

DOI:10.3724/SP.J.1008.2011.00311

• 研究快报 •

鼠曲草石油醚部位的化学成分

席忠新^{1,2}, 王 燕^{1,2}, 赵贵钧¹, 李 霞¹, 吴志军³, 孙连娜^{1*}

1. 第二军医大学药学院生药学教研室, 上海 200433

2. 福建中医药大学药学院生药学教研室, 福州 350108

3. 第二军医大学长征医院药学部, 上海 200003

[摘要] **目的** 鼠曲草石油醚部位的化学成分的提取、分离和结构鉴定。**方法** 采用硅胶柱层析和葡聚糖凝胶柱层析等色谱方法对鼠曲草石油醚部位进行分离纯化, 根据理化性质和波谱技术并辅以化学方法进行结构鉴定。**结果** 从鼠曲草石油醚部位分离得到 10 个化合物, 分别为蒲公英甾醇乙酯(taraxasteryl acetate, **1**)、 α -香树素(α -amyrin, **2**)、 β -香树素(β -amyrin, **3**)、白桦脂酸(betulinic acid, **4**)、大黄素甲醚(physcioin, **5**)、大黄素(emodin, **6**)、4-胆甾烯-3-酮、[(20R)-cholest-4-en-3-one, **7**]、 3β -羟基豆甾-5, 22-二烯-7-酮(3β -hydroxy-stigmast-5, 22-dien-7-one, **8**)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, **9**)、正二十六烷酸(n-hexacosanic acid, **10**)。**结论** 化合物 **1~8** 均为首次从鼠曲草属植物中分离得到。

[关键词] 鼠曲草; 化学成分; 结构鉴定

[中图分类号] R 931.5

[文献标志码] A

[文章编号] 0258-879X(2011)03-0311-03

Chemical constituents of petroleum ether fractions of *Gnaphalium affine* D. Don

XI Zhong-xin^{1,2}, WANG Yan^{1,2}, ZHAO Gui-jun¹, LI Xia¹, WU Zhi-jun³, SUN Lian-na^{1*}

1. Department of Pharmacognosy, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

2. Department of Pharmacy, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350108, Fujian, China

3. Department of Pharmacy, Changzheng Hospital, Second Military Medical University, Shanghai 200003, China

[Abstract] **Objective** To investigate the extraction, isolation, and structure identification of chemical constituents from petroleum ether fractions of *Gnaphalium affine* D. Don. **Methods** Isolation and purification were carried out by silica gel column and Sephadex LH-20 column chromatography. The structures of the purified compounds were identified by spectral and physicochemical methods. **Results** Ten compounds were identified from petroleum ether fractions of *Gnaphalium affine* D. Don: taraxasteryl acetate(**1**), α -amyrin(**2**), β -amyrin (**3**), betulinic acid (**4**), physcioin(**5**), emodin(**6**), (20R)-cholest-4-en-3-one (**7**), 3β -hydroxy- stigmast-5, 22-dien-7-one(**8**), β -sitosterol(**9**), and n-hexacosanic acid(**10**). **Conclusion** Compounds **1-8** have been isolated from affine genus for the first time.

[Key words] *Gnaphalium affine* D. Don; chemical constituents; structure identification

[Acad J Sec Mil Med Univ, 2011, 32(3):311-313]

鼠曲草(*Gnaphalium affine* D. Don)为菊科鼠曲草属植物鼠曲草的全草, 又名鼠耳草、清明菜; 性甘, 微酸, 味平, 归肺经; 具有止咳化痰, 祛风除湿, 解毒之功效; 主治咳嗽痰多, 风湿痹痛, 泄泻, 水肿, 赤白带下, 痈肿疔疮等症^[1]。鼠曲草主产江苏、浙江等地, 资源丰富, 主要含有黄酮、有机酸、三萜等成分。研究发现其不仅有显著的抗炎、抗氧化、抑菌、镇咳祛痰、保肝等药理作用, 而且还有杀虫作用, 常用作杀虫剂, 另外也可以作为食品、化妆品的天然添加剂, 是值得大力开发利用的天然药食资源^[2-5]。在墨

西哥, 其他鼠曲草属植物常被用作抗炎药物, *G. oxyphyllum* var. *oxyphyllum* DC., *G. liebmanni* Sch. Bip. Var. *monticola* (McVaugh) D. Nash 和 *G. viscosum* Kunth 已烷提取物显示了很强的抗炎、抗菌活性^[6]。目前, 文献报道的鼠曲草的化学成分主要是黄酮及黄酮苷类成分^[5, 7-9], 至于鼠曲草中萜类等小极性成分尚未见报道, 为了对鼠曲草中的小极性成分有一个全面的了解, 本课题组对其石油醚部位进行了较为系统的研究, 从中分离得到 10 个化合物, 其中化合物 **1~8** 为从该植物中首次分得, 并

[收稿日期] 2010-11-20

[接受日期] 2011-01-12

[作者简介] 席忠新, 硕士生. E-mail: xizhongxin@163.com

* 通信作者(Corresponding author). Tel: 021-81871308, E-mail: sssnmr@yahoo.com.cn

且均为属内首分。

1 仪器、试剂与药材

日本 Yanaco 显微熔点测定仪(温度计未校正); VarianMAT-212 型质谱仪; Bruker-speckospin AC-600P 型核磁共振仪(600 MHz); 柱层析和薄层层析硅胶均为烟台江友硅胶开发有限公司生产; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 其余试剂均为分析纯。

鼠曲草药材于 2007 年 9 月购自安徽亳州药材市场, 经第二军医大学长征医院药学部陈万生教授鉴定为菊科鼠曲草属植物鼠曲草(*Gnaphalium affine* D. Don)的干燥全草, 标本存放于第二军医大学药学院生药学教研室。

2 方法和结果

2.1 提取与分离 将 27 kg 鼠曲草全草粉碎后, 用 80% 的乙醇热提 3 次, 每次提取 2 h; 合并提取液, 并减压浓缩, 得浸膏 3 375 g; 浸膏加水混悬, 用石油醚萃取, 萃取液减压浓缩后得到石油醚部位 350 g。取石油醚部位 200 g 用硅胶柱色谱石油醚-乙酸乙酯(10:1)干柱层析, 将其分为 4 个不同流分; 各个流分再用正相硅胶、Sephadex LH-20 等分离方法反复纯化得到化合物 **1**(62 mg), **2**(55 mg), **3**(70 mg), **4**(100 mg), **5**(48 mg), **6**(123 mg), **7**(40 mg), **8**(150 mg), **9**(3.0 g), **10**(5.0 g)。

2.2 化合物结构鉴定 化合物 **1**: 白色无定形粉末(丙酮), m. p. 256~257℃, ESI-MS m/z: 469[M+H]⁺; Liebermann-Burchard 反应阳性, 其波谱数据和文献^[10-11]报道的数据一致, 因此确定化合物 **1** 为蒲公英甾醇乙酯(taraxasteryl acetate)。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, m. p. 185~186℃, ESI-MS m/z: 426[M]⁺; Liebermann-Burchard 反应阳性, 其波谱数据与文献^[12]报道的数据一致, 因此确定化合物 **2** 为 α-香树素(α-amyrin)。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, m. p. 197~198℃, ESI-MS m/z: 426[M]⁺; Liebermann-Burchard 反应阳性, 其波谱数据与文献^[12]报道的数据一致, 因此确定化合物 **3** 为 β-香树素(β-amyrin)。

化合物 **4**: 无色针晶, m. p. 260~262℃, ESI-MS m/z: 456[M]⁺; Liebermann-Burchard 反应可阳性, 其波谱数据与文献^[13]报道的数据一致, 因此确定化合物 **4** 为白桦脂酸(butulinic acid)。

化合物 **5**: 橘红色针晶(氯仿), m. p. 210~211℃, ESI-MS m/z: 285[M+H]⁺, Bornträger 反应阳性, 其波谱数据与文献^[14-15]报道的数据一致, 故确定化合物 **5** 为大黄素甲醚(physcioin)。

化合物 **6**: 橙红色针状结晶, m. p. 266~267℃, ESI-MS m/z: 271[M+H]⁺, Bornträger 反应阳性, 以上数据与文献^[16]报道的数据一致, 故确定化合物 **6** 为大黄素(emodin)。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z: 384[M]⁺; Liebermann-Burchard 反应阳性, 其波谱数据与文献^[17]报道的数据一致, 因此确定化合物 **7** 为 4-胆甾烯-3-酮[(20R)-cholest-4-en-3-one]。

化合物 **8**: 白色针晶, m. p. 150~152℃, ESI-MS m/z: 426[M]⁺; Liebermann-Burchard 反应阳性, 其波谱数据与文献^[18]报道的数据一致, 因此确定化合物 **8** 为 3β-羟基豆甾-5, 22-二烯-7-酮(3β-hydroxy-stigmast-5, 22-dien-7-one)。

化合物 **9**: 白色针晶, m. p. 136~138℃。与 β-谷甾醇(β-sitosterol)标准品进行对照, 在多种溶剂体系中进行薄层层析(TLC)检测, R_f值相同, 因此确定化合物 **9** 为 β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物 **10**: 白色片状结晶, m. p. 70~71℃, ESI-MS m/z: 395[M-H]⁻; 其波谱数据与文献^[19]报道的数据一致, 故确定化合物 **10** 为正二十六烷酸(n-hexacosanic acid)。

3 讨论

本实验从鼠曲草的石油醚部位分离鉴定了 10 个化合物, 分别为蒲公英甾醇乙酯(**1**)、α-香树素(**2**)、β-香树素(**3**)、白桦脂酸(**4**)、大黄素甲醚(**5**)、大黄素(**6**)、4-胆甾烯-3-酮(**7**)、3β-羟基豆甾-5, 22-二烯-7-酮(**8**)、β-谷甾醇(**9**)、正二十六烷酸(**10**), 其中化合物 **1**~**8** 均为首次从该属植物中分离得到。本研究为探明鼠曲草的化学成分提供了科学依据。文献调研发现蒲公英甾醇乙酯^[20]、α-香树素^[21]、β-香树素、白桦脂酸^[22]、大黄素甲醚、大黄素^[23]均具有抗炎活性, 为研究鼠曲草抗炎活性奠定了物质基础。

[参考文献]

- [1] 胡熙明. 中华本草(第 19 卷)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 7848-7850.
- [2] 潘明. 鼠曲草提取物抑菌作用初步研究[J]. 四川食品与发酵, 2006, 42: 53-56.
- [3] 姜丽君, 朴锦花, 刘宇, 具光梅, 贲亮, 李镐. 鼠曲草提取

物对四氯化碳所致小鼠急性肝损伤保护作用[J]. 时珍国医国药, 2008, 19: 1901-1902.

[4] 俞冰, 杜瑾, 张亚珍, 姚振生. 鼠曲草止咳祛痰作用的实验研究[J]. 浙江中医药大学学报, 2006, 30: 352-353.

[5] Morimoto M, Kumeda S, Komai K. Insect antifeedant flavonoids from *Gnaphalium affine* D. Don[J]. J. Agricult Food Chem, 2000, 48: 1888-1893.

[6] Villagómez-Ibarra J R, Sánchez M, Espejo O, Zúñiga-Estrada A, Torres-Valencia J M, Joseph-Nathan P. Antimicrobial activity of three Mexican *Gnaphalium* species[J]. Fitoterapia, 2001, 72: 692-694.

[7] Morimoto M, Tanimoto K, Nakano S, Ozaki T, Nakano, Komai K. Insect antifeedant activity of flavones and chromones against *Spodoptera litura* [J]. J. Agricult Food Chem, 2003, 51: 389-393.

[8] Aritomi M, Kawasaki T. Dehydro-para-asebotin, a new chalcone glucoside in the flowers of *Gnaphalium affine* D. Don [J]. Chem Pharm Bull, 1974, 22: 1800-1805.

[9] Aritomi M, Shimojō M, Mazaki T. Chemical constituents in flowers of *Gnaphalium affine* D. Don[J]. Yakugaku Zasshi, 1964, 84: 895-896.

[10] 姚巍, 林文艳, 周长新, 赵昱. 蒙古蒲公英化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32: 926-929.

[11] 封锡志, 徐绥绪, 姚金鹏, 沙沂, 李文. 抱茎苦蕒菜化学成分的研究[J]. 中草药, 2001, 32: 97-99.

[12] 刘普, 段宏泉, 潘勤, 张彦文, 姚智. 委陵菜三萜成分研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31: 1875-1879.

[13] 杨金, 闵勇, 张丽, 刘卫. 云南屏边八角茴香的化学成分研究[J]. 红河学院学报, 2009, 7: 4-15.

[14] 骆昉, 李娜, 曹桂东, 遇璐, 宋少江. 芦根中脂溶性成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26: 441-442.

[15] 董玉, 陈朝军, 李树明, 赵国丁. 蒙药森登-4 有效部位化学成分的研究[J]. 内蒙古大学学报, 2009, 40: 239-242.

[16] 闫利华, 徐丽珍, 林佳, 邹忠梅, 刘春雨, 杨世林. 三叶蔓荆化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2009, 40: 531-533.

[17] Ioanna K, Dennis A, Katerina M, Constantinos V, Vassilios R. 3-Keto steroids from the marine organisms *Dendrophyllia cornigera* and *Cymodocea nodosa* [J]. Steroids, 2006, 71: 177-181.

[18] 闫利华, 徐丽珍, 邹忠梅, 杨世林. 小木通茎的化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2007, 38: 340-342.

[19] 李云志, 黄静, 郭弘川, 任波. 红芪化学成分和抗肿瘤活性研究[J]. 2009, 40: 1195-1198.

[20] Iijima K, Kiyohara H, Tanaka M, Matsumoto T, Cyong J, Yamada H. Preventive effect of taraxasteryl acetate from *Inula britannica* subsp. japonica on experimental hepatitis *in vivo* [J]. Planta Med, 1995, 61: 50-53.

[21] Otuki M F, Vieira-Lima F, Malheiros A, Yunes K A, Calixto J B. Topical antiinflammatory effects of the ether extract from *Protium kleinii* and α -amyrin pentacyclic triterpene [J]. Eur J Pharmacol, 2005, 507: 253-259.

[22] 姜莹. 白桦脂酸的研究进展及应用前景[J]. 黑龙江生态工程职业学院学报, 2010, 23: 32-33.

[23] 刘晗, 高云. 大黄素药理作用的分子机制研究进展[J]. 2009, 25: 1552-1555.

[本文编辑] 尹茶

• 书 讯 •

《产科疾病病例解析》已出版

本书由刘志芬等主编, 第二军医大学出版社出版, ISBN 978-7-5481-0169-7, 32 开, 定价: 26.00 元。

本书以产科常见的病例为引子, 选用经手医治的典型病例 50 多个, 在“真实性、实用性、科学性”的基础上, 从病例介绍、检查、诊断思维、治疗、讨论、临床相关知识等几个方面分别进行了详细的阐述。本书旨在通过典型病例, 用层层分析的方法作广泛深入的讨论, 并与相关的临床和基础问题进行横向联系, 理论与实际相结合, 使年轻医生和医学生能从中学习到临床逻辑思维方法, 提高分析判断的能力。本书适合医学高职、高专护理及相关专业的学生使用, 也可供临床医师、护士参考。

本书由第二军医大学出版社发行科发行, 全国各大书店均有销售。

通讯地址: 上海市翔殷路 800 号, 邮编: 200433

邮购电话: 021-65344595, 65493093

<http://www.smmup.com>