

石油醚部位先用 300~400 目硅胶粗分离(柱体积约 3 L),石油醚—乙酸乙酯(1:0、100:1、50:1、25:1、12:1、5:1、2:1、1:1、0:1)梯度洗脱,TLC 检测合并组成相似的部分,浓缩后得到 4 个流份(Fr.1~Fr.4)。其中,Fr.1(10.57 g)经硅胶柱、Sephadex LH-20 凝胶柱反复洗脱,得到化合物 5(183.9 mg)、6(78.9 mg);Fr.3(41.21 g)经硅胶柱、Sephadex LH-20 凝胶柱、ODS 反相柱反复洗脱,得到化合物 7(67.9 mg)、8(9.4 mg)、9(154.6 mg)。以上所有化合物的结构见图 1。

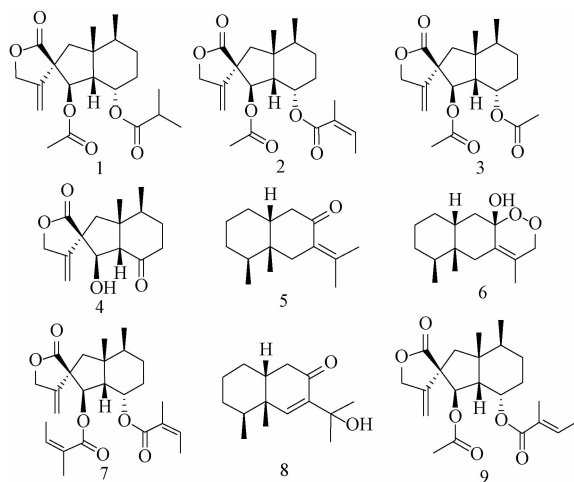


图 1 化合物 1~9 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1~9

3 结构鉴定

化合物 1:白色无定形粉末。正离子 ESI-MS m/z : 396 $[M + NH_4]^+$; 负离子 ESI-MS m/z : 377

[M-H]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 5.80 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-9), 5.26 (2H, d, *J* = 1.8 Hz, H-13), 5.05 (1H, dt, *J* = 11.5, 5.0 Hz, H-1), 4.78 (1H, dt, *J* = 13.2, 1.8 Hz, H_a-12), 4.64 (1H, dt, *J* = 13.2, 2.5 Hz, H_b-12), 2.68 (1H, dd, *J* = 11.2, 4.9 Hz, H-10), 2.51 (1H, hept, *J* = 7.0 Hz, H-2'), 2.18 (1H, d, *J* = 14.4 Hz, H_a-6), 2.03 (1H, d, *J* = 14.4 Hz, H_b-6), 1.92 (3H, s, H-2''), 1.35-1.82 (4H, m, H-2, 3), 1.63 (1H, m, H-4), 1.17 (3H, d, *J* = 7.1 Hz, H-4'), 1.14 (3H, d, *J* = 6.9 Hz, H-3'), 1.11 (3H, s, H-15), 0.93 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-14)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 178.5 (C-8), 175.7 (C-1'), 170.4 (C-1''), 148.1 (C-11), 107.6 (C-13), 80.6 (C-9), 71.1 (C-1), 70.5 (C-12), 54.8 (C-7), 51.7 (C-10), 46.2 (C-6), 43.0 (C-5), 35.3 (C-4), 33.7 (C-2'), 29.2 (C-3), 26.3 (C-2), 19.9 (C-2''), 18.7 (C-4'), 18.1 (C-3'), 17.2 (C-15), 14.4 (C-14)。以上波谱数据与文献[8]基本一致, 鉴定该化合物为 japonipene A。

化合物 2: 白色无定形粉末。正离子 APCI-MS *m/z*: 408 [M + NH₄]⁺; 负离子 APCI-MS *m/z*: 389 [M-H]⁻。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 6.19 (1H, qd, *J* = 7.3, 1.3 Hz, H-3'), 5.89 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-9), 5.22 (1H, s, H_a-13), 5.17 (1H, s, H_b-13), 5.04 (1H, dt, *J* = 12.0, 5.0 Hz, H-1), 4.69 (1H, dt, *J* = 12.9, 1.7 Hz, H_a-12), 4.65 (1H, dt, *J* = 12.9, 2.4 Hz, H_b-12), 2.76 (1H, dd, *J* = 11.2, 4.9 Hz, H-10), 2.24 (1H, d, *J* = 14.4 Hz, H_a-6), 2.02 (3H, dd, *J* = 7.3, 1.5 Hz, H-4'), 1.96 (1H, d, *J* = 14.4 Hz, H_b-6), 1.87 (3H, s, H-2''), 1.81 (3H, s, H-5'), 1.56 ~ 1.80 (4H, m, H-2, 3), 1.68 (1H, m, H-4), 1.11 (3H, s, H-15), 0.91 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-14)。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 178.2 (C-8), 170.2 (C-1''), 166.3 (C-1'), 148.0 (C-11), 141.1 (C-3'), 127.2 (C-2'), 108.3 (C-13), 80.7 (C-9), 71.0 (C-1), 70.8 (C-12), 55.1 (C-7), 52.0 (C-10), 45.9 (C-6), 43.4 (C-5), 35.6 (C-4), 29.7 (C-2), 26.8 (C-3), 20.9 (C-2''), 20.5 (C-4'), 19.8 (C-5'), 16.1 (C-15), 15.7 (C-14)。以上波谱数据与文献[9]基本一致, 鉴定该化合物为蜂斗菜内酯-B。

化合物 3: 白色无定形粉末。正离子 ESI-MS

m/z: 368 [M + NH₄]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 5.78 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-9), 5.21 (1H, s, H_a-13), 5.18 (1H, s, H_b-13), 5.06 (1H, dt, *J* = 12.1, 4.9 Hz, H-1), 4.70 (1H, dt, *J* = 13.0, 1.8 Hz, H_a-12), 4.66 (1H, dt, *J* = 13.0, 2.5 Hz, H_b-12), 2.68 (1H, dd, *J* = 11.2, 4.8 Hz, H-10), 2.22 (1H, d, *J* = 14.3 Hz, H_a-6), 2.05 (3H, s, H-2''), 1.97 (1H, d, *J* = 14.3 Hz, H_b-6), 1.93 (3H, s, H-2'), 1.62-1.88 (4H, m, H-2, H-3), 1.72 (1H, m, H-4), 1.09 (3H, s, H-15), 0.89 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-14)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 178.0 (C-8), 170.0 (C-1''), 170.0 (C-1'), 147.8 (C-11), 108.5 (C-13), 80.9 (C-9), 70.9 (C-1), 70.8 (C-12), 54.8 (C-7), 51.9 (C-10), 46.1 (C-6), 43.4 (C-5), 35.5 (C-4), 29.7 (C-3), 26.7 (C-2), 21.4 (C-2''), 21.3 (C-2'), 19.8 (C-15), 15.7 (C-14)。以上波谱数据与文献[10]基本一致, 鉴定该化合物为蜂斗菜内酯-L。

化合物 4: 白色无定形粉末。正离子 ESI-MS *m/z*: 247 [M-OH]⁺, 265 [M + H]⁺; 负离子 ESI-MS *m/z*: 263 [M-H]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ: 5.30 (1H, s, H_a-13), 5.26 (1H, s, H_b-13), 4.87 (1H, dt, *J* = 13.1, 2.5 Hz, H_a-12), 4.81 (1H, dt, *J* = 13.1, 1.8 Hz, H_b-12), 4.56 (1H, dd, *J* = 11.2, 1.0 Hz, H-9), 2.89 (1H, dd, *J* = 11.2, 1.1 Hz, H-10), 2.69 (1H, d, *J* = 14.4 Hz, H_a-6), 2.25 (1H, d, *J* = 14.4 Hz, H_b-6), 1.62 ~ 2.10 (4H, m, H-2, H-3), 1.94 (1H, m, H-4), 1.06 (3H, s, H-15), 1.00 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-14)。¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ: 212.8 (C-1), 179.8 (C-8), 148.7 (C-11), 106.0 (C-13), 85.1 (C-9), 70.7 (C-12), 67.1 (C-10), 57.9 (C-7), 45.9 (C-6), 45.4 (C-5), 38.1 (C-2), 37.0 (C-4), 31.0 (C-3), 19.4 (C-15), 14.3 (C-14)。由以上波谱数据可知, 该化合物是螺内酯型成分, 命名为 9-hydroxy-1-carboxylfukinanolide, 曾在同属植物蜂斗菜中人工合成所得^[11], 而本实验首次发现其天然产物形式。

化合物 5: 无色透明油状物。正离子 ESI-MS *m/z*: 221 [M + H]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 2.62 (1H, d, *J* = 14.9 Hz, H_a-9), 2.42 (1H, dd, *J* = 16.2, 10.8 Hz, H_a-6), 2.13 (1H, dd, *J* = 16.2, 5.6 Hz, H_b-6), 1.85 (1H, d, *J* = 14.9 Hz, H_b-9), 1.81 (3H, s, H-12), 1.77 (1H, m, H-

10), 1.66 (3H, s, H-13), 1.58 (2H, m, H-1), 1.40 (1H, m, H-4), 1.37 (2H, m, H-2), 1.15 (2H, m, H-3), 0.84 (3H, s, H-15), 0.73 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-14)。¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz) δ : 205.6 (C-8), 139.7 (C-7), 131.0 (C-11), 43.9 (C-9), 41.2 (C-10), 40.5 (C-6), 36.6 (C-5), 32.2 (C-4), 30.0 (C-3), 27.1 (C-2), 22.4 (C-15), 21.4 (C-12), 21.4 (C-13), 20.3 (C-1), 15.9 (C-14)。以上波谱数据与文献报道 [12] 基本一致, 鉴定该化合物为蜂斗菜酮。

化合物 6: 白色无定形粉末。正离子 ESI-MS m/z : 235 [M-OH]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 4.71 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H_a-12), 4.01 (1H, dd, $J=15.8, 2.7$ Hz, H_b-12), 3.22 (1H, s, 8-OH), 2.59 (1H, d, $J=14.4$ Hz, H_a-6), 1.90 (1H, d, $J=14.4$ Hz, H_b-6), 1.84 (1H, d, $J=13.0$ Hz, H_a-9), 1.80 (1H, m, H-10), 1.65 (3H, s, H-13), 1.55 (1H, m, H-4), 1.46 (1H, dd, $J=13.0, 3.7$ Hz, H_b-9), 1.15~1.43 (6H, m, H-1~H-3), 0.92 (3H, s, H-15), 0.77 (3H, d, $J=6.7$ Hz, H-14)。¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz) δ : 128.0 (C-7), 125.6 (C-11), 97.8 (C-8), 73.1 (C-12), 39.2 (C-10), 38.0 (C-5), 36.1 (C-6), 34.3 (C-9), 30.8 (C-3), 29.2 (C-4), 26.5 (C-1), 21.3 (C-14), 20.7 (C-2), 16.6 (C-15), 14.0 (C-13)。以上波谱数据与文献 [13] 基本一致, 鉴定该化合物为 10 β H-8 α , 12-Epidioxysteremophil-7 (11) -en-8 β -ol。

化合物 7: 白色针状结晶。正离子 ESI-MS m/z : 453 [M + Na]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 6.12 (2H, qd, $J=7.3, 1.2$ Hz, H-3', 3''), 5.90 (1H, d, $J=11.2$ Hz, H-9), 5.21 (1H, s, H_a-13), 5.16 (1H, s, H_b-13), 5.14 (1H, m, H-1), 4.65 (2H, d, $J=1.8$ Hz, H-12), 2.89 (1H, dd, $J=11.2, 4.9$ Hz, H-10), 2.28 (1H, d, $J=14.3$ Hz, H_a-6), 1.97 (1H, d, $J=14.3$ Hz, H_b-6), 1.96 (3H, dd, $J=7.2, 1.4$ Hz, H-4'), 1.86 (3H, dd, $J=7.2, 1.4$ Hz, H-4''), 1.78 (3H, s, H-5'), 1.67 (3H, s, H-5''), 1.57~1.74 (4H, m, H-2, H-3), 1.40 (1H, m, H-4), 1.14 (3H, s, H-15), 0.92 (3H, d, $J=6.7$ Hz, H-14)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 178.0 (C-8), 167.4 (C-1''), 166.3 (C-1'), 148.2 (C-11), 141.4 (C-3''), 137.5 (C-3'), 128.1 (C-2''), 127.0 (C-2'), 108.3

(C-13), 80.9 (C-9), 70.8 (C-12), 70.6 (C-1), 55.5 (C-7), 51.9 (C-10), 46.0 (C-6), 43.7 (C-5), 35.5 (C-4), 29.8 (C-2), 27.1 (C-3), 20.5 (C-4', 4''), 20.4 (C-5''), 19.8 (C-5'), 16.1 (C-15), 15.8 (C-14)。以上波谱数据与文献 [14] 基本一致, 鉴定该化合物为合模蜂斗菜螺内酯。

化合物 8: 白色无定形粉末。正离子 ESI-MS m/z : 219 [M-OH]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 6.71 (1H, s, H-6), 3.49 (1H, s, 11-OH), 2.70 (1H, dd, $J=17.2, 12.5$ Hz, H_a-9), 2.26 (1H, dd, $J=17.2, 4.5$ Hz, H_b-9), 2.04 (1H, m, H-10), 1.54 (1H, m, H-4), 1.40 (6H, s, H-12, H-13), 1.34~1.76 (6H, m, H-1~H-3), 1.12 (3H, s, H-15), 0.92 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-14)。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 203.0 (C-8), 155.2 (C-6), 141.3 (C-7), 71.9 (C-11), 40.8 (C-9), 39.5 (C-10), 38.7 (C-5), 35.8 (C-4), 30.3 (C-3), 29.5 (C-12), 29.3 (C-13), 27.0 (C-2), 20.8 (C-15), 20.5 (C-1), 16.1 (C-14)。以上波谱数据与文献 [15] 基本一致, 鉴定该化合物为蜂斗菜醇酮。

化合物 9: 无色油状物。正离子 ESI-MS m/z : 413 [M + Na]⁺, 803 [2M + Na]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.90 (1H, qd, $J=7.2, 1.4$ Hz, H-3'), 5.71 (1H, d, $J=11.2$ Hz, H-9), 5.15 (1H, s, H_a-13), 5.12 (1H, s, H_b-13), 5.06 (1H, dt, $J=11.8, 4.8$ Hz, H-1), 4.62 (2H, d, $J=1.7$ Hz, H-12), 2.77 (1H, dd, $J=11.2, 4.9$ Hz, H-10), 2.20 (1H, d, $J=14.3$ Hz, H_a-6), 1.94 (1H, d, $J=14.3$ Hz, H_b-6), 1.89 (3H, s, H-2''), 1.84 (3H, dd, $J=7.2, 1.5$ Hz, H-4'), 1.74 (3H, s, H-5'), 1.48~1.69 (4H, m, H-2, H-3), 1.33 (1H, m, H-4), 1.08 (3H, s, H-15), 0.86 (3H, d, $J=7.3$ Hz, H-14)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 176.9 (C-8), 169.3 (C-1''), 166.6 (C-1'), 147.4 (C-11), 136.4 (C-3'), 127.8 (C-2'), 107.8 (C-13), 80.4 (C-9), 70.3 (C-1), 70.1 (C-12), 54.5 (C-7), 51.0 (C-10), 45.4 (C-6), 42.9 (C-5), 34.9 (C-4), 29.1 (C-2), 26.4 (C-3), 19.9 (C-4'), 19.2 (C-2''), 19.2 (C-5'), 19.2 (C-15), 15.2 (C-14)。以上波谱数据与文献 [9] 基本一致, 鉴定该化合物为蜂斗菜内酯-E。

参考文献:

[1] 徐雪玲, 陈新华. 掌叶蜂斗菜 (山萼菜) 人工栽培和加工

技术[J]. 中国蔬菜, 2006(5): 47-48.

[2] 白丽月, 邱昌颖, 叶 夏, 等. 基于 GIS 的松溪县掌叶蜂斗菜适种地遴选[J]. 江西农业学报, 2011, 23(3): 177-179.

[3] 苗艳丽. 掌叶蜂斗菜化学成分研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.

[4] Xie W D, Miao Y L, Lai P X, *et al.* Sesquiterpenoids from *Petasites tatewakianus*[J]. *Chem Nat Compd*, 2011, 47(5): 850-851.

[5] 王 钦. 掌叶蜂斗菜的化学成分与品质评价[D]. 上海: 第二军医大学, 2010.

[6] Sun Z L, Gao G L, Luo J Y, *et al.* A new neuroprotective bakkenolide from the rhizome of *Peatasites tatewakianus* [J]. *Fitoterapia*, 2011, 82(3): 401-404.

[7] Xie W D, Rui J L, Xue G, *et al.* Bakkenolides from *Petasites tatewakianus*[J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(3): 153-156.

[8] Wang S N, Jin D Q, Xie C F, *et al.* Isolation, characterization, and neuroprotective activities of sesquiterpenes from *Petasites japonicus*[J]. *Food Chem*, 2013, 141(3): 2075-2082.

[9] 程捷恺. 毛裂蜂斗菜化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 1999, 34(11): 734-736.

[10] Wu T S, Kao M S, Wu P L, *et al.* The bakkenolides from the root of *Petasites formosanus* and their cytotoxicity[J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(3): 375-382.

[11] Naya K, Kawai M, Naito M, *et al.* The structure of eremofukinone, 9-acetoxylfukinan-olide and S-japonin from *Petasites japonicus* Maxim[J]. *Chem Lett*, 1972(3): 241-244.

[12] Sato T, Tada M, Takahashi T, *et al.* NMR and CD spectral studies of conformational isomers of isoligularone and fukinone, naturally occurring cis-decalin derivatives [J]. *Chem Lett*, 1977(10): 1191-1194.

[13] Saito Y, Hattori M, Iwamoto Y, *et al.* Overlapping chemical and genetic diversity in *Ligularia lamarum* and *Ligularia subspicata*. Isolation of ten new eremophilanes and a new seco-bakkane compound[J]. *Tetrahedron*, 2011, 67(12): 2220-2231.

[14] 王玉亮, 郭美丽, 张 戈, 等. 毛裂蜂斗菜根茎的化学成分及抗炎活性[J]. 第二军医大学学报, 2006, 27(11): 1210-1213.

[15] Naya K, Yoshimura F, Takagi I. The structure of petasitolone, a new constituent of *Petasites japonicus*[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1971, 44(11): 3165-3167.

香椿叶中多酚类成分的研究

孙小祥^{1,2}, 杨娅娅¹, 盛玉青³, 夏国华¹, 周静轩¹, 沈玉萍^{1*}, 杨 欢^{1*}
(1. 江苏大学药学院, 江苏 镇江 212013; 2. 镇江市中医院药剂科, 江苏 镇江 212003; 3. 江苏大学附属医院药剂科, 江苏 镇江 212002)

摘要: 目的 对香椿 *Toona sinensis* (A. Juss.) Roemor (*syn. Cedrela sinensis*) 叶中的多酚类成分进行研究。方法 通过大孔吸附树脂、硅胶、反相、制备 HPLC 柱等技术, 对香椿叶 60% 乙醇提取物进行分离纯化, 并利用 ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 和理化性质等手段对所得化合物的结构进行鉴定。结果 从中分离出 8 个化合物, 分别鉴定为邻苯二甲酸二丁酯 (1)、1, 2, 3, 6-四-*O*-没食子酸-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (2)、1, 2, 3, 4, 6-五-*O*-没食子酸-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (3)、(-)-表没食子儿茶素没食子酸酯 (4)、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (5)、槲皮素-3-*O*-α-*L*-吡喃阿拉伯糖苷 (6)、山奈酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (7)、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃半乳糖苷 (8)。结论 化合物 4、6 和 8 为首次从香椿属植物中分离得到, 化合物 1 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 香椿; 叶; 多酚; 分离鉴定

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2016)09-1974-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2016.09.021

Polyphenols from the leaves of *Toona sinensis*

收稿日期: 2016-04-12
基金项目: 国家自然科学基金项目 (81303313); 镇江市科技计划项目 (HS2014069); 江苏大学学生科研立项项目 (14A438); 江苏高校“青蓝工程” (2016); 江苏大学大学生实践创新创业训练计划项目 (2016)
作者简介: 孙小祥 (1972—), 男, 硕士生, 副主任药师, 研究方向为生药学。E-mail: 412354487@qq.com
* 通信作者: 沈玉萍 (1979—), 女, 副教授, 研究方向为中药化学。E-mail: syp131@ujs.edu.cn
杨 欢 (1980—), 男, 副教授, 研究方向为中药化学。E-mail: yanghuan1980@ujs.edu.cn