

# 匍枝千里光的化学成分

顾红梅<sup>1</sup>, 石宝俊<sup>2,3</sup>, 姜洪芳<sup>2</sup>, 张卫明<sup>2\*</sup>

(1. 江苏正大天晴药业股份有限公司, 江苏 南京 210042; 2. 南京野生植物综合利用研究院, 江苏 南京 210042; 3. 中国药科大学中药学院生药教研室, 江苏 南京 210009)

**摘要:**目的 对千里光属中匍枝千里光的化学成分进行研究。方法 使用常压硅胶柱层析法对匍枝千里光乙醇提取物的二氯甲烷萃取部分的化学成分进行分离和纯化, 通过理化方法和 NMR 对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果 从匍枝千里光 *Senecio filiferus* 中分离并鉴定了 8 个已知化合物: 5 个单萜化合物: (4S, 6R)-6-羟基胡椒酮(I), (1S, 2S)-5-异丙基-2-甲基环己-3-烯-1,2-醇(II), (4R, 6S)-6-羟基胡椒酮(III), (4R, 5S)-4-羟基-5-异丙基-2-甲基环己-2-烯酮(IV), (4R, 5R)-4-羟基-5-异丙基-2-甲基环己-2-烯酮(V), 其它类: (6S, 7E)-6-hydroxy-4,7-megastigmadien-3,9-dione(VI), 4,4-二甲基-1,7-庚二酸(VII), 正十五烷酸(VIII)。结论 其中 I, II, III, IV, V 单萜化合物为千里光属中首次分离得到, 其它 VI, VII, VIII 化合物为首次从匍枝千里光中分离得到。

**关键词:** 匍枝千里光; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R284.2 文献标志码: A 文章编号: 1672-0482(2011)04-0375-03

## Chemical Compositions of *Senecio filiferus*

GU Hong-mei<sup>1</sup>, SHI Bao-jun<sup>2,3</sup>, JIANG Hong-fang<sup>2</sup>, ZHANG Wei-ming<sup>2\*</sup>

(1. Jiangsu Chia Tai Qingtian Pharmaceutical Co., Ltd., Nanjing, 210042, China; 2. Nanjing Institute for the comprehensive Utilization of wild plants, Nanjing, 210042, China; 3. Teaching and Research Section for Pharmacognosy, School of Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing, 210009, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To investigate the chemical components of *Senecio filiferus*. **METHODS** Silica gel column chromatography to separate and purify the chemical components from dichloromethane extraction of alcohol extractive of *Senecio filiferus*, and physicochemical method and NMR were applied to identify the structure of obtained chemical compounds. **RESULTS** We obtained 5 monoterpene compounds including (4S, 6R)-6-hydroxy piperitone (I), (1S, 2S)-5-isopropyl-2-methyl-cyclohexyl-3-ene-1,2-ol (II), (4R, 6S)-6-hydroxy piperitone (III), (4R, 5S)-4-hydroxy-5-isopropyl-2-methyl-cyclohexyl-2-enone (IV), and (4R, 5R)-4-hydroxy-5-isopropyl-2-methyl-cyclohexyl-2-enone (V). Other compounds were (6S, 7E)-6-hydroxy-4,7-megastigmadien-3,9-dione (VI), 4,4-dimethyl-1,7-G acid (VII), and pentadecanoic acid (VIII). **CONCLUSION** I, II, III, IV, V monoterpene compounds and VI, VII, VIII compounds are obtained from *Senecio* and *Senecio filiferus* respectively through separation for the first time.

**KEY WORDS:** *Senecio filiferus*; chemical components; structure identification

匍枝千里光(*Senecio filiferus* Franch.)为菊科(*Compositae*)千里光属(*Senecio* L.)植物,多年生草本,具匍匐枝根状茎,主要分布于四川西南部、云南。长于混交林下潮湿处、林缘和草坡处。迄今为止,众多学者对千里光属植物进行了详细的化学成分研究,但是对匍枝千里光的化学成分至今仍未见报道,为探明匍枝千里光的活性成分,合理开发该植物,我们对其进行了系统的化学成分研究。从其乙醇提取物的二氯甲烷部位分离鉴定了 8 个化合物,分别为: 5 个单萜化合物: (4S,

6R)-6-羟基胡椒酮(I), (1S, 2S)-5-异丙基-2-甲基环己-3-烯-1,2-醇(II), (4R, 6S)-6-羟基胡椒酮(III), (4R, 5S)-4-羟基-5-异丙基-2-甲基环己-2-烯酮(IV), (4R, 5R)-4-羟基-5-异丙基-2-甲基环己-2-烯酮(V), 其它类: (6S, 7E)-6-hydroxy-4,7-megastigmadien-3,9-dione(VI), 4,4-二甲基-1,7-庚二酸(VII), 正十五烷酸(VIII)。其中 5 个单萜化合物为千里光属植物中首次分离得到, 其它 3 个化合物为首次从匍枝千里光中分离得到。

收稿日期: 2011-03-18; 修稿日期: 2011-04-21

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2006CB504704)

作者简介: 顾红梅(1968-), 女, 江苏盐城人, 江苏正大天晴药业股份有限公司高级工程师。\* 通信作者: botanyzh@163.com

## 1 材料

BUCHI Melting Point B-540 熔点测定仪, 温度未校正; Bruker AV-500 型核磁共振光谱仪; 硅胶 GF254 薄层板(烟台江友硅胶开发有限公司), 柱色谱用硅胶(200-300 目)(青岛海洋化工厂), 薄层层析硅胶(青岛海洋化工厂)以及 Sephadex LH-20(Pharmacia 公司)。所用试剂均为分析纯。

匍枝千里光药材于 2007 年 8 月采集于云南楚雄, 经中国药科大学学生药理学杨雪晶博士鉴定为匍枝千里光, 标本存于中国药科大学中药学院标本室, 标本号: PJ20070820。

## 2 提取分离

匍枝千里光 14 kg, 用 80% 的乙醇 300 L 加热回流提取 3 次, 回收溶剂至约 7 L。冷藏、过滤, 滤液用稀盐酸调 pH=2, 用二氯甲烷萃取, 得二氯甲烷部分 82 g。将二氯甲烷部分经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯梯度(100:0~0:100)洗脱, 合并后的流份用薄层层析硅胶和 Sephadex LH-20 柱色谱分离纯化得到化合物: I (9 mg), II (36 mg), III (12 mg), IV (26 mg), V (34 mg), VI (15 mg), VII (14 mg), VIII (18 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 I: 黄色油状物。ESI-MS 表明分子量为 168。结合氢谱和碳谱确定该化合物的分子式  $C_{10}H_{16}O_2$ , 计算不饱和度为 3。 $^1H$ -NMR(500 Hz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.84 (1H, br s, H-2), 4.47 (1H, dd,  $J=10.5, 4.5$  Hz, H-6), 2.52 (1H, m, H-8), 2.27 (1H, m, H-5a), 2.18 (1H, m, H-5b), 2.04 (3H, s, H-7), 1.73 (1H, m, H-4), 0.96 (3H, d,  $J=6.0$  Hz, H-9), 0.80 (3H, d,  $J=6.0$  Hz, H-10)。 $^{13}C$ -NMR(125 Hz)  $\delta$ : 163.9 (C-1), 127.2 (C-2), 200.1 (C-3), 51.0 (C-4), 25.6 (C-5), 70.3 (C-6), 19.5 (C-7), 32.5 (C-8), 20.3 (C-9), 17.4 (C-10)。以上数据与文献[1]报道基本一致, 故鉴定化合物 I 为 (4S, 6R)-6-羟基胡椒酮。

化合物 II: 无色油状物。ESI-MS 表明分子量为 170。结合氢谱和碳谱确定该化合物的分子式为  $C_{10}H_{18}O_2$ , 不饱和度为 2。 $^1H$ -NMR(500 Hz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.66 (1H, dd,  $J=9.5, 1.7$  Hz, H-4), 5.56 (1H, dq,  $J=10.5, 0.7$  Hz, H-3), 3.78 (1H, d,  $J=5.8$  Hz, H-1), 2.03 (1H, m,

H-5), 1.92 (1H, m, H-6a), 1.65 (1H, m, H-6b), 1.64 (1H, m, H-7), 1.29 (3H, d,  $J=5.9$  Hz, H-9), 0.97 (3H, d,  $J=5.9$  Hz, H-10), 0.90 (1H, m, H-8)。

$^{13}C$ -NMR(125 Hz)  $\delta$ : 72.7 (C-1), 70.2 (C-2), 131.8 (C-3), 131.1 (C-4), 29.3 (C-5), 37.5 (C-6), 26.9 (C-7), 31.5 (C-8), 19.6 (C-9), 19.3 (C-10)。以上数据与文献[2]报道基本一致, 故鉴定化合物 II 为 (1S, 2S)-5-异丙基-2-甲基环己-3-烯-1,2-二醇。

化合物 III: 黄色油状物。ESI-MS 表明分子量为 168。结合氢谱和碳谱确定该化合物的分子式为  $C_{10}H_{16}O_2$ , 不饱和度为 3。 $^1H$ -NMR(500 Hz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.80 (1H, s, H-2), 4.35 (1H, t,  $J=5.0$  Hz, H-4), 2.03 (1H, s, H-7), 1.93 (1H, m, H-5a), 1.66 (1H, m, H-5b), 1.64 (1H, m, H-6), 1.29 (3H, d,  $J=5.9$  Hz, H-9), 0.97 (3H, d,  $J=5.9$  Hz, H-10), 0.90 (1H, m, H-8)。 $^{13}C$ -NMR(125 Hz)  $\delta$ : 201.1 (C-1), 127.2 (C-2), 159.5 (C-3), 67.1 (C-4), 32.3 (C-5), 48.4 (C-6), 19.0 (C-7), 26.3 (C-8), 20.9 (C-9), 20.6 (C-10)。以上数据与文献[3]报道基本一致, 故鉴定化合物 III 为 (4R, 6S)-6-羟基胡椒酮。

化合物 IV: 无色油状物。ESI-MS 表明分子量为 168。结合氢谱和碳谱确定该化合物的分子式为  $C_{10}H_{16}O_2$ , 不饱和度为 3。 $^1H$ -NMR(500 Hz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 6.69 (1H, s, H-3), 4.34 (1H, dd,  $J=5.7, 3.9$  Hz, H-4), 2.44 (1H, m, H-6a), 2.11 (1H, m, H-6b), 2.20 (1H, m, H-8), 1.97 (1H, m, H-5), 1.76 (3H, d,  $J=1.6$  Hz, H-7), 0.96 (3H, d,  $J=7.1$  Hz, H-9), 0.88 (3H, d,  $J=7.1$  Hz, H-10)。 $^{13}C$ -NMR(125 Hz)  $\delta$ : 200.4 (C-1), 134.7 (C-2), 149.3 (C-3), 68.7 (C-4), 49.8 (C-5), 36.2 (C-6), 15.1 (C-7), 26.1 (C-8), 16.4 (C-9), 20.4 (C-10)。以上数据与文献[4]报道基本一致, 故鉴定化合物 IV 为 (4R, 5S)-4-羟基-5-异丙基-2-甲基环己-2-烯酮。

化合物 V: 无色油状物。ESI-MS 表明分子量为 168, 结合氢谱和碳谱确定该化合物的分子式为  $C_{10}H_{16}O_2$ , 不饱和度为 3。 $^1H$ -NMR(500 Hz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 6.80 (1H, dq,  $J=5.9, 1.3$  Hz, H-3), 4.43 (1H, dd,  $J=5.6, 3.2$  Hz, H-4), 2.52

(1H, m, H-6a), 2.46 (1H, m, H-6b), 1.81 (1H, m, H-8), 1.79 (3H, d,  $J=1.6$  Hz, H-7), 1.64 (1H, m, H-5), 1.03 (3H, d,  $J=7.1$  Hz, H-9), 0.96 (3H, d,  $J=7.1$  Hz, H-10)。<sup>13</sup>C-NMR (125 Hz)  $\delta$ : 200.8 (C-1), 136.0 (C-2), 143.7 (C-3), 63.9 (C-4), 45.8 (C-5), 36.8 (C-6), 15.4 (C-7), 28.3 (C-8), 20.3 (C-9), 20.1 (C-10)。以上数据与文献[5]报道数据基本一致,故鉴定化合物为(4R, 5R)-4-羟基-5-异丙基-2-甲基环己-2-烯酮。

化合物Ⅵ:淡黄色油状物,ESI-MS ( $m/z$ ): 223[M+H]<sup>+</sup>, 结合<sup>1</sup>H NMR 和<sup>13</sup>C NMR 数据推测其分子式为 C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 6.84 (1H, d,  $J=15.8$  Hz, H-7), 6.47 (1H, d,  $J=15.8$  Hz, H-8), 5.96 (1H, s, H-4), 2.48 (1H, d,  $J=17.2$  Hz, H-2a), 2.38 (1H, d,  $J=17.2$  Hz, H-2b), 2.31 (3H, s, H-10), 1.89 (3H, d,  $J=1.2$  Hz, H-13), 1.11 (3H, s, H-11), 1.03 (3H, s, H-12)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 41.4 (C-1), 49.6 (C-2), 197.4 (C-3), 127.8 (C-4), 160.5 (C-5), 79.3 (C-6), 145.1 (C-7), 130.4 (C-8), 197.0 (C-9), 28.3 (C-10), 22.9 (C-11), 24.3 (C-12), 18.7 (C-13)。以上数据与文献[6]报道基本一致,故鉴定化合物为(6S, 7E)-6-hydroxy-4, 7-megastigmadien-3, 9-dione。

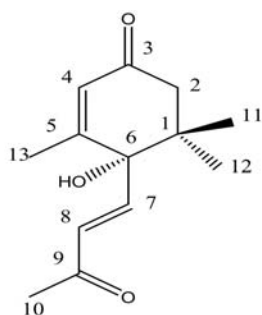


图1 化合物Ⅵ的结构式

化合物Ⅶ:白色粉末,易溶于甲醇,丙酮;熔点 104~107 °C。ESI-MS: 187[M-H]<sup>-</sup>, 233[M+CH<sub>3</sub>COO]<sup>-</sup>, 375[2M-H]<sup>-</sup>, 表明分子量为 188。结合<sup>1</sup>H NMR 和<sup>13</sup>C NMR 数据推测其分子式为 C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>。<sup>1</sup>H NMR 谱中出现了 2 个亚甲基和 1 个甲基的质子信号,<sup>13</sup>C NMR 只出现了 5 个碳信号(1 个羧基碳,2 个亚甲基碳,1 个甲基碳和 1 个季碳)。推测此化合物为对称二羧酸结构。<sup>1</sup>H

NMR (400 MHz, CH<sub>3</sub>OD):  $\delta$  2.27 (4H, t,  $J=7.4$  Hz, H-2, 6), 1.99 (4H, m, H-3, 5), 1.69 (6H, s, H-8, 9); <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CH<sub>3</sub>OD):  $\delta$  178.0 (C-1, 7), 35.2 (C-2, 6), 30.5 (C-4), 30.5 (C-3, 5), 26.3 (C-8, 9)。综合各波谱数据和文献[7]对照,确定该化合物为 4, 4-二甲基-1, 7-庚二酸。

化合物Ⅷ:无色结晶,熔点 53~54 °C,易溶于乙醇、丙酮和苯,溶于乙醚、二硫化碳和氯仿,不溶于水。ESI-MS: 241[M-H]<sup>-</sup>, 结合<sup>1</sup>H NMR 和<sup>13</sup>C NMR 数据推测其分子量为 242,分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.34 (2H, t,  $J=7.5$  Hz), 为连接羧基的-CH<sub>2</sub>-, 1.63 (2H, m), 1.25 (22H, m) 示为(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>, 0.87 (3H, t,  $J=6.7$  Hz) 为末端的 CH<sub>3</sub>。<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  180.0) 为羧酸的羰基碳信号,其他碳的化学位移显示为典型的脂肪族信号峰。综合各种波谱数据和文献[8]对照,确定该化合物为正十五烷酸。

#### 参考文献:

- [1] Delgado G, Rios MY. Monoterpenes from *Chrysactinia Mexicana* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30 (9): 3129 - 3131.
- [2] Sy LK, Brown G. Oxygenated bisabolanes from *Alpinia densibra* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45 (3): 537 - 544.
- [3] Turner JA, Herz W. Fe(II)-Induced decomposition of epidioxides derived from  $\alpha$ -phellandrene [J]. *J Org Chem*, 1977, 42(11): 1895 - 1990.
- [4] Bohlmann F, Kramp W, Gupta RK, et al. Four guaianolides and other constituents from three kaunia species [J]. *Phytochemistry*, 1997, 20(10): 2375 - 2378.
- [5] Marco J. Alberto, Sanz-Cervera Juan F., Liiso Vicente Garcia, Batlle Natalia. Sesquiterpene lactones from *Artemisia lucentica* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(4): 755 - 763.
- [6] Kisil W, Michalska K, Szneler E. Norisoprenoids from aerial parts of *Cichorium pumilum* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2004, 32, 343 - 346.
- [7] 杨学东,徐丽珍,杨世林. 蝉翼藤茎化学成分研究(II) [J]. *中草药*, 2002, 33(10): 872 - 874.
- [8] 闫兴国,冀保全,周渊,等. 三角叶荨麻根的化学成分 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2008, 25(11): 880 - 882.

(编辑:李伟东 董宇)