



# 三角叶凤毛菊中类异戊二烯和苯丙素类化学成分

黄火强\*, 闫美娜, 朴香兰

(中央民族大学 中国数民族传统医学研究院 中国少数民族传统医学教育部重点实验室, 北京 100081)

**[摘要]** 目的:研究菊科药用植物三角叶凤毛菊 *Saussurea deltoidea* 的化学成分。方法:利用正/反相硅胶柱层析色谱、凝胶分子筛色谱、HPLC 等色谱方法进行化合物的分离,利用波谱学方法鉴定化合物结构。结果:从三角叶凤毛菊中分离出 10 个化合物,其结构分别鉴定为(3*R*,6*R*,7*E*)-3-hydroxy-4,7-megastigmadien-9-one(1), (3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-5,6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one(2), 3-hydroxy- $\beta$ -damascone(3), *S*-(+)-dehydrovomifoliol(4), megastigman-5-ene-3 $\beta$ ,9*R*-diol(5), coniferaldehyde(6),  $\beta$ -hydroxypropiovanillone(7), 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanone(8), dihydrosyringenin(9), 4-[(1*S*)-3-hydroxy-1-methoxypropyl]-2,6-dimethoxyphenol(10)。结论:化合物 1~10 均是首次从该植物中分离得到。

**[关键词]** 三角叶凤毛菊;化学成分;类异戊二烯;苯丙素

三角叶凤毛菊 *Saussurea deltoidea* (DC.) Schulz-Bip. 是菊科凤毛菊属植物,本属植物全球共有约 400 种,多分布在亚洲和欧洲,我国已知的近 264 种,分布在全国各地<sup>[1]</sup>。据《中华本草》记载,三角叶凤毛菊主要用于治疗风湿痹痛、胃寒疼痛、虚热盗汗等证。

对于三角叶凤毛菊化学成份研究的报道较少,肖海涛等<sup>[2]</sup>从该植物地上部分分离鉴定出 15 个化合物,并测定了其细胞毒活性,孟阿兰等<sup>[3]</sup>对三角叶凤毛菊营养成分氨基酸、维生素和矿物质的含量进行了相关报道。对该属其他种的化学成分研究较多,主要成分有倍半萜、三萜、木脂素、甾体及其他类型化合物,如贾建忠等<sup>[4]</sup>从凤毛菊 *S. japonica* 中分离得到倍半萜凤毛菊内酯(japonicolactone)及其苷, Sun Changming 等<sup>[5]</sup>从云木香 *S. lappa* 中分离得到多个倍半萜及其二聚体,如 lappadilactone, dehydrocostuslactone, costunolide 等该属植物中分离得到的化合物具有广泛的药理活性,如从云木香中分离得到的倍半萜 cynaropicrin 具有抑制多种肿瘤细胞生长<sup>[6]</sup>、抗炎<sup>[7]</sup>等活性。本研究对该植物中等极性部位进行了化学成分研究,从中分离得到 10 个化合物,利用波谱学方法鉴定为 5 个类异戊二烯化合物和 5 个苯丙素类化合物,均是首次从该植物得到。

## 1 材料

三角叶凤毛菊于 2006 年 8 月采自昆明郊区,由昆明植物研究所李西文研究员鉴定,标本存放于昆明植物所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

质谱(EI-MS, FAB-MS)用 VG Autospec-3000 型质谱仪测定,其中 EI-MS 在 70 eV 下测定;核磁共振谱用 Bruker AM-400 和 DRX-500 超导核磁共振仪测定, TMS 为内标;薄层色谱板和柱色谱硅胶由青岛海洋化工厂生产;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司生产;RP-18 反相硅胶为 Merck 公司生产;Agilent 1200 型 HPLC 配备半制备柱(YMC-Pack, ODS)。

## 2 提取与分离

采集三角叶凤毛菊全草晾干,碾成粉末(20 kg)后用工业甲醇热提 3 次,每次加热浸泡 3 h,将提取液合并浓缩得到浸膏 2 000 g。浸膏分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇进行萃取,每种溶剂萃取至有机层接近无色为止,浓缩成浸膏。乙酸乙酯萃取部分 400 克通过 100~200 目硅胶色谱柱,使用氯仿-甲醇(100:1~2:1)进行洗脱,经 TLC 检测合并为 8 个馏分(A~H)。馏分 C 通过凝胶 Sephadex LH-20 分子筛以氯仿-甲醇(1:1)洗脱, TLC 检测合并得 3 个馏分 C1~C3, C1 反复使用 H 级硅胶柱层析,石油醚-丙酮(50:1~2:1)洗脱,得到化合物 1(5 mg)。C2 经正相硅胶柱层析,石油醚-丙酮(7:1)洗脱,得 2 个组分,2 个组分分别用 RP-18 反相硅胶层析洗脱,得化合物 5(6 mg)和化合物 8(8 mg)。D 组分用 H 硅胶装柱,以氯仿-甲醇 30:1 洗脱,所得馏分经半制备

**[稿件编号]** 20110130010

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(30973960/H2818)

**[通信作者]** \* 黄火强, 助理研究员, Tel: (010) 68933254-805, E-mail: huanghuoqiang888@163.com



型 HPLC 分离得到化合物 **2** (10 mg)、化合物 **3** (5 mg) 和化合物 **6** (7 mg)。组分 E 经制备型 HPLC 分离得到化合物 **7** (5 mg) 和化合物 **9** (10 mg)。G 组分通过凝胶 Sephadex LH-20 层析, 再反复使用 H 硅胶、氯仿-甲醇(50:1 ~ 3:1) 洗脱, 得到化合物 **4** (13 mg) 和化合物 **10** (6 mg)。

## 2 结构鉴定

化合物 **1** 无色油状物。EI-MS  $m/z$  208 ( $M^+$ );  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500MHz)  $\delta$ : 1.41 (1H, dd,  $J = 13.5, 6.4$  Hz, H-2 $\alpha$ ), 1.85 (1H, dd,  $J = 13.5, 5.9$  Hz, H-2 $\beta$ ), 4.27 (1H, br s, H-3), 5.63 (1H, br s, H-4), 2.51 (1H, d,  $J = 10.2$  Hz, H-6), 6.54 (1H, dd,  $J = 10.3, 15.7$  Hz, H-7), 6.10 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8), 2.27 (3H, s, H-10), 1.03 (3H, s, H-11), 0.89 (3H, s, H-12), 1.63 (3H, s, H-13)。 $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 125MHz)  $\delta$ : 33.8 (s, C-1), 43.8 (t, C-2), 65.4 (d, C-3), 125.8 (d, C-4), 135.4 (s, C-5), 54.3 (d, C-6), 147.1 (d, C-7), 133.6 (d, C-8), 198.0 (s, C-9), 27.2 (q, C-10), 29.3 (q, C-11), 24.7 (q, C-12), 22.6 (q, C-13)。以上数据与文献[8]报导的数据一致, 故确定化合物 **1** 为 (3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastigmadien-9-one。

化合物 **2** 无色油状物。EI-MS  $m/z$  225 [ $M + H$ ] $^+$ ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 1.24 (1H, dd,  $J = 12.8, 10.6$  Hz, H-2 $\alpha$ ), 1.60 (1H, m, H-2 $\beta$ ), 3.88 (1H, m, H-3), 1.63 (1H, m, H-4a), 2.36 (1H, ddd,  $J = 14.3, 5.0, 1.5$  Hz, H-4b), 7.01 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-7), 6.26 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-8), 2.26 (3H, s, H-10), 1.17 (3H, s, H-11), 0.95 (3H, s, H-12), 1.17 (3H, s, H-13)。 $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 35.1 (s, C-1), 40.5 (t, C-2), 63.9 (d, C-3), 46.6 (t, C-4), 67.2 (s, C-5), 69.4 (s, C-6), 142.4 (d, C-7), 132.6 (d, C-8), 197.4 (s, C-9), 28.2 (q, C-10), 29.3 (q, C-11), 24.9 (q, C-12), 19.8 (q, C-13)。以上数据与文献[8]报导的数据一致, 故确定化合物 **2** 为 (3*S*, 5*R*, 6*S*, 7*E*)-5, 6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigman-9-one。

化合物 **3** 无色油状物。EI-MS  $m/z$  208 ( $M^+$ );  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 1.48 (1H, t,  $J = 12.0$  Hz, H-2a), 1.72 (1H, ddd,  $J = 13.5, 4.2, 2.3$  Hz, H-2b), 4.06 (1H, m, H-3), 2.00 (1H, ddd,  $J = 14.8, 7.4, 0.8$  Hz, H-4a), 2.33 (1H, ddd,  $J =$

16.8, 5.8, 1.2 Hz, H-4b), 6.13 (1H, dq,  $J = 15.7, 1.6$  Hz, H-8), 6.71 (1H, dq,  $J = 15.7, 6.9$  Hz, H-9), 1.91 (3H, dd,  $J = 6.9, 1.9$  Hz, H-10), 0.96 (3H, s, H-11), 1.13 (3H, s, H-12), 1.52 (3H, s, H-13)。 $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 36.3 (s, C-1), 47.7 (t, C-2), 64.8 (d, C-3), 40.8 (t, C-4), 139.8 (s, C-5), 128.0 (s, C-6), 201.7 (s, C-7), 134.3 (d, C-8), 146.3 (d, C-9), 18.4 (q, C-10), 29.6 (q, C-11), 29.0 (q, C-12), 21.0 (q, C-13)。以上数据与文献[8-9]报道的数据一致, 故确定化合物 **3** 为 3-hydroxy- $\beta$ -damascone。

化合物 **4** 无色油状物。EI-MS  $m/z$  222 ( $M^+$ ) (0.1), 124 [ $M - CH_3 COCHCHCOH$ ] $^+$  (100);  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.33 (1H, d, 17.2 Hz, H-2a), 2.55 (1H, d, 17.2 Hz, H-2b), 5.95 (1H, s, H-4), 6.83 (1H, d,  $J = 15.7$  Hz, H-7), 6.46 (1H, d,  $J = 15.7$  Hz, H-8), 2.30 (3H, s, H-10), 1.88 (3H, s, H-11), 1.01 (3H, s, H-12), 1.10 (3H, s, H-13)。 $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 41.4 (s, C-1), 49.5 (t, C-2), 197.2 (s, C-3), 127.7 (d, C-4), 160.6 (s, C-5), 79.2 (s, C-6), 145.1 (d, C-7), 130.3 (d, C-8), 197.6 (s, C-9), 28.3 (q, C-10), 18.7 (q, C-11), 22.9 (q, C-12), 24.3 (q, C-13)。以上数据与文献[10]一致, 故确定化合物 **4** 为 *S*-(+)-dehydrovomifoliol。

化合物 **5** 无色油状物。EI-MS  $m/z$  212 ( $M^+$ ) (4);  $^1H$ -NMR (Acetone, 400 MHz)  $\delta$ : 1.34 (1H, t,  $J = 12.0$  Hz, H-2a), 1.66 (1H, ddd,  $J = 12.0, 5.1, 2.0$  Hz, H-2b), 3.82 (1H, m, H-3), 1.89 (1H, m, H-4a), 2.15 (1H, br dd,  $J = 16.8, 5.4$  Hz, H-4b), 1.91 and 2.25 (1H each, m, H-7a and H-7b), 1.44-1.48 (2H, m, H-8), 3.70 (1H, m, H-9), 1.12 (3H, d, 6.2 Hz, H-10), 1.00 (3H, s, H-11), 1.02 (3H, s, H-12), 1.60 (3H, s, H-13)。 $^{13}C$ -NMR (Acetone, 100 MHz)  $\delta$ : 38.3 (s, C-1), 49.7 (t, C-2), 64.6 (d, C-3), 43.2 (t, C-4), 125.0 (s, C-5), 137.8 (s, C-6), 25.2 (t, C-7), 40.8 (t, C-8), 68.1 (d, C-9), 23.9 (q, C-10), 28.8 (q, C-11), 30.0 (q, C-12), 19.9 (q, C-13)。以上数据与文献[11]报道的, 数据一致, 确定化合物 **5** 为 megastigman-5-ene-3 $\beta$ , 9*R*-diol。

化合物 **6** 无色黏稠物。EI-MS  $m/z$  178 ( $M^+$ ) (100);  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 7.08



(1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.97(1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5), 7.14(1H, dd,  $J = 8.2, 1.9$  Hz, H-6), 7.41(1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-7), 6.61(1H, dd,  $J = 15.8, 7.7$  Hz, H-8), 9.66(1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-9), 3.96(3H, s, OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 126.7(s, C-1), 109.4(d, C-2), 146.9(s, C-3), 148.9(s, C-4), 114.9(d, C-5), 124.0(d, C-6), 153.0(d, C-7), 126.5(d, C-8), 193.5(d, C-9), 56.0(q, OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[12]报道的数据一致,确定化合物**6**为 coniferaldehyde。

化合物**7** 无色油状物。FAB-MS  $m/z$  197 [M + H]<sup>+</sup> (100); <sup>1</sup>H-NMR(Acetone, 400 MHz)  $\delta$ : 7.54(1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2), 6.91(1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5), 7.58(1H, dd,  $J = 8.3, 2.0$  Hz, H-6), 3.14(2H, t,  $J = 6.2$  Hz, H-8), 3.62(1H, t,  $J = 5.7$  Hz, H-9a), 3.91(1H, t,  $J = 6.0$  Hz, H-9b), 3.90(3H, s, OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR(Acetone, 100 MHz)  $\delta$ : 130.6(s, C-1), 111.4(d, C-2), 148.3(s, C-3), 152.3(s, C-4), 115.3(d, C-5), 124.0(d, C-6), 198.1(s, C-7), 41.5(t, C-8), 58.6(t, C-9), 56.2(q, OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[13]报道的数据一致,确定化合物**7**为  $\beta$ -hydroxypropiovanillone。

化合物**8** 无色油状物。FAB-MS  $m/z$  225 [M - H]<sup>-</sup> (100), <sup>1</sup>H-NMR(Acetone, 400 MHz)  $\delta$ : 7.32(2H, s, H-2, 6), 3.16(2H, t, 6.2 Hz, H-8), 3.89(2H, br s, H-9), 3.89(6H, s, -OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR(Acetone, 100 MHz)  $\delta$ : 129.0(s, C-1), 106.7(d, C-2, 6), 148.3(s, C-3, 5), 141.8(s, C-4), 198.1(s, C-7), 41.5(t, C-8), 58.6(t, C-9), 56.6(q, OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[14]报道的数据一致,确定化合物**8**为 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl)-1-propanone。

化合物**9** 无色油状物。FAB-MS  $m/z$  211 [M - H]<sup>+</sup> (81), 188(100), <sup>1</sup>H-NMR(Acetone, 500 MHz)  $\delta$ : 6.49(1H, s, H-2, 6), 2.58(2H, t,  $J = 7.8$  Hz, H-7), 1.77(2H, m, H-8), 3.54(2H, t,  $J = 5.7$  Hz, H-9), 3.79(6H, s, OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR(Acetone, 100 MHz)  $\delta$ : 134.8(s, C-1), 106.5(d, C-2, 6), 148.5(t, C-3, 5), 133.5(s, C-4), 32.9(t, C-7), 35.8(t, C-8), 61.7(t, C-9), 56.5(q, OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[15]报道的化合物 dihydrosyringenin 数据一致,确定化合物**9**为 dihydrosyringenin。

化合物**10** 无色油状物。EI-MS  $m/z$  242 (M<sup>+</sup>) (15), <sup>1</sup>H-NMR(Acetone, 400 MHz)  $\delta$ : 6.59(2H, s, H-2, 6), 4.23(1H, dd,  $J = 8.2, 5.2$  Hz), 1.72 and 1.93(1H each, m, H-8), 3.53 ~ 3.63(2H, m, H-9), 3.13(3H, s, CHOCH<sub>3</sub>), 3.81(6H, s, ph-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR(Acetone, 100 MHz)  $\delta$ : 136.0(s, C-1), 104.6(d, C-2, 6), 148.6(s, C-3, 5), 133.7(s, C-4), 82.0(d, C-7), 42.2(t, C-8), 59.5(t, C-9), 56.3(q, CHOCH<sub>3</sub>), 56.5(q, ph-OCH<sub>3</sub>)。以上数据以文献[16]报道的数据一致,确定化合物**10**为 4-[(1S)-3-hydroxy-1-methoxypropyl]-2, 6-dimethoxyphenol。

#### [参考文献]

- [1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 第78卷[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 63.
- [2] Xiao H T, Liu B, Hao X L, et al. Chemical constituents from *Saussurea deltoidea*[J]. Chem Nat Compd, 2009, 45(4): 539.
- [3] 孟阿兰, 刘红天, 钟惠民, 等. 野生植物三角叶凤毛菊营养成分的研究[J]. 氨基酸和生物资源, 2004, 26(4): 13.
- [4] 贾建建, 李瑜, 石建功. 一个新愈创木内酯及其苷的化学结构[J]. 化学学报, 1991, 49(11): 1136.
- [5] Sun C M, Syu W J, Don M J, et al. Cytotoxic sesquiterpene lactones from the root of *Saussurea lappa*[J]. J Nat Prod, 2003, 66(9): 1175.
- [6] Cho J Y, Kim A R, Jung J H, et al. Cytotoxic and pro-apoptotic activities of cynaropicrin, a sesquiterpene lactone, on the viability of leukocyte cancer cell lines[J]. Eur J Pharmacol, 2004, 492(1): 85.
- [7] Cho J Y, Baik K U, Jung J H, et al. *In vitro* anti-inflammatory effects of cynaropicrin, a sesquiterpene lactone, from *Saussurea lappa*[J]. Eur J Pharmacol, 2000, 398(3): 399.
- [8] D'Abrosca B, DellaGreca M, Fiorentino A, et al. Structure elucidation and phytotoxicity of C<sub>13</sub> nor-isoprenoids from *Cestrum parqui*[J]. Phytochemistry, 2004, 65(4): 497.
- [9] Bolt A J N, Purkis S W, Sadd J S, et al. A damascone derivative from *Nicotiana tabacum*[J]. Phytochemistry, 1983, 22(2): 613.
- [10] Knapp H, Weigand C, Gloser J, et al. 2-Hydroxy-2,6,10,10-tetramethyl-1-oxaspiro[4.5]dec-6-en-8-one: Precursor of 8,9-dehydrotheaspiron in white-fleshed fectarines[J]. J Agric Food Chem, 1997, 45(4): 1309.
- [11] Otsuka H, Zhong X N, Hirata E, et al. Myrsiniosides A-E: megastigmane glycosides from the leaves of *Myrsine seguinii* Lev[J]. Chem Pharm Bull, 2001, 49(9): 1093.
- [12] Sy L K, Brown G D. Coniferaldehyde derivatives from tissue culture of *Artemisia annua* and *Tanacetum parthenium*[J]. Phytochemistry, 1999, 50(5): 781.



- [13] Karonen M, Hämäläinen M, Nieminen R, et al. Phenolic extractions from the bark of *Pinus sylvestris* L. and their effects on inflammatory mediators nitric oxide and prostaglandin E<sub>2</sub> [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(25): 7532.
- [14] Makasone Y, Takara K, Wada K, et al. Antioxidative compounds isolated from kokuto, non-centrifugal cane sugar [J]. Biosci Biotech Biochem, 1996, 60(10): 1714.
- [15] Rustaiyan A, Saberi M, Habibi Z, et al. Melampolides and other constituents from *Jurinea leptoloba* [J]. Phytochemistry, 1991, 30(6): 1929.
- [16] Dong L P, Liu H Y, Ni W, et al. Four new compounds from the leaves of *Acer truncatum* [J]. Chem Biodivers, 2006, 3(7): 791.

## Isoprenoids and Phenylpropanoids from *Saussurea deltoidea*

HUANG Huoqiang\*, YAN Meina, PIAO Xianglan

(Key Lab of Chinese Minority Traditional Medicine, Ministry of Education, Academe of Chinese Minority Traditional Medicine, Minzu University of China, Beijing 100081, China)

[Abstract] To investigate the chemical constituents of *Saussurea deltoidea*, 10 compounds were isolated from the title plant by various chromatography methods such as silica gel, RP-18 silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography, HPLC, et al. Their structures were elucidated by spectral analysis. Five isoprenoids and Five phenylpropanoids were isolated and elucidated as (3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastigmadien-9-one (**1**), (3*S*, 5*R*, 6*S*, 7*E*)-5, 6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one (**2**), 3-hydroxy- $\beta$ -damascone (**3**), *S*-(+)-dehydrovomifoliol (**4**), megastigman-5-ene-3 $\beta$ , 9*R*-diol (**5**), coniferaldehyde (**6**),  $\beta$ -hydroxypropiovanillone (**7**), 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl)-1-propanone (**8**), dihydrosyringenin (**9**), 4-[(1*S*)-3-hydroxy-1-methoxypropyl]-2, 6-dimethoxyphenol (**10**). All the compounds were isolated from *S. deltoidea* for the first time.

[Key words] *Saussurea deltoidea*; chemical constituents; isoprenoid; phenylpropanoid

doi:10.4268/cjmm20111613

[责任编辑 丁广治]