

环境与资源化学技术国家级实验教学示范中心、
环境与资源化学重庆市特色学科专业群建设项目资助

菊科橐吾属植物化学成分研究实例

JUKE TUOWUSHU ZHIWU HUAXUE CHENGFEN YANJIU SHILI

高 雪 著



西南财经大学出版社
Southwestern University of Finance & Economics Press

中国·成都

环境与资源化学技术国家级实验教学示范中心、
环境与资源化学重庆市特色学科专业群建设项目资助

菊科橐吾属植物化学成分研究实例

JUKE TUOWUSHU ZHIWU HUAXUE CHENGFEN YANJIU SHILI



西南财经大学出版社
Southwestern University of Finance & Economics Press

中国·成都

图书在版编目(CIP)数据

菊科橐吾属植物化学成分研究实例/高雪著. —成都:西南财经大学出版社, 2017. 8

ISBN 978 - 7 - 5504 - 3054 - 9

I. ①菊… II. ①高… III. ①菊科—植物生物化学—化学成分—研究 IV. ①Q949. 783. 5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 142671 号

菊科橐吾属植物化学成分研究实例

高雪 著

责任编辑:李特军

封面设计:张姗姗

责任印制:封俊川

出版发行	西南财经大学出版社(四川省成都市光华村街 55 号)
网 址	http://www.bookej.com
电子邮件	bookej@foxmail.com
邮政编码	610074
电 话	028 - 87353785 87352368
照 排	四川胜翔数码印务设计有限公司
印 刷	郫县犀浦印刷厂
成品尺寸	148mm × 210mm
印 张	8.375
字 数	205 千字
版 次	2017 年 8 月第 1 版
印 次	2017 年 8 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978 - 7 - 5504 - 3054 - 9
定 价	58.00 元

1. 版权所有,翻印必究。
2. 如有印刷、装订等差错,可向本社营销部调换。

引言

橐吾属 (*Ligularia*) 植物属于菊科 (Compositae) 管状花亚科千里光族 (Sinecioneae), 全球共有 150 多种, 主要生长在欧洲和东南亚地区。我国境内有 100 多种, 主要分布在东北、西北和西南地区。该属植物为多年生草本, 其中 30 多种植物的根、茎、叶、花在我国民间长期入药, 有清热解毒、抗菌消炎、活血化瘀、化痰止咳等功效。该属植物化学成分主要为吉玛烷型 (germacrane)、愈创木烷型 (guaiane)、艾里莫芬烷型 (eremophilane) 倍半萜和吡咯里西啶生物碱 (PAS)。研究表明, 这两类化合物均具有较强的生理活性。20 世纪 30 年代以来, 各国科学家对 40 余种橐吾属植物进行了广泛的研究。

对橐吾属植物化学成分的研究最早可追溯到 1914 年, 日本人 Asahina Y. 从 *Ligularia tussilaginea* 的根茎中分离得到了 β , β -dimethylacrylic acid。而之后的四五十年间, 关于该属植物化学成分的研究却鲜见报道。直到 20 世纪 60 年代, 在核磁共振技术取得突破发展的基础上, 基于该属植物化学成分研究的报道方有所增加。20 世纪后期, 实验条件不断改善, 现代化的提取分离鉴定手段被广泛应用到天然产物研究领域, 这大大加快了该属植物的研究进程。

橐吾属植物富含各种倍半萜类和吡咯里西啶生物碱类化合物, 还含有二萜、三萜、苯丙素和其他类型等化合物。其中不乏具有良好生物活性者, 据报道有的化合物具有与长春新碱相仿的抗癌活性。因此, 对橐吾属植物化学成分进行广泛深入的

目录

Contents

第1章 橐吾属植物综述 /1

- 1.1 橐吾属植物简介 /1
- 1.2 橐吾属植物的化学成分研究进展 /2

第2章 天山橐吾化学成分的研究 /41

- 2.1 概述 /41
- 2.2 结果与讨论 /44
- 2.3 实验部分 /61
- 2.4 活性测试 /63
- 2.5 化合物的物理常数及光谱数据 /65

第3章 黄帚橐吾化学成分的研究 /85

- 3.1 概述 /85
- 3.2 结果与讨论 /89
- 3.3 实验部分 /100
- 3.4 抗菌活性筛选 /103
- 3.5 化合物的物理常数及光谱数据 /104

第4章 鹿蹄橐吾化学成分研究 /118

- 4.1 概述 /118
- 4.2 结果与讨论 /122
- 4.3 实验部分 /138

4.4 活性测试 /142

4.5 化合物的物理常数及光谱数据 /143

第5章 太白山橐吾化学成分的研究 /163

5.1 概述 /163

5.2 结果与讨论 /165

5.3 实验部分 /172

5.4 化合物的物理常数及光谱数据 /174

附图：部分化合物图谱 /183

第 1 章

橐吾属植物综述

1.1 橐吾属植物简介

橐吾属 *Ligularia* Cassini, Bull. Sci. Soc. Philom. Paris. 198. 1816.

多年生草本。根状茎短，叶丛生。根粗壮或纤细，光滑或有毛。茎自丛生叶的外围叶腋中抽出，直立，常单生，基部被叶柄残基包围。基生叶（丛生叶及底层的茎生叶）发达，掌状脉或羽状脉；具长柄，基部膨大成鞘。茎生叶互生，少数，叶片多与基生叶同形但较小，植株越靠上的位置叶片越小；叶柄较短，基部有或有时无膨大的鞘。头状花序很多，排列成伞房、复伞房、总状或圆锥状花序或单生，基部具少数或多数小苞片；花梗具一叶形苞片。总苞片狭筒形、钟形、陀螺形或半球形；总苞片 2 层，分离，覆瓦状排列，外层窄，内层宽，边缘膜质，或 1 层，合生，仅顶端具 2~5 齿。花托平，无鳞片。边缘花舌状或稀狭管状，雌性，花冠有时缺如；中央花管状，两性；檐部 5 裂。花药基部钝，顶端三角形或卵形，急尖；花丝光滑，顶端膨大。花柱分枝细，先端钝或近圆形。瘦果有肋，光滑。冠毛 2~3 层，糙毛状，有时无冠毛。

橐吾属 (*Ligularia*) 植物属于菊科 (Compositae) 管状花

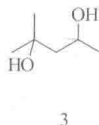
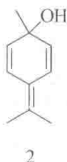
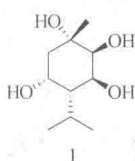
亚科千里光族，全球共有 150 多种，主要生长在欧洲和东南亚地区。我国境内有 100 多种，主要分布在东北、西北和西南地区。该属植物为多年生草本，其中的 30 多种植物的根、茎、叶、花在我国民间长期入药，有清热解毒，抗菌消炎，活血化瘀，化痰止咳等功效^[1]。

1.2 橐吾属植物的化学成分研究进展

对橐吾属植物化学成分的研究最早可追溯到 1914 年，日本人 Asahina Y.^[2] 从 *Ligularia tussilaginea* 的根茎中分离得到了 β , β -dimethylacrylic acid。而之后的四五十年间，关于该属植物化学成分的研究却鲜见报道。直到 20 世纪 60 年代，在核磁共振技术取得突破发展的基础上，基于该属植物化学成分研究的报道方有所增加^[3,4]。20 世纪后期，实验条件不断改善，现代化的提取分离鉴定手段被广泛应用到天然产物研究领域，这大大加快了该属植物的研究进程。

从橐吾属植物中发现的新化合物以倍半萜类化合物为主，而且其中一些化合物表现出良好的抗癌或抗菌等生物活性。据不完全统计，1987—2006 年的二十年，科研工作者先后对橐吾属中 30 种植物进行了系统的成分研究，发表相关论文百余篇，分离鉴定出新化合物 244 个（见表 1-1、表 1-2）。

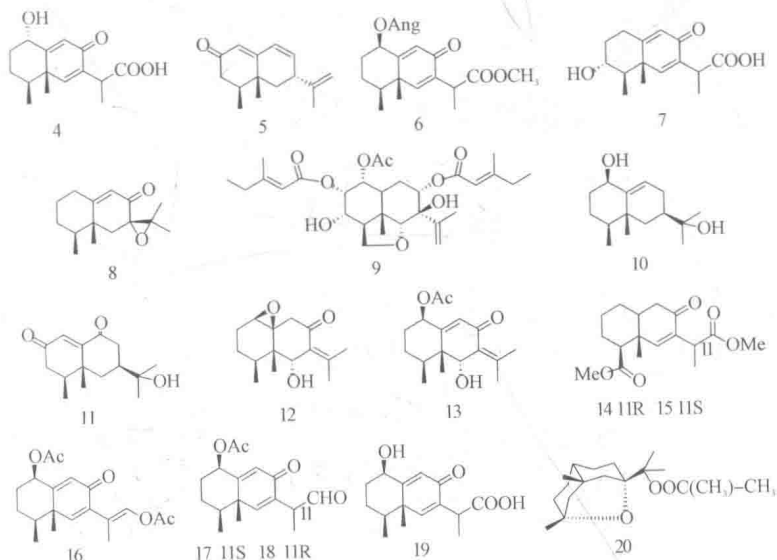
1.2.1 单萜类化合物



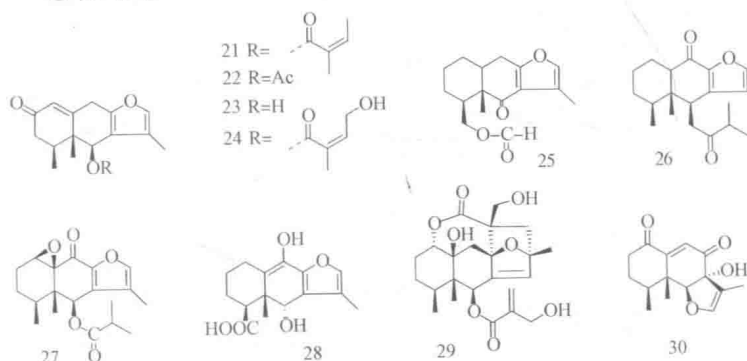
1.2.2 倍半萜类化合物

(1) eremophilane-type 倍半萜

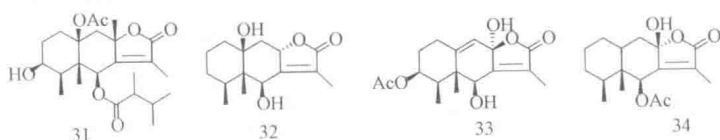
①双环型

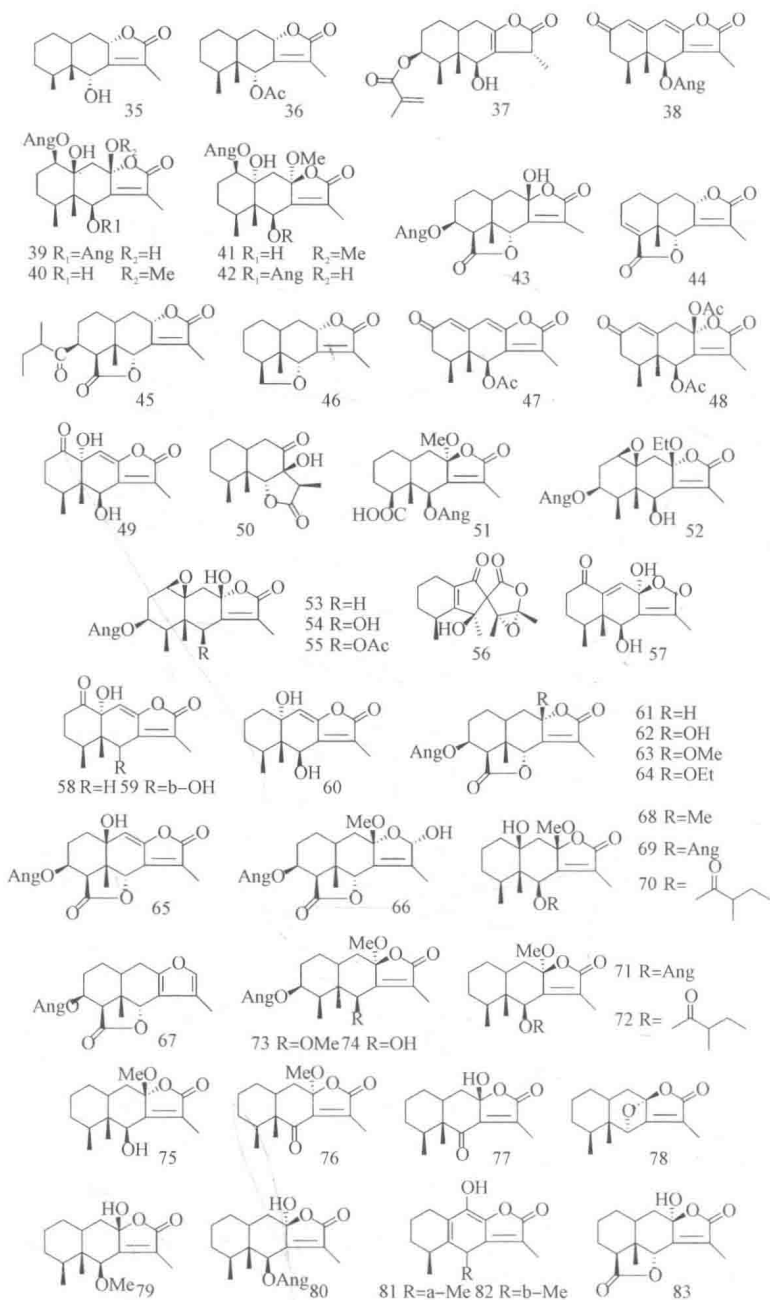


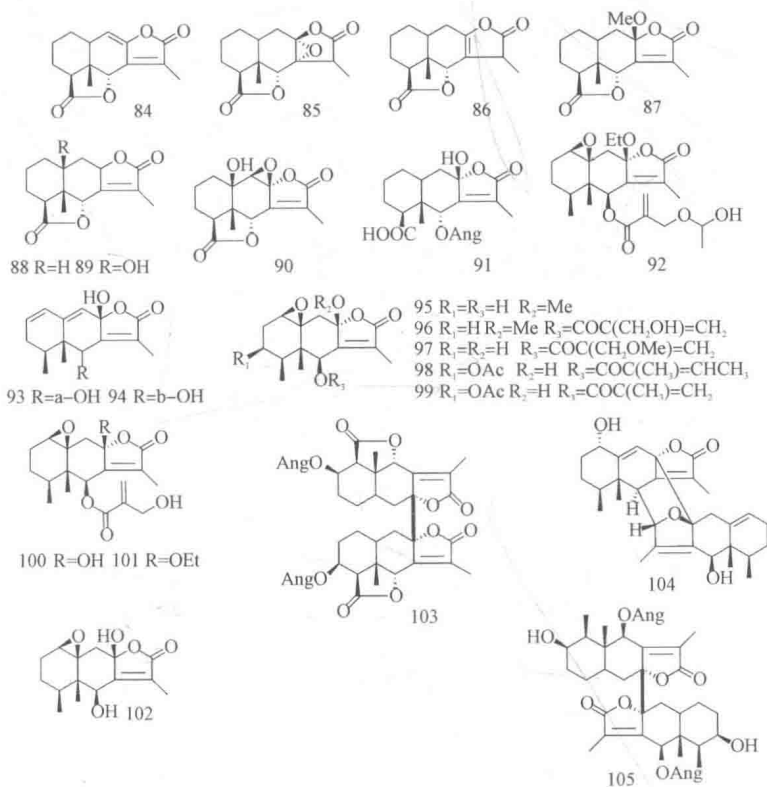
②呋喃型



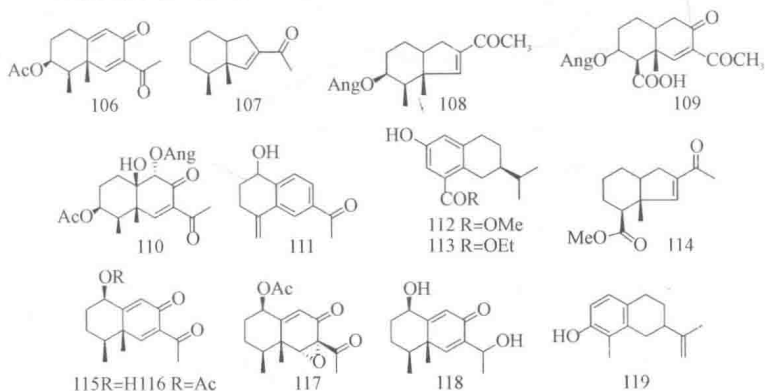
③内酯型



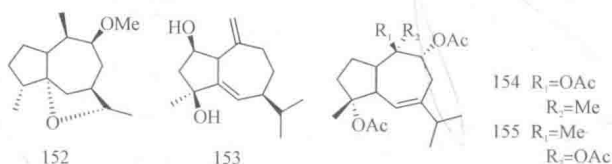




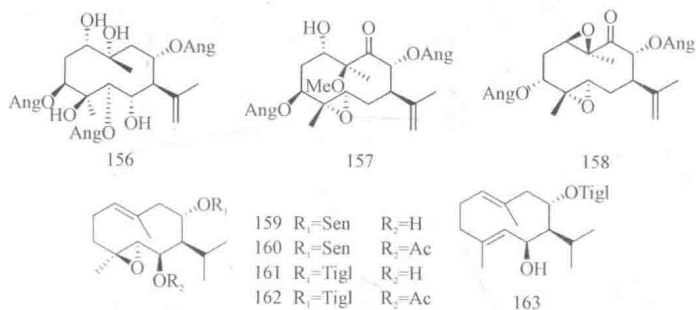
④降碳艾里莫芬



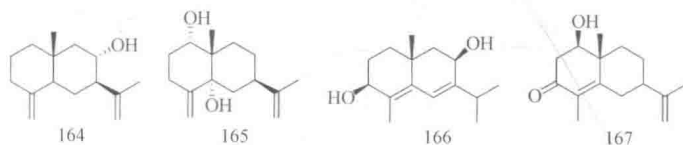
(4) guaiane-type 倍半萜



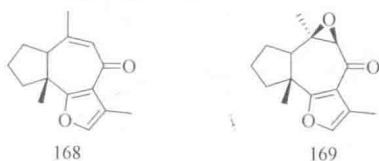
(5) germacrene-type 倍半萜



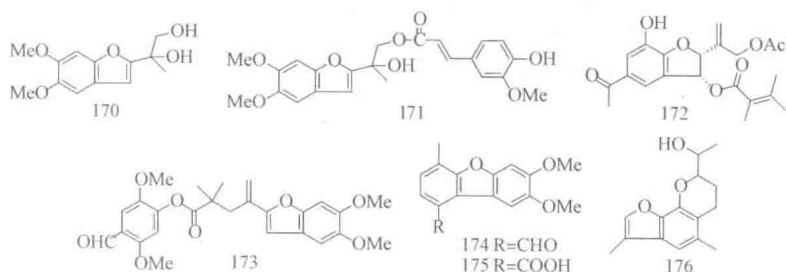
(6) eudesmane-type 倍半萜

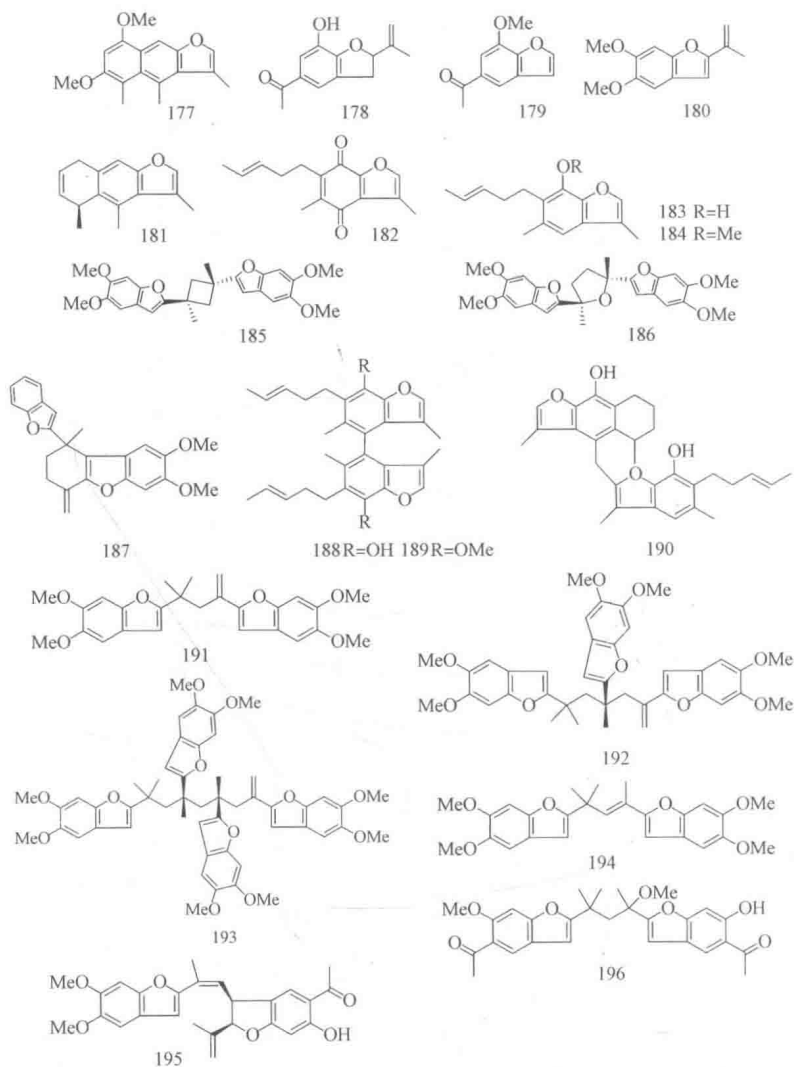


(7) mexicanan-type 倍半萜

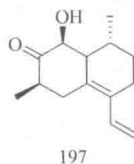


(8) benzofuran-type 倍半萜

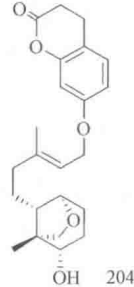
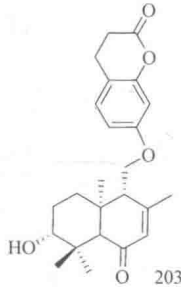
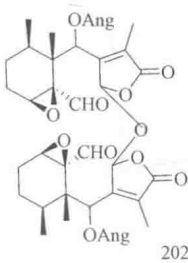
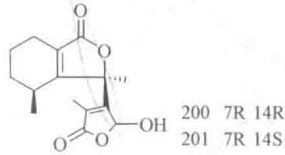
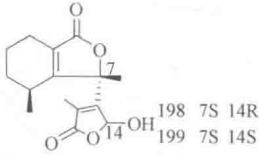




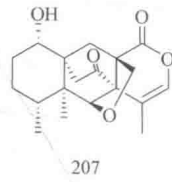
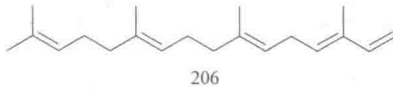
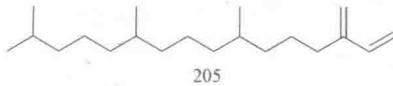
(9) cadinane-type 倍半萜



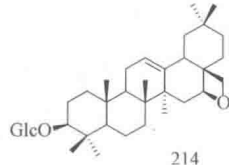
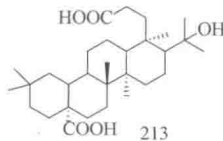
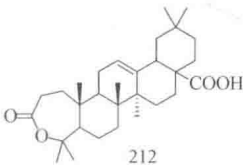
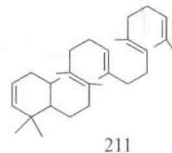
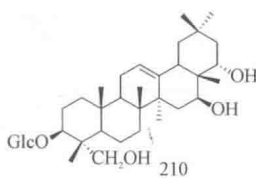
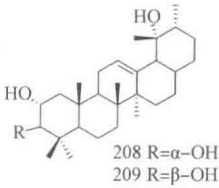
(10) 其他类型倍半萜



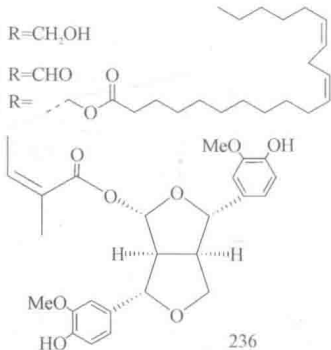
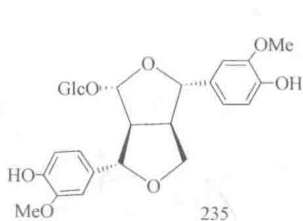
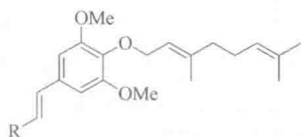
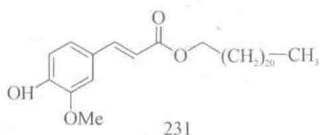
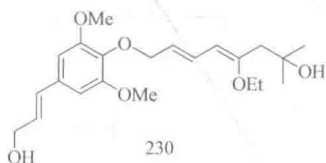
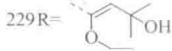
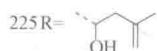
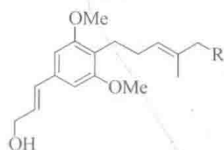
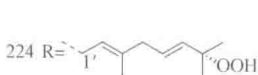
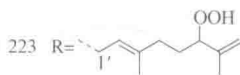
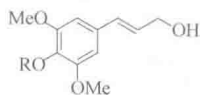
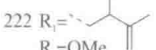
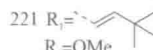
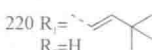
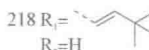
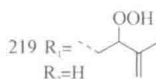
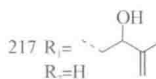
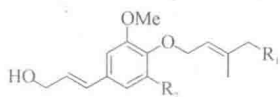
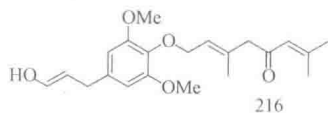
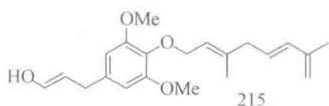
1.2.3 二萜类化合物



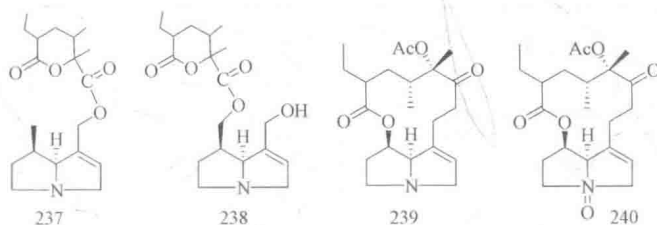
1.2.4 三萜（甾）类化合物



1.2.5 苯丙素类化合物



1.2.6 生物碱类化合物



1.2.7 其他类型化合物

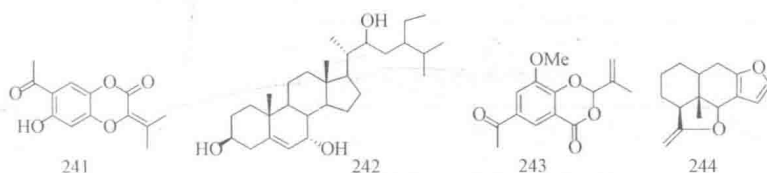


表 1-1 1987—2006 年来自藜吾属植物的新化合物数目统计

编号	植物名称	新化合物数目	编号	植物名称	新化合物数目
1	<i>L. cymbulifera</i>	8	16	<i>L. muliensis</i>	6
2	<i>L. dentata</i>	12	17	<i>L. myriocephala</i>	5
3	<i>L. dictyoneura</i>	1	18	<i>L. narynensis</i>	6
4	<i>L. dolicholotry</i>	2	19	<i>L. nelumbifolia</i>	13
5	<i>L. duciformis</i>	11	20	<i>L. persica</i>	8
6	<i>L. fischeri</i>	5	21	<i>L. pleurocaulia s</i>	1
7	<i>L. fischerivar spiciformis</i>	4	22	<i>L. przewalskii</i>	14
8	<i>L. hibermeclia</i>	3	23	<i>L. sagitta</i>	17
9	<i>L. hodgsonii</i>	2	24	<i>L. songarica</i>	10
10	<i>L. intermeclia</i>	13	25	<i>L. stenocephala</i>	12
11	<i>L. kanaitizensis</i>	1	26	<i>L. thyrosoidea</i>	5
12	<i>L. lankongensis</i>	2	27	<i>L. tongolensis</i>	4