羽裂黄瓜菜的化学成分分析

刘超, 张秋霞, 杨占涛, 谢卫东*　(山东大学威海分校海洋学院, 山东威海264209)

摘要　采硅胶柱层析,重结晶等方法从羽裂黄瓜菜中分离纯化化合物,根据化合物理化性质和波谱特征结构,将分离得到的3 种化合物分别鉴定为β谷甾醇、7a-羟基谷甾醇和3a-羟基-11aH-愈创木-4(15),10(14)-二烯-12,6a-内酯,其中后2 种化合物首次从羽裂黄瓜菜中分离得到。

关键词　羽裂黄瓜菜;化学成分;分析
中图分类号　S649　　**文献标识码**　A　　**文章编号**　0517-6611(2009)12-05448-01

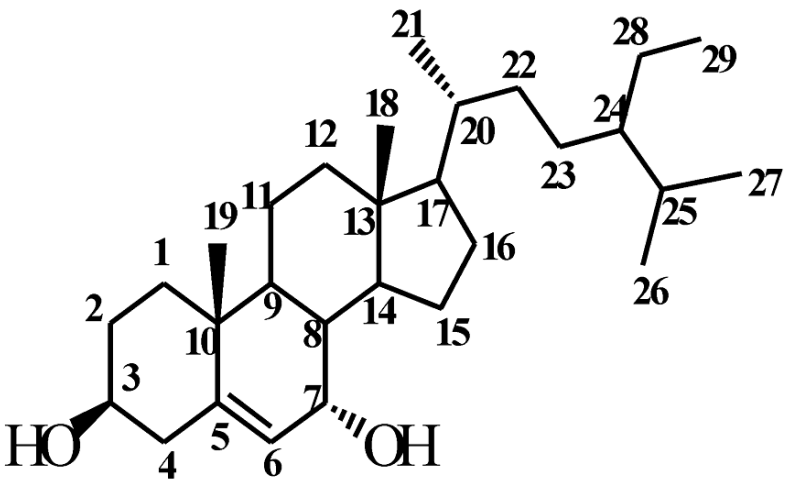
Analysis on Chemical Constituents of *Paraixeris pinnatipartita*(Makino) tzvel

LIU Chao et al　(Marine College, Weihai Branch of Shandong University, Weihai, Shandong 264209)

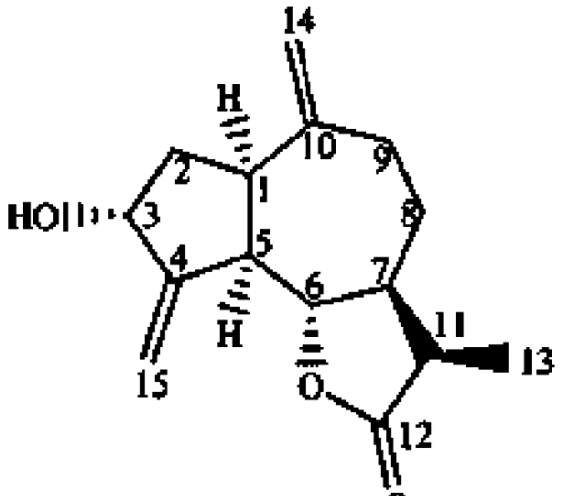
Abstract　The compounds from *Paraixeris pinnatipartita*(Makino) tzvel were isolated and purified by silica gel column chromatography and recrystallization method. According to the physicochemical properties and spectral characteristic structure of the compounds, the 3 compounds isolated from *P. pinnatipartita* were identified β-sitosterol, 7a-hydroxysitosterol and 3a-hydroxy-11aH-guaia-4(15),10(14)-dien-12,6-olide) resp., and in which the latter 2 compounds were firstly isolated from *P. pinnatipartita*.

Key words　*Paraixeris pinnatipartita*(Makino) tzvel; Chemical constituents; Analysis

羽裂黄瓜菜(*Paraixeris pinnatipartita*(Makino) Tzvel)为菊科黄瓜菜属植物。主要分布于北京、吉林、河北、山东等地,生于山坡、河谷潮湿地及岩石间[1]。从该属植物中提取的倍半萜具有细胞毒作用,对蚂蚁有趋避和拒食作用等多种生物活性[2]。为了进一步开发该属植物资源,寻找更多具有生物活性的化学成分,笔者对采自山东昆嵛山的羽裂黄瓜菜进行了研究,采用硅胶柱层析、重结晶等方法,分离得到3 种化合物,分别被鉴定为β谷甾醇(β-sitosterol)、7α羟基谷甾醇(7α-hydroxysitosterol)和3α羟基-11αH-愈创木-4(15),10(14)-二烯-12,6α内酯(3α-hydroxy-11αH-guaia-4(15),10(14)-dien-12,6α-olide),其中化合物2 和3(图1)首次从该植物中分离得到。



化合物2 Compound 2



化合物3 Compound 3

图1　化合物的结构

Fig.1　Structures of compound 2 and 3

1　材料与方法

1.1　材料与仪器　羽裂黄瓜菜(*Paraixeris pinnatipartita*(Makino) Tzvel)于2008 年7 月采于山东昆嵛山,由赵宏副教授鉴定。Varian Mercury plus-400 型核磁共振仪,HP-5988A GC/MS 质谱仪,RE-2000 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂),ZF7A^c 三用紫外分析仪(上海康华生化仪器制造有限公司),柱层析硅胶为青岛硅创精细化工有限公司产品,薄层层析硅胶为中国海洋化工集团公司产品。所用试剂均为市售分析纯。

1.2　化合物提取　取干燥羽裂黄瓜菜2 kg,用90%甲醇回流提取3 次,每次4 h,合并提取液,减压浓缩得浸膏。将浸膏混悬于水中,依次用石油醚、氯仿萃取,回收溶剂得浸膏。石油醚部分11.5 g,用石油醚-丙酮梯度洗脱,用丙酮重结晶得化合物1(16 mg)。氯仿部分20 g,用石油醚-丙酮梯度洗脱得60 个流分。取流分10~18,用石油醚-乙酸乙酯(体积比)8∶1洗脱,用丙酮重结晶得化合物3(9 mg);取流分24~32,石油醚-乙酸乙酯(体积比)5∶1 洗脱,丙酮重结晶得化合物2(10 mg)。

2　化合物鉴定结果

化合物1 无色针晶(丙酮),薄层检测在紫外灯下无荧光,用5%硫酸-乙醇溶液喷雾加热显紫红色。经薄层鉴别分析,其斑点颜色、R_f 与β谷甾醇对照品一致,混合点样为单一斑点;理化性质、薄层鉴别分析与β谷甾醇[3]基本一致,故被鉴定为β谷甾醇。

化合物2 无色针晶(丙酮),$C_{29}H_{50}O_2$,EI-MS m/z 430[M]$^+$,412,394,143,55,43;薄层检测在紫外灯下无荧光,用5%硫酸-乙醇溶液喷雾加热显蓝色;^{1}H NMR(400 MHz,$CDCl_3$)δ:3.57(1H,m,H-3),5.60(1H,d,J=5.2 Hz,H-6),3.85(1H,m,

基金项目　山东大学威海分校大学生科技立项资助项目(A08031)。
作者简介　刘超(1987-),男,山东肥城人,本科生,研究方向:天然药物。*通讯作者。
收稿日期　2009-01-12

(下转第5462 页)

对密闭的空间里如太空站用室内植物净化甲醛。试验结果显示,处理时间在6 h 以内时,中斑吊兰对甲醛的吸收效果最好,为2.27 μg 甲醛/cm 叶片,其次是合果芋,为0.50 μg/cm^2,最差的是绿萝(0.46 μg/cm^2)。试验结果还显示,花盆、盆土、微生物也可吸收部分甲醛[10]。Giese 等也发现甲醛对吊兰(*Chlorophtum comosum* L.),烟草(*Nicotiana tabacum* L.),大豆(Glycine max L.)的细胞悬浮培养物毒性非常低[11]。但这些研究很少考虑环境条件对植物吸收甲醛的影响,也没有明确提出植物叶片微生物对甲醛的吸收作用。

该研究结果表明,所选取的5 种植物叶片都能在一定程度上吸收甲醛,通过测定甲醛处理后植物叶片的叶绿素含量,发现甲醛对植物叶片具有毒害作用。但秋海棠例外,秋海棠叶片本身所含叶绿素较少,而甲醛处理后其叶绿素含量反而增加,其原因有待于进一步探讨。同时,试验也证明,植物叶片对甲醛的吸收能力随叶片质量的增加而增加,而且不同的环境温度和酸碱度对植物叶片吸收甲醛的能力均有一定影响,不同植物叶片吸收甲醛的最佳环境温度和酸碱度不同。另外,该研究发现,植物叶片上的微生物对甲醛有一定的吸收,在处理一定时间后才体现出来,这可能是由于微生物繁殖需要一定时间,当微生物数量增加到一定程度后,才表现对甲醛的吸收能力。

参考文献

[1] GRAFSTROM R C,FORNACE A J Jr,AUTRUP H,et al.Formaldehyde damage to DNA and inhibition of DNA repair in human bronchial cells[J].Science,1983,220(4593):216-218.

[2] SHAH J J,SINGH H B.Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air[J].Environ Sci Technol,1988,22(12):1381-1388.

[3] NASH T.The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction[J].Biochem J,1953,55:416-421.

[4] 刘庆昌,吴国良.植物细胞组织培养[M].北京:中国农业大学出版社,2003.

[5] 邹琦.植物生理学实验指导[M].北京:中国农业出版社,2000.

[6] 曹辉.几种观赏植物对甲醛的净化效果比较[J].北方园艺,2008(6):150-151.

[7] 周晓晶,梁双燕,金幼菊,等.13 种常用室内观赏植物对甲醛净化效果[J].中国农学通报,2006(22):229-231.

[8] 郭秀珠,黄品湖,王月英,等.几种观叶植物对室内污染物的净化效果研究[J].环境工程学报,2007(1):104-106.

[9] 白雁斌,刘兴荣.吊兰净化室内甲醛污染的研究[J].海峡预防医学杂志,2003(3):26-27.

[10] WOLVERTON B C,MCDONALD R C,WATKINS E A.Folage plants for removing indoor air pollution from energy-efficient homes[J].Economic Botany,1984,38(2):224-228.

[11] GIESE M,BAUER-DORANTH U,LANGEBARTELS C,et al.Detoxification of formaldehyde by the spider plant(*Chlorophytum comosum* L.) and by soybean(*Glycine max* L.) cell-suspension cultures[J].Plant Physiol,1994,104:1301-1309.

(上接第5448 页)

H-7),0.68(3H,s,Me-18),0.99(3H,s,Me-19),0.92(3H,d,J=6.0 Hz,Me-21),0.83(3H,d,J=7.2 Hz,Me-26),0.79(3H,d,J=6.8 Hz,Me-27),0.85(3H,t,Me-29);^{13}C NMR(DEPT)(100 MHz,$CDCl_3$) δ:37.0t(G-1),31.4t(G-2),71.4d(G-3),42.0t(G-4),146.2(G-5),123.9d(G-6),65.3d(G-7),37.6d(G-8),42.3d(G-9),37.4(G-10),20.7t(G-11),39.2t(G-12),42.2(G-13),49.4 d(G-14),24.3t(G-15),28.3t(G-16),55.8d(G-17),11.6q(G-18),18.2q(G-19),36.1d(G-20),18.8q(G-21),33.9t(G-22),25.9t(G-23),45.9d(G-24),29.2d(G-25),19.8q(G-26),19.1q(G-27),23.1t(G-28),12.0q(G-29)。综上分析与文献[4]报道的对照波谱数据基本一致,故化合物2 被鉴定为7α羟基谷甾醇(7αhydroxysitosterol)。化合物3 无色柱状晶体(丙酮),$C_{15}H_{20}O_3$,EI-MS m/z 248[M]$^+$,230,219,202,187,105,91,95,55,41;薄层检测在紫外灯下无荧光,用5%硫酸-乙醇溶液喷雾加热显蓝色;^{1}H NMR(400 MHz,$CDCl_3$) δ:2.84(1H,m,H-1),1.86(1H,m,H-2),4.53(1H,dd,J=7.6、7.6 Hz,H-3),2.84(1H,m,H-5),4.12(1H,dd,J=10.0、10.0 Hz,H-6),2.68(1H,dq,J=7.6、7.6 Hz,H-11),1.15(3H,d,J=6.0Hz,Me-13),4.92(1H,s,H-14),4.94(1H,s,H-14),5.30(1H,s,H-15),5.39(1H,s,H-15);^{13}C NMR(DEPT)(100 MHz,$CDCl_3$) δ:43.3d(G-1),38.7t(G-2),73.6d(G-3),153.3(G-4)49.8d(G-5)83.7d(G-6),39.3d(G-7),28.7t(G-8),36.0t(G-9),149.0(G-10),46.3d(G-11),179.7(G-12),11.4q(G-13),111.4t(G-14),113.4t(G-15)。以上分析与文献[5]报道的对照波谱数据基本一致,故化合物3 被鉴定为3α羟基11αH-愈创木-4(15),10(14)-二烯-12,6α内酯(3αhydroxy-11αH-guaia-4(15),10(14)-dien-12,6αolide)。

3 结论

该研究首次从羽裂黄瓜菜中分离得到7α羟基谷甾醇和3α羟基11αH-愈创木-4(15),10(14)-二烯-12,6α内酯。但这2 种化合物的生物活性有待于进一步研究鉴定。

参考文献

[1] 石铸.中国植物志(第八十卷 第一分册)[M].北京:科学出版社,1997:264.

[2] MA J Y,WANG Z T,XU L S,et al.A sesquiterpene lactone glucoside from Ixeris denticulata f.pinnatipartita[J].Phytochemistry,1999,50:113-115.

[3] 林耕,许旭东,刘东,等.黄毛 木化学成分的研究[J].中国药学杂志,2000,35(5):298-300.

[4] MARINA DELLA GRECA,PIETRO MONACO,LUCIO PREVITERA.Stigmasterols from Typha latifolia[J].Journal of Natural Products,1990,53(6):1430-1435.

[5] YANG M,JIA Z J.A new guaiandiolide from Saussurea macrota[J].Chinese Chemical Letters,2004,15(4):417-418.