

本文引用:殷田田,白意晓,庄方方,等.高莴苣化学成分研究[J].新乡医学院学报,2016,33(2):91-95. DOI:10.

7683/xxvxxb. 2016. 02. 003.

【基础研究】

高莴苣化学成分研究

殷田田¹, 白意晓², 庄方方¹, 曹 轲¹, 闫福林¹

(1. 新乡医学院药学院, 河南 新乡 453003; 2. 阆中市人民医院药械科, 四川 阆中 637400)

摘要: **目的** 研究高莴苣根茎的化学成分。**方法** 用柱色谱等方法对其化学成分进行分离纯化,通过核磁共振等现代波谱方法确定化合物结构。**结果** 从高莴苣中共分离得到8个化合物,分别鉴定为:熊果烷-12-烯-11-羰基-3-醇正二十八酸酯(1),木栓酮(2),豆甾醇(3), β -谷甾醇(4), β -胡萝卜素(5), (2*S*,3*S*,4*R*,10*E*)-2-[(2*R*)-2-hydroxytetracosano-ylamino]-10-octadecene-1,3,4-triol(6), *Aralia cerebroside*(7), 2,6-二甲甲基-1,4-苯醌(8)。**结论** 在分离得到的这8个化合物中,化合物1,2,3,7,8为首次从该植物中分离得到,为进一步研究其生物活性奠定了基础。

关键词: 菊科;高莴苣;化学成分

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1004-7239(2016)02-0091-05

Chemical constituents of *Lactuca elata*

YIN Tian-tian¹, BAI Yi-xiao², ZHUANG Fang-fang¹, CAO Ke¹, YAN Fu-lin¹

(1. School of Pharmacy, Xinxiang Medical University, Xinxiang 453003, Henan Province, China; 2. Drug and Equipment Section, Langzhong People's Hospital, Langzhong 637400, Sichuan Province, China)

Abstract: Objective To investigate the chemical compositions of *Lactuca elata*. **Methods** The chemical constituents were separated by silica gel column chromatography and their structures were determined by spectroscopic experiments such as nuclear magnetic resonance. **Results** As a result, eight compounds were isolated and identified as urs-12-ene-11-one-3-ol octacosate (1), 3-oxo-friedlane (2), stigmasterol (3), β -stosterol (4), β -daucosterol (5), (2*S*, 3*S*, 4*R*, 10*E*)-2-[(2*R*)-2-hydroxytetracosano-ylamino]-10-octadecene-1, 3, 4-triol (6), Aralia cerebroside (7) and 2, 6-dimethoxy-1, 4-benzoquinone (8). **Conclusion** In the eight compounds, compounds 1, 2, 3, 7, 8 are separated from this plant for the first time.

Key words: Asteraceae; *Lactuca elata*; Chemical constituents

高莴苣(*Lactuca elata*)又名高大翅果菊,是菊科莴苣属植物,为多年生草本,多生长于山坡下、林缘、路旁草丛中。莴苣属植物资源丰富,在我国河南、陕西、江苏等十几个省份均有分布,也可人工栽培。莴苣属植物通常根部入药,性苦,具有清热解毒、活血祛瘀、祛风理气、活血化瘀的功效^[1],也用于止牙血、利小便、白牙齿和杀虫等作用^[2]。民间用于治疗风寒咳嗽、肺结核等。据报道高莴苣在民间还用来防治脑血管病^[3]。众所周知,脑血管性疾病是临床上的常见病、多发病,是现今人类病死率最高的三大疾病之一,且该病具有致残率和复发率高、并发症多的特点,随着人口老龄化社会的到来,其发病率日益增高,因此,对抗脑缺血再灌注损伤的药物研究越来越受到世界各国的重视。

高莴苣作为一种具有多种药理作用的植物,但国内外对高莴苣化学成分的研究非常少。为了深入研究高莴苣的药理活性物质,作者对采自河南省桐柏县的高莴苣根茎进行了化学成分的研究,通过反复的硅胶柱层析和重结晶等分离纯化技术,从其无水乙醇提取物的乙酸乙酯部分共分离得到8个单体化合物,同时利用现代波谱技术及标准品对照的方法鉴定出了这8个化合物的结构。现报道如下。

1 材料与方法

1.1 材料 高莴苣,2010年6月采自河南省桐柏县,植物标本由河南农业大学朱长山教授鉴定。

1.2 仪器 Kofler 显微熔点仪(温度计未校正,上海精密仪器有限公司);Bio-Rad FTS-135 型红外光谱(infrared spectrum, IR)仪,溴化钾(KBr)压片;核磁共振氢谱(^1H nuclear magnetic resonance, ^1H -NMR)和核磁共振碳谱(^{13}C nuclear magnetic resonance, ^{13}C -NMR)由德国 Bruker 公司生产的 Bruker-400 型核磁共振波谱仪测定;电子轰击质谱(electron

DOI:10.7683/xxvxyxb.2016.02.003

收稿日期:2015-11-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(编号:81172953)。

作者简介:殷田田(1988-),女,河南新乡人,硕士研究生在读,研究方向:药物化学。

通信作者:闫福林(1957-),男,河南辉县人,博士,教授,硕士研究生导师。研究方向:天然药物化学;E-mail: yanfulin03@xxmu.edu.cn。

impact source-mass spectroscopy, EI-MS) 数据由美国 HP 公司生产的 HP-5988A GC/MS 质谱仪测定; 柱层析用硅胶(200 ~ 300、300 ~ 400 目)和薄层层析用硅胶 GF₂₅₄ (10 ~ 40 μm) 均由青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH 20 葡聚糖凝胶柱由上海浩然生物技术有限公司提供。所用试剂氯仿、甲醇、丙酮、石油醚、乙酸乙酯、异丙醇等为分析纯, 均由天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

1.3 提取与分离 高莴苣根茎 36 kg, 阴干后粉碎, 用无水乙醇室温浸泡提取 4 次, 每次 7 d, 提取液减压浓缩得浸膏, 温水溶解后用乙酸乙酯萃取 7 次, 将乙酸乙酯层减压浓缩后共得浸膏 475 g。用 200 ~ 300 目硅胶 550 g 拌样, 进行硅胶柱层析, 干法上柱, 200 ~ 300 目硅胶 3 500 g, 以氯仿/甲醇为洗脱剂梯

度洗脱(1 : 0, 30 : 1, 20 : 1, 10 : 1, 5 : 1, 3 : 1, 1 : 1, 0 : 1), 根据薄层色谱法检测, 将柱层析收集到的浸膏分为 7 个部分。然后再次用硅胶柱层析, 分别用氯仿/丙酮、氯仿/甲醇、石油醚/丙酮、石油醚/乙酸乙酯等系统重复梯度洗脱, 分别得到化合物 1 (32 mg)、化合物 2 (23 mg)、化合物 3 (230 mg)、化合物 4 (580 mg)、化合物 5 (89 mg)、化合物 6 (37 mg)、化合物 7 (42 mg) 和 化合物 8 (18 mg)。

2 结果

将得到的单体化合物根据其理化性质和波谱分析或者与标准品对照来鉴定化合物的结构, 确定这 8 种化合物的结构, 见图 1。

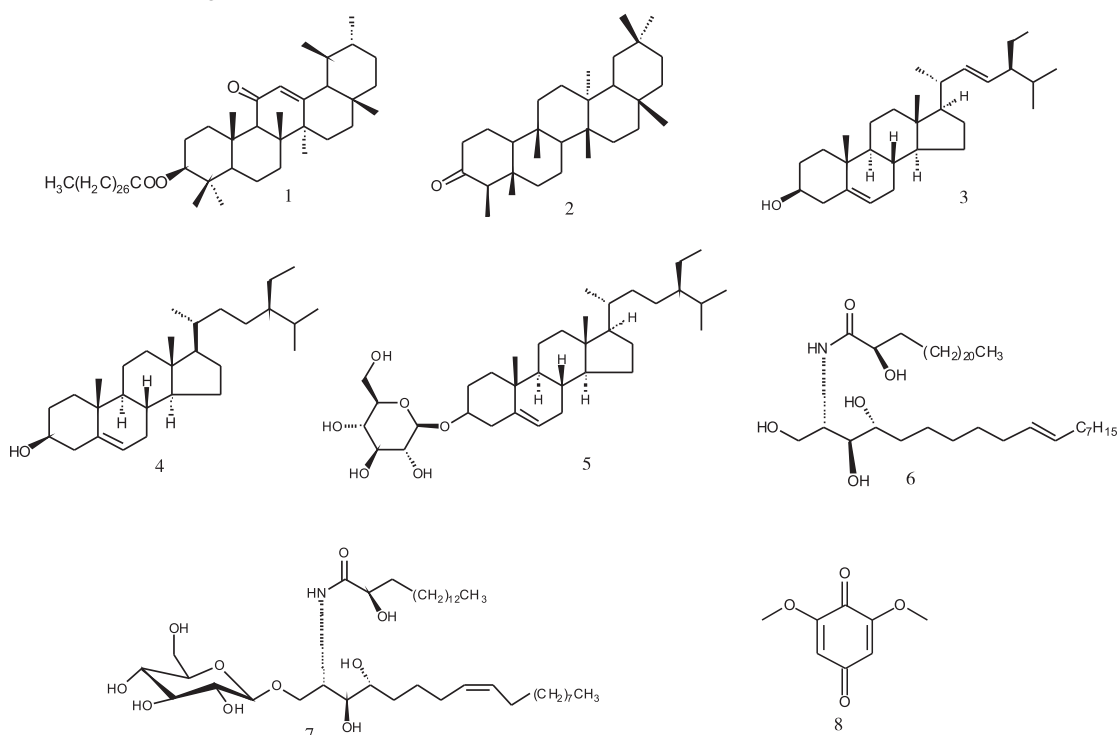


图 1 化合物 1 ~ 8 的结构

Fig. 1 Structure of compounds 1-8

化合物 1: 白色粉末, 薄层色谱板用体积分数 5% 浓硫酸-无水乙醇显色剂加热显色后显现出紫色。分子式 $C_{58}H_{102}O_3$; EI-MS: m/z 846 $[M]^+$; IR (KBr): V_{max}/cm^{-1} : 1 728, 1 647, 1 563, 1 194; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.65 (1H, s, H-12), 4.49 (1H, m, H-3), 2.78 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, H-18), 2.33 (1H, s, H-9), 2.27 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.14 (3H, s, Me-27), 1.11 (3H, s, Me-25), 0.94 ~ 0.98 (6H, d, Me-29, 30), 0.88, 0.86 (各 3H, s, Me-23, 24), 0.85, 0.83 (各 3H, s, Me-26, 28); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.1 (C-1), 26.4 (C-2), 80.2 (C-3), 36.9 (C-4), 55.0 (C-5), 18.7 (C-6), 32.7 (C-

7), 45.5 (C-8), 61.7 (C-9), 33.0 (C-10), 200.1 (C-11), 128.1 (C-12), 170.6 (C-13), 43.4 (C-14), 28.1 (C-15), 23.4 (C-16), 32.4 (C-17), 47.6 (C-18), 38.8 (C-19), 38.8 (C-20), 34.4 (C-21), 36.5 (C-22), 28.1 (C-23), 16.4 (C-24), 16.4 (C-25), 16.7 (C-26), 28.7 (C-27), 28.1 (C-28), 17.4 (C-29), 22.7 (C-30), 173.7 (C-1'), 39.8 (C-2'), 25.1 (C-3'), 31.9 (C-4'), 29.7 (C-5' ~ 22'), 29.5 (C-23'), 29.3 (C-24'), 29.2 (C-25'), 29.1 (C-26'), 22.7 (C-27'), 14.1 (C-28')。

化合物 2: 白色粉末, 分子式 $C_{30}H_{50}O$; m. p. 260 ~ 263 $^{\circ}C$; EI-MS: m/z 426 $[M]^+$; IR (KBr):

V_{\max}/cm^{-1} : 3 432, 2 930, 2 870, 1 716, 1 460, 1 074; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.23 (1H, m, H-2 β), 2.33 (1H, m, H-2 α), 1.91 (1H, m, H-1 α), 1.66 (1H, m, H-1 β), 0.65, 0.80, 0.81, 0.88, 0.93, 0.94, 0.98, 1.11 (各 3H, s, Me-24, 25, 23, 30, 29, 26, 27, 28); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 22.4 (C-1), 41.6 (C-2), 213.2 (C-3), 58.4 (C-4), 42.3 (C-5), 41.5 (C-6), 18.4 (C-7), 53.1 (C-8), 37.6 (C-9), 59.7 (C-10), 35.9 (C-11), 30.6 (C-12), 39.8 (C-13), 38.4 (C-14), 32.5 (C-15), 36.1 (C-16), 30.2 (C-17), 43.0 (C-18), 35.2 (C-19), 28.2 (C-20), 32.9 (C-21), 39.4 (C-22), 6.9 (C-23), 14.8 (C-24), 17.9 (C-25), 20.4 (C-26), 18.7 (C-27), 32.2 (C-28), 31.9 (C-29), 33.6 (C-30)。

化合物 3: 无色针状结晶 (CHCl_3), 分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$; m. p. 167 ~ 169 $^{\circ}\text{C}$; EI-MS: m/z 412 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.36 (1H, d, $J=5.1$ Hz, H-6), 5.16 (1H, dd, $J=15.2, 8.6$ Hz, H-22), 5.03 (1H, dd, $J=15.2, 8.6$ Hz, H-23), 3.54 (1H, ddd, $J=15.9, 10.9, 4.6$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.5 (C-1), 31.8 (C-2), 72.0 (C-3), 42.4 (C-4), 140.9 (C-5), 121.8 (C-6), 32.0 (C-7), 31.9 (C-8), 50.3 (C-9), 36.7 (C-10), 21.3 (C-11), 40.7 (C-12), 42.6 (C-13), 57.1 (C-14), 24.6 (C-15), 29.1 (C-16), 56.0 (C-17), 12.3 (C-18), 19.6 (C-19), 42.6 (C-20), 21.3 (C-21), 138.4 (C-22), 129.5 (C-23), 51.5 (C-24), 31.9 (C-25), 25.5 (C-26), 19.2 (C-27), 24.8 (C-28), 12.5 (C-29)。

化合物 4: 无色针状结晶 (石油醚), 体积分数 5% 浓硫酸-无水乙醇显色剂加热后显紫红色, 分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$; m. p. 145 ~ 146 $^{\circ}\text{C}$; EI-MS: m/z 412 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.38 (1H, d, $J=5.2$ Hz, H-6), 3.64 (1H, m, H-3), 1.04 (3H, s, Me-19), 0.96 (3H, d, $J=4.6$ Hz, Me-21), 0.88 (3H, t, $J=6.0$ Hz, Me-29), 0.85 (3H, d, $J=6.8$ Hz, Me-27), 0.71 (3H, d, $J=6.6$ Hz, Me-26), 0.64 (3H, s, Me-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.4 (C-1), 29.3 (C-2), 71.9 (C-3), 42.4 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.8 (C-7), 32.0 (C-8), 50.2 (C-9), 36.6 (C-10), 21.2 (C-11), 39.9 (C-12), 45.9 (C-13), 56.8 (C-14), 24.4 (C-15), 28.3 (C-16), 56.2 (C-17), 12.0 (C-18), 19.5 (C-19), 40.4 (C-20), 19.9 (C-21), 138.4 (C-22), 129.3 (C-23), 51.4 (C-24), 33.9 (C-25), 19.1 (C-26), 23.2 (C-27), 26.2 (C-28), 12.4 (C-29)。

化合物 5: 白色无定形粉末, 体积分数 5% 浓硫酸-无水乙醇加热后呈紫红色, 分子式 $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_6$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -46.6^{\circ}$ (c 1.12, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); EI-MS: m/z 577 $[\text{M} + \text{H}]^+$; IR (KBr): V_{\max}/cm^{-1} : 3 411, 2 966, 1 738, 1 636, 1 469, 1 383, 1 071, 958; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.34 (1H, t, $J=2.4$ Hz, H-6), 5.05 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'), 4.54 (2H, dd, $J=2.4, 11.6$ Hz, H-6'), 4.39 (1H, dd, $J=5.2, 12.0$ Hz, H-4'), 0.98 (3H, d, $J=6.4$ Hz, Me-21), 0.92 (3H, s, Me-18), 0.88 (6H, d, $J=1.6$ Hz, Me-26, 27), 0.87 (3H, t, Me-29), 0.65 (3H, s, Me-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 37.8 (C-1), 30.6 (C-2), 78.8 (C-3), 39.6 (C-4), 141.3 (C-5), 136.1 (C-6), 32.5 (C-7), 32.3 (C-8), 50.7 (C-9), 37.3 (C-10), 21.6 (C-11), 40.3 (C-12), 42.7 (C-13), 57.2 (C-14), 24.8 (C-15), 28.7 (C-16), 56.5 (C-17), 19.4 (C-18), 12.3 (C-19), 36.7 (C-20), 19.3 (C-21), 34.6 (C-22), 26.8 (C-23), 46.4 (C-24), 29.7 (C-25), 20.2 (C-26), 19.7 (C-27), 23.6 (C-28), 12.5 (C-29), 102.9 (C-1'), 75.7 (C-2'), 78.9 (C-3'), 72.1 (C-4'), 78.5 (C-5'), 63.2 (C-6')。

化合物 6: 白色蜡状固体, 体积分数 5% 浓硫酸-无水乙醇加热前显现出白色, 加热后呈紫红色, 分子式 $\text{C}_{42}\text{H}_{83}\text{NO}_5$; $[\alpha]_{\text{D}}^{17} +9.2^{\circ}$ (c 0.61, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); EI-MS: m/z 680 $[\text{M-H}]^+$; IR (KBr): V_{\max}/cm^{-1} : 3 340, 3 222, 2 917, 2 853, 1 625, 1 546, 1 479, 1 021; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.60 (1H, d, $J=8.9$ Hz, NH), 5.55 (1H, dt, $J=15.3$ Hz, 6.3 Hz, H-10), 5.48 (1H, dt, $J=15.3, 6.3$ Hz, H-11), 5.13 (1H, dd, $J=8.5, 4.3$ Hz, H-2), 4.62 (1H, m, H-2'), 4.52, 4.43 (各 1H, dd, $J=10.7, 4.9$ Hz, H-1), 4.37 (1H, m, H-3), 4.30 (1H, m, H-4), 2.12 ~ 2.31 (3H, m), 1.94 ~ 2.06 (4H, m), 1.67 ~ 1.81 (3H, m), 1.31 ~ 1.45 (5H, m), 1.24 ~ 1.29 (53H, m), 0.86 (6H, t, $J=6.8$ Hz, H-18, 24'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 63.0 (C-1), 53.9 (C-2), 77.8 (C-3), 73.8 (C-4), 35.1 (C-5), 27.7 (C-6), 31.5 (C-7), 32.7 (C-8), 33.8 (C-9), 131.6 (C-10), 131.9 (C-11), 34.3 (C-12), 30.5 (C-13), 30.6 (C-14), 30.7 (C-15), 30.9 (C-16), 23.9 (C-17), 15.1 (C-18), 176.3 (C-1'), 73.5 (C-2'), 36.7 (C-3'), 26.7 (C-4'), 30.9, 31.1, 31.2 (C-5' ~ 22'), 23.9 (C-23'), 15.2 (C-24')。

化合物 7: 白色蜡状固体, 体积分数 5% 浓硫酸-无水乙醇加热前显现出白色, 加热后呈暗紫色, 分子式 $\text{C}_{40}\text{H}_{77}\text{NO}_{10}$; EI-MS: m/z 731 $[\text{M}]^+$; IR (KBr): V_{\max}/cm^{-1} : 3 382, 1 646, 1 543, 1 081, 1 035, 723; $^1\text{H-NMR}$

NMR(400 MHz, C_5D_5N) δ : 8.54(1H, d, J = 9.1 Hz, NH), 5.53(1H, dt, J = 5.8, 15.6 Hz, H-9), 5.46(1H, dt, J = 5.8, 15.6 Hz, H-8), 5.26(1H, m, H-2), 4.94(1H, d, J = 7.9 Hz, H-1'), 4.70(1H, dd, J = 6.6, 10.5 Hz, H-1), 4.51(1H, dd, J = 4.7, 10.5 Hz, H-1), 4.56(1H, m, H-2'), 4.47(1H, dd, J = 3.1, 12.9 Hz, H-6''), 4.32(1H, dd, J = 5.1, 12.9 Hz, H-6''), 4.31(1H, m, H-4''), 4.28(1H, m, H-3), 4.17(2H, m, H-4, 3''), 3.99(1H, t, J = 7.8 Hz, H-2''), 3.85(1H, m, H-5''), 1.26(s, (CH₂)_n), 0.87(6H, t, J = 6.8 Hz, 2 × Me); ¹³C-NMR(100 MHz, C_5D_5N) δ : 70.7(C-1), 51.9(C-2), 76.2(C-3), 72.6(C-4), 35.7(C-5), 26.9(C-6), 32.2(C-7), 130.9(C-8), 130.7(C-9), 33.1(C-10), 29.5 ~ 29.8(C-11 ~ 16, 4' ~ 11'), 23.2(C-17), 14.5(C-18), 175.8(C-1'), 72.6(C-2'), 35.7(C-3'), 23.1(C-12'), 14.5(C-13'), 105.7(C-1''), 75.3(C-2''), 78.6(C-3''), 71.5(C-4''), 78.7(C-5''), 62.7(C-6'')。

化合物 8: 黄色针状结晶(Me₂CO), 体积分数 5% 浓硫酸-无水乙醇加热前显现出白色, 加热后呈橙黄色, 分子式 C₈H₈O₄; m. p. 250 ~ 252 °C; EI-MS: m/z 169 [M + H]⁺; ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 5.84(2H, s, H-3, 5), 3.79(6H, s, H-OCH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 176.9(C-1), 157.5(C-2), 107.6(C-3, 5), 187.0(C-4), 56.7(C-OCH₃)。

3 讨论

化合物 1: 白色粉末, 易溶于石油醚, EI-MS 给出分子离子峰: m/z 846 [M]⁺, IR 中显示 1 647、1 728 cm⁻¹ 处有强吸收峰, 说明化合物 1 中含有酯羰基, 将该化合物用甲醇溶解酸化后分离得 2 个化合物 1-1 和 1-2, 在化合物 1-1 中根据 EI-MS 给出的分子离子峰 m/z 440 [M]⁺ 以及 ¹³C-NMR 谱推测出该化合物的分子式为 C₃₀H₄₇O₂, 推测化合物 1-1 为三萜, 在 ¹³C-NMR 中发现化合物 1-1 中含有酮羰基(δ_c 200.1), 还含有 8 个甲基、8 个亚甲基、1 个双键(δ_c 128.1, 170.6)、6 个次甲基和 5 个季碳。比较发现与文献[4]中熊果烷-12-烯-11-羰基-3-醇的波谱数据一致, 故确认化合物 1-1 为熊果烷-12-烯-11-羰基-3-醇。化合物 1-2 的 EI-MS 给出分子离子峰: m/z 438 [M]⁺, 425 (M⁺ - CH₃), 405 (M⁺ - CH₃O - CH₂), 74 的碎片峰为长链羧酸酯麦氏重排的特征峰, 另外, 化合物 1-2 还得到一系列亚甲基的碎片峰, 在 ¹³C-NMR 和 DEPT 中发现含有 1 个酯键和一系列亚甲基的存在, 在 ¹H-NMR 谱 δ_H 1.23 处有 1 个很强的单峰, 为亚甲基信号, 故确定化合物 1-2 为正二十

八酸甲酯。将化合物 1-1 与 1-2 结合, 详细比较化合物 1 与文献报道的已知化合物熊果烷-12-烯-11-羰基-3-醇正二十八酸酯的波谱数据^[5], 二者相同, 因此, 确定化合物 1 为熊果烷-12-烯-11-羰基-3-醇正二十八酸酯。

化合物 2: 针状结晶(MeOH), m. p. 260 ~ 263 °C, EI-MS 给出分子离子峰 m/z 426 [M]⁺, 结合 ¹³C-NMR 和 ¹H-NMR 数据推出分子式为 C₃₀H₅₀O。再结合即无畸变极化转移技术(distortionless enhancement by polarization transfer, DEPT)谱图发现这些碳信号为 8 个甲基(δ_c 6.9, 14.8, 17.9, 20.4, 18.7, 32.2, 31.9, 33.6; δ_H 0.65, 0.80, 0.81, 0.88, 0.93, 0.94, 0.98, 1.11(各 3H, s, Me-24, 25, 23, 30, 29, 26, 27, 28)), 11 个亚甲基、4 个次甲基、6 个未连氧的季碳和 1 个酮羰基季碳(δ_c 213.2), 且在 ¹³C-NMR 中无双键以及连氧碳信号。推断出该化合物可能为三萜。对照文献中报道的化合物木栓酮^[6], 发现二者的波谱数据一致, 因此, 鉴定化合物 2 为木栓酮。

化合物 3: 无色针状结晶(CHCl₃), m. p. 167 ~ 169 °C, EI-MS 给出分子离子峰 m/z 412 [M]⁺, 结合 ¹³C-NMR 和 ¹H-NMR 数据推出分子式为 C₂₉H₄₈O。香草醛-浓硫酸反应显色为紫红色, 醋酐-浓硫酸反应呈阳性, 提示该化合物可能为甾体化合物。与豆甾醇对照品相比较, 二者混合后熔点不降低, 且在薄层色谱法中分别用 3 种不同极性的展开剂系统展开, 发现二者的显色行为和 R_f 值均相同, 与文献中豆甾醇的波谱数据^[7-8]相比较, 发现二者一致, 因此, 化合物 3 鉴定为豆甾醇。

化合物 4: 无色针状结晶(石油醚), m. p. 137 ~ 138 °C。EI-MS 给出分子离子峰 m/z 412 [M]⁺, 结合 ¹³C-NMR 和 ¹H-NMR 数据推出分子式为 C₂₉H₄₈O。在薄层层析板上用体积分数 5% 浓硫酸-无水乙醇显色剂加热后显紫红色, Libermann-Burchard 反应呈现阳性, Molish 反应呈现阴性, 提示为甾体类化合物^[9-10], 使用 3 种不同类型的展开剂系统, 与 β -谷甾醇对照品共薄层, 发现其显色行为及 R_f 值均吻合, 且与对照品混合后熔点不降低, 因此, 鉴定化合物 4 为 β -谷甾醇。

化合物 5: 白色无定形粉末, EI-MS 给出分子离子峰 m/z 577 [M + H]⁺, 结合 ¹³C-NMR 推测出分子式为 C₃₅H₆₀O₆。在 IR 光谱中 3 411 cm⁻¹ 处有吸收峰, 说明该化合物中含有羟基。在 ¹³C-NMR 中显示有葡萄糖的 6 个碳信号(δ_c 102.9(C-1'), 75.7(C-2'), 78.9(C-3'), 72.1(C-4'), 78.5(C-5'), 63.2(C-6'))。再结合 ¹H-NMR 和 DEPT 数据发现该化合物

中含有2个单峰甲基[δ_H 0.92(Me-18), 0.65(Me-19)], 3个双峰甲基[δ_H 0.98(Me-21), 0.88(Me-26, 27)], 1个三重峰甲基[δ_H 0.87(Me-29)], 推测其为甾体类化合物。并且与 β -胡萝卜素对照品在3种展开剂系统下共薄层展开显色后, 发现二者Rf值及显色行为均吻合, 且与对照品混合后熔点不降低, 将该化合物与文献报道的 β -胡萝卜素的波谱数据^[11]仔细比较, 发现二者完全一致, 因此确定化合物5为 β -胡萝卜素。

化合物6: 白色蜡状固体, EI-MS给出分子离子峰为 m/z 680[$M-H$]⁺, 因分子离子峰为奇数, 推测该化合物可能含有氮原子, 在¹³C-NMR中含有酰胺碳信号(δ_C 176.3), 结合¹H-NMR推测出分子式为C₄₂H₈₃NO₅, 再结合DEPT可以看出该化合物含有1个酰胺键, 3个连氧次甲基(δ_C 77.8, 73.8, 73.5), 1个连氮次甲基(δ_C 53.9), 1个连氧亚甲基(δ_C 63.0), 1个双键(δ_C 131.6, 131.9), 2个甲基(δ_C 15.1, 15.2)和32个亚甲基。推测该化合物为酰胺类化合物, 将该化合物的波谱数据与文献中的已知化合物(2*S*, 3*S*, 4*R*, 10*E*)-2-[(2*R*)-2-hydroxytetracosanoylamino]-10-octadecene-1, 3, 4-triol^[12]相比较, 发现二者相同, 因此, 化合物6被确定为(2*S*, 3*S*, 4*R*, 10*E*)-2-[(2*R*)-2-hydroxytetracosanoylamino]-10-octadecene-1, 3, 4-triol。

化合物7: 白色蜡状固体, EI-MS给出分子离子峰为 m/z 731[M]⁺, 因分子离子峰为奇数, 推测化合物中可能含有氮原子, 在IR中3 380 cm⁻¹处有吸收峰, 说明化合物中含有羟基, 结合¹³C-NMR和¹H-NMR数据推出分子式为C₄₀H₇₇NO₁₀。再结合DEPT可以发现化合物中含有1分子的葡萄糖[δ_C 105.7(C-1''), 75.3(C-2''), 78.6(C-3''), 71.5(C-4''), 78.7(C-5''), 62.7(C-6'')], 1个酰胺羰基碳(δ_C 175.8), 1个双键(δ_C 130.9, 130.7), 3个连氧次甲基(δ_C 76.2, 72.6, 72.5), 1个未连氧次甲基(δ_C 51.9), 1个连氧亚甲基(δ_C 70.7), 2个甲基(δ_C 14.5, 14.5)和24个亚甲基。与化合物6相比, 二者均为酰胺类化合物, 区别在于脂肪链的长短和1位上的取代基, 在化合物6中1位是羟基, 而化合物7的1位上则是葡萄糖基。详细比较化合物7与文献中的已知化合物Aralia cerebroside的波谱数据^[13], 发现二者相同, 故确定化合物7为Aralia cerebroside。

化合物8: 黄色针状结晶(Me₂CO), m. p. 250 ~ 252 °C, EI-MS给出分子离子峰: m/z 169[$M+H$]⁺, 结合¹³C-NMR推测出分子式为C₈H₈O₄, 由分子式计算出该化合物的不饱和度为5, 结合¹³C-NMR和¹H-NMR发现化合物显示出5个碳信号, 含有羰基碳(δ_C 187.0, 176.9)、双键碳(δ_C 157.5, 107.6)和甲氧基[δ_C 56.7, δ_H 3.79(6H, s)], 说明该化合物为对称结构, 综合以上信息推测该化合物为苯醌类, 经与文献中2, 6-二甲氧基-1, 4-苯醌的波谱数据^[14]相比较, 二者相同, 因此, 确定化合物8为2, 6-二甲氧基-1, 4-苯醌。

参考文献:

- [1] 任玉琳, 周亚伟, 叶蕴华, 等. 莴苣属植物化学成分和活性的研究[J]. 药学学报, 2004, 39(11): 954-960.
- [2] 李时珍. 本草纲目[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000: 1661-1662.
- [3] 詹合琴, 尹志奎, 杨锦南, 等. Lactuside B对缺血性脑损伤的影响[J]. 陕西医学杂志, 2009, 38(5): 515-517.
- [4] WICKRAMASTINGHE M B. Terpenoids of canarium zeylanicum[J]. Phytochemistry, 1980, 19(1): 255-257.
- [5] 夏新中, 韩宏星, 屠鹏飞. 筒鞘蛇菰的三萜及甾醇成分研究[J]. 中草药, 2001, 32(1): 6-9.
- [6] WANG Y Y, LIU S B, WANG H, et al. Chemical constituents from barks of euonymus laxiflorus Champ. ex Benth[J]. J Trop Subtrop Bot, 2012, 20(6): 596-601.
- [7] 刘晶晶, 陈幸, 魏志奇, 等. 川木通的化学成分及鉴别研究[J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(6): 998-1000.
- [8] 吴月霞, 张伟, 李继成, 等. 尾叶香茶菜化学成分的研究[J]. 中草药, 2011, 42(12): 2402-2406.
- [9] 蒋才武, 梁爽, 黄健军. 壮药香艾纳的化学成分研究[J]. 广西师范大学学报, 2012, 30(3): 214-216.
- [10] 罗超, 陈重, 张丈芳, 等. 蛇足石杉化学成分研究[J]. 中草药, 2011, 42(12): 2407-2409.
- [11] 朱小迪, 李永慈, 王建忠, 等. 黄心卫矛化学成分的分离与鉴定[J]. 中成药, 2011, 33(1): 107-110.
- [12] LI H J, LUO Y G, HE Z H, et al. Phytochemical study on zehneria maysorensis[J]. Nat Prod Res Dev, 2006, 18(3): 411-414.
- [13] LEE I S, JIN W Y, ZHANG X F, et al. Cytotoxic and COX-2 inhibitory constituents from the aerial parts of aralia cordata[J]. Arch Pharm Res, 2006, 29(7): 548-555.
- [14] 王晓岚, 郁开北, 彭树林. 铁苋菜地上部分的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(12): 1415-1417.

(本文编辑: 杨博 英文编辑: 杨博)