

蒙古苍耳全草化学成分研究

张树军, 刘 焕, 李 军, 王金兰, 张文治

齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

摘要: 目的 研究蒙古苍耳 *Xanthium mongolicum* 全草的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱和高效液相色谱等方法分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定化合物结构。结果 从蒙古苍耳全草甲醇提取物中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为 lasidiol *p*-methoxybenzoate (1)、 β -芹子烯 (2)、苍耳亭 (3)、苍耳皂素 (4)、羽扇豆酮 (5)、胡萝卜苷 (6)、4 β ,5 β -epoxy xanthatin-1 α ,4 α -endoperoxide (7)、(6*S*,9*R*)-vomifoliol (8)、dehydrovomifoliol (9)、顺-3-己烯醇- β -D-葡萄糖苷 (10)、4-oxo-bedfordia acid (11)、11 α ,13-dihydro-8-*epi*-xanbut (12)、东莨菪内酯 (13)、松脂素 (14)、 β -谷甾醇 (15)、槲皮素 (16)、对羟基苯甲酸甲酯 (17)。结论 化合物 2、8~10、17 为首次从该属植物中分离得到; 1、5、7、11、13 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 蒙古苍耳; β -芹子烯; (6*S*,9*R*)-vomifoliol; 顺-3-己烯醇- β -D-葡萄糖苷; 东莨菪内酯; 对羟基苯甲酸甲酯

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2015)03-0329-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.03.004

Study on chemical constituents from whole herbs of *Xanthium mongolicum*

ZHANG Shu-jun, LIU Huan, LI Jun, WANG Jin-lan, ZHANG Wen-zhi

Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the whole herbs of *Xanthium mongolicum*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by chromatography on silica gel column and HPLC, and their structures were elucidated by spectral analysis. **Results** Seventeen compounds were isolated and identified as lasidiol *p*-methoxybenzoate (1), β -selinene (2), xanthatin (3), xanthinosin (4), luteone (5), daucosterol (6), 4 β ,5 β -epoxy xanthatin-1 α ,4 α -endoperoxide (7), (6*S*,9*R*)-vomifoliol (8), dehydrovomifoliol (9), 3(*Z*)-hexenyl- β -D-glycoside (10), 4-oxo-bedfordia acid (11), 11 α ,13-dihydro-8-*epi*-xanbut (12), scopolin (13), pinoselin (14), β -sitosterol (15), quercetin (16), and methyl *p*-hydroxybenzoate (17). **Conclusion** The compounds 2, 8, 9, 10, and 17 are isolated from the plants of *Xanthium* L. for the first time and the compounds 1, 5, 7, 11 and 13 are isolated from the whole herbs of *X. mongolicum* for the first time.

Key words: *Xanthium mongolicum* Kitag.; β -selinene; (6*S*,9*R*)-vomifoliol; 3(*Z*)-hexenyl- β -D-glycoside; scopolin; methyl *p*-hydroxybenzoate

蒙古苍耳 *Xanthium mongolicum* Kitag. 为菊科 (Compositae) 一年生草本植物, 主要分布于美洲的北部和中部、欧洲、亚洲及非洲北部, 我国有 3 种及 1 变种, 广泛分布于全国各地, 具有抗菌、抗病毒、抗肿瘤、抗氧化、抗炎、镇痛等作用, 主治鼻塞流涕、风寒湿痹、皮肤湿疹、麻风、疮疥瘙痒等症, 是一种资源丰富、药用活性广泛的野生药用植物。本课题组前期从蒙古苍耳茎叶醋酸乙酯萃取物中分离鉴定了 8 个化合物, 并对苍耳亭、苍耳皂素和二氢苍耳亭 3 个化合物的抗炎活性进行了初步研究^[1], 为了进一步研究其药理活性, 开发利用植物资源, 本实验对蒙古苍耳全草甲醇提取物化学成分

进一步研究, 从中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为 lasidiol *p*-methoxybenzoate (1)、 β -芹子烯 (β -selinene, 2)、苍耳亭 (xanthatin, 3)、苍耳皂素 (xanthinosin, 4)、羽扇豆酮 (luteone, 5)、胡萝卜苷 (daucosterol, 6)、4 β ,5 β -epoxy xanthatin-1 α ,4 α -endoperoxide (7)、(6*S*,9*R*)-vomifoliol (8)、dehydrovomifoliol (9)、3(*Z*)-己烯醇- β -D-葡萄糖苷 [3(*Z*)-hexenyl- β -D-glycoside, 10]、4-oxo-bedfordia acid (11)、11 α ,13-dihydro-8-*epi*-xanbut (12)、东莨菪内酯 (scopolin, 13)、松脂素 (pinoselin, 14)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 15)、槲皮素 (quercetin, 16)、对羟基苯甲酸甲酯 (methyl *p*-hydroxybenzoate, 17)。

收稿日期: 2014-11-24

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目 (B201205); 黑龙江省海外学人项目 (1254HQ009)

作者简介: 张树军, 男, 辽宁凌源人, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事天然产物相关研究。E-mail: shjzhang2005@126.com

其中化合物 **2**、**8**~**10**、**17** 为首次从该属植物中分离得到；化合物 **1**、**5**、**7**、**11**、**13** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

X-6 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)；Bruker AM-400 和 Bruker AM-600 型核磁共振波谱仪；美国鲁道夫公司 AUTOPOL V 型旋光仪；高效液相色谱仪：HITACHI L-7100 泵，HITACHI L-3350 示差折光检测器，GL SCIRNCES Inc. Inertsil PREP-ODS (250 mm×10 mm) 和 PREP-Sil (250 mm×10 mm) 不锈钢柱；柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品(200~300 目)；薄层色谱硅胶板为烟台化工厂生产，有机溶剂为国药集团上海试剂厂产品，其他试剂为分析纯。

苍耳全草 2012 年 6 月 12 日于齐齐哈尔市内采集，室内阴干，经齐齐哈尔大学植物学教授沙伟鉴定为 *Xanthium mongolicum* Kitag.，标本(XM-20120612)收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥的蒙古苍耳全草 10.1 kg 剪碎，每次用甲醇 10.0 L 室温浸泡 5 d 后滤过，重复 3 次，合并浸出液，减压浓缩至 1.0 L 左右，加水 2.5 L 混悬，依次用正己烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取 3 次，合并相同溶剂萃取液减压浓缩至恒定质量，得到正己烷萃取物 102.4 g、醋酸乙酯萃取物 18.8 g、正丁醇萃取物 65.9 g。

取正己烷萃取物 19.6 g，经硅胶柱色谱、正相半制备 HPLC 以及重结晶等方法分离纯化得化合物 **1** (163.3 mg)、**2** (100.6 mg)、**5** (38.7 mg)、**6** (70.3 mg)、**11** (15.2 mg)、**15** (131.6 mg)；苍耳醋酸乙酯萃取物 18.8 g 经硅胶柱色谱、正相半制备 HPLC 以及重结晶等方法分离纯化得化合物 **3** (205.8 mg)、**4** (203.5 mg)、**7** (3.3 mg)、**8** (2.1 mg)、**9** (2.7 mg)、**12** (1.5 mg)、**13** (41.4 mg)、**14** (20.3 mg)、**16** (10.6 mg)、**17** (22.0 mg)；取苍耳正丁醇萃取物 30.2 g 经硅胶柱色谱及反相半制备 HPLC 分离纯化得化合物 **10** (110.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**：微黄色蜡状物，mp 43.3~49.5 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 8.01 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 5.51 (1H, brd, *J* = 4.2 Hz, H-2), 5.31 (1H, d, *J* = 4.2 Hz, H-1), 3.86 (3H, s, -OCH₃), 2.41 (1H, m, H-4), 2.31

(1H, m, H-4), 2.08 (1H, m, H-10), 2.06 (1H, d, *J* = 10.7 Hz, H-11), 1.87 (1H, m, H-5), 1.75 (1H, m, H-9), 1.71 (1H, m, H-8), 1.70 (3H, brs, H-15), 1.64 (1H, m, H-5), 1.54 (1H, m, H-9), 1.43 (1H, m, H-8), 1.08 (3H, s, H-14), 1.06 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-13), 0.96 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-12)；¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 165.9 (-CO), 163.3 (C-4'), 143.3 (C-3), 131.6 (C-2', 6'), 123.1 (C-1'), 121.8 (C-2), 113.7 (C-3', 5'), 83.3 (C-6), 77.9 (C-1), 56.8 (C-10), 55.5 (-OCH₃), 53.6 (C-7), 36.1 (C-9), 35.6 (C-5), 30.3 (C-4), 26.7 (C-11), 25.8 (C-15), 24.8 (C-8), 24.6 (C-13), 22.9 (C-14), 21.3 (C-12)。以上数据与文献报道一致^[2]，故鉴定化合物 **1** 为 lasidiol *p*-methoxybenzoate。

化合物 **2**：淡黄色脂状物，[α]_D²⁵ +41.9°(c 0.09, CHCl₃)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 4.72 (1H, s, H-14), 4.71 (1H, s, H-14), 4.70 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-12), 4.44 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-12), 2.31 (1H, brt, *J* = 13.9 Hz, H-3), 1.99 (2H, m, H-3, 7), 1.82 (1H, brd, *J* = 11.5 Hz, H-5), 1.75 (3H, s, H-13), 1.65~1.40 (6H, m, H-2, 6, 8), 1.28 (2H, m, H-1a, 9a), 0.85 (2H, m, H-1b, 9b), 0.72 (3H, s, H-15)；¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 151.1 (C-4), 150.9 (C-11), 108.1 (C-12), 105.4 (C-14), 49.9 (C-5), 45.9 (C-7), 42.0 (C-1), 41.2 (C-3), 36.9 (C-10), 29.7 (C-6), 29.5 (C-8), 26.8 (C-2), 23.5 (C-9), 21.0 (C-15), 16.4 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[3]，故鉴定化合物 **2** 为 β-芹子烯。

化合物 **3**：块状透明晶体(醋酸乙酯)，mp 114.5~115 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.07 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-2), 6.30 (1H, dd, *J* = 9.1, 3.4 Hz, H-5), 6.21 (1H, d, *J* = 3.3 Hz, H-13a), 6.20 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-3), 5.50 (1H, d, *J* = 3.3 Hz, H-13b), 4.30 (1H, dt, *J* = 12.2, 2.6 Hz, H-8), 3.09 (1H, m, H-10), 2.80 (1H, ddd, *J* = 14.2, 9.1, 2.6 Hz, H-6a), 2.56 (1H, m, H-7), 2.39 (1H, dt, *J* = 13.0, 3.0 Hz, H-9b), 2.31 (3H, s, H-15), 2.23 (1H, ddd, *J* = 14.2, 12.5, 3.4 Hz, H-6b), 1.87 (1H, dt, *J* = 12.2, 3.8 Hz, H-9a), 1.16 (3H, d, *J* = 7.6 Hz, H-14)；¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 198.3 (C-4), 169.6 (C-12), 150.2 (C-2), 144.6 (C-1), 140.3 (C-11), 137.9 (C-5), 124.6 (C-3), 118.6 (C-13), 81.5 (C-8), 48.9 (C-7), 36.6 (C-9), 30.3 (C-10), 27.6 (C-15), 26.8 (C-6), 18.5 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[4]，故鉴定化合物 **3** 为苍耳亭。

化合物 **4**: 无色脂状物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.16 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-13b), 5.53 (1H, dd, $J = 8.9, 2.9$ Hz, H-5), 5.44 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-13a), 4.24 (1H, dt, $J = 12.6, 2.9$ Hz, H-8), 2.52 (1H, m, H-6a), 2.20 (1H, m, H-9b), 2.12 (3H, s, H-15), 2.04 (1H, m, H-6b), 1.77 (1H, m, H-9a), 1.15 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 208.4 (C-4), 170.2 (C-12), 147.1 (C-1), 138.9 (C-11), 122.2 (C-5), 118.5 (C-13), 82.0 (C-8), 48.1 (C-7), 42.8 (C-3), 37.0 (C-9), 34.5 (C-2), 33.8 (C-10), 30.2 (C-15), 25.8 (C-6), 18.6 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **4** 为苍耳皂素。

化合物 **5**: 针状透明结晶 (醋酸乙酯), mp 180.1~182.8 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.67 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-29a), 4.55 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-29b), 1.66 (3H, brs, H-30), 1.06 (6H, s, H-23, 26), 1.03 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, s, H-27), 0.87 (3H, s, H-25), 0.78 (3H, s, H-28); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 218.3 (C-3), 150.9 (C-20), 109.4 (C-29), 54.9 (C-5), 49.8 (C-9), 48.3 (C-18), 47.9 (C-19), 47.4 (C-4), 42.9 (C-14), 42.9 (C-17), 40.8 (C-8), 39.9 (C-22), 39.6 (C-1), 38.2 (C-13), 36.9 (C-10), 35.5 (C-16), 34.2 (C-2), 33.6 (C-7), 29.7 (C-21), 27.4 (C-15), 26.7 (C-23), 25.2 (C-12), 21.4 (C-11), 21.0 (C-24), 19.6 (C-6), 19.3 (C-30), 18.0 (C-28), 15.9 (C-25), 15.8 (C-26), 14.5 (C-27)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **5** 为羽扇豆酮。

化合物 **6**: 白色颗粒状结晶 (甲醇), mp 277~280 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **6** 为胡萝卜苷。

化合物 **7**: 无色结晶 (醋酸乙酯), $[\alpha]_D^{25} +59^\circ$ (c 0.10, CHCl_3)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.54 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3), 6.42 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2), 6.26 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-13a), 5.52 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-13b), 4.21 (1H, dd, $J = 11.4, 6.0$ Hz, H-5), 3.98 (1H, ddd, $J = 12.0, 10.2, 3.0$ Hz, H-8), 2.74 (1H, m, H-7), 2.34 (1H, m, H-10), 2.29 (1H, m, H-6 α), 2.25 (1H, m, H-6 β), 2.23 (1H, m, H-9 α), 1.54 (3H, s, H-15), 1.23 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-14), 1.03 (1H, m, H-9 β); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 169.6 (C-12), 138.0 (C-11), 135.3 (C-3), 124.6 (C-2), 121.2 (C-13), 95.2 (C-4), 81.6 (C-8), 79.4 (C-1), 77.5 (C-5), 38.8

(C-7), 36.5 (C-9), 35.0 (C-6), 30.8 (C-10), 20.1 (C-15), 14.3 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **7** 为 4 β ,5 β -epoxy-xanthatin-1 α ,4 α -endoperoxide。

化合物 **8**: 无色晶体 (醋酸乙酯), mp 112~114 °C; $[\alpha]_D^{18} +215.2^\circ$ (c 1.0, MeOH)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.90 (1H, brs, H-4), 5.87 (1H, dd, $J = 15.7, 5.4$ Hz, H-8), 5.79 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 4.41 (1H, dt, $J = 6.4, 5.4$ Hz, H-9), 2.44 (1H, d, $J = 17.1$ Hz, H-2b), 2.24 (1H, d, $J = 17.1$ Hz, H-2a), 1.89 (3H, d, $J = 1.1$ Hz, H-13), 1.30 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.08 (3H, s, H-11), 1.01 (3H, s, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 197.8 (C-3), 162.6 (C-5), 135.6 (C-8), 128.9 (C-7), 126.8 (C-4), 78.9 (C-6), 67.9 (C-9), 49.6 (C-2), 41.1 (C-1), 24.0 (C-12), 23.6 (C-11), 22.8 (C-10), 18.8 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **8** 为 (6*S*,9*R*)-vomifoliol。

化合物 **9**: 无色无定形体。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.83 (1H, $J = 15.6$ Hz, H-8), 6.46 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 5.96 (1H, s, H-3), 2.50 (1H, $J = 17.3$ Hz, H-2), 2.34 (1H, d, $J = 17.3$ Hz, H-4), 2.30 (3H, s, H-10), 1.88 (3H, d, $J = 1.4$ Hz, H-11), 1.11 (3H, s, H-12), 1.02 (3H, s, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 196.9 (C-9), 197.3 (C-3), 160.4 (C-5), 144.9 (C-7), 130.4 (C-8), 127.9 (C-4), 79.3 (C-6), 49.6 (C-2), 41.4 (C-1), 28.4 (C-10), 24.3 (C-12), 22.9 (C-13), 18.7 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为 dehydrovomifoliol。

化合物 **10**: 无色晶体 (甲醇), mp 165~168 °C; $[\alpha]_D^{25} -107.5^\circ$ (c 1.0, H_2O)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.44 (1H, m, H-3), 5.34 (1H, m, H-4), 5.00~4.81 (3H, m, 3 $\times$ -OH), 4.46 (1H, brs, -OH), 4.12 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.72 (1H, q, $J = 7.4$ Hz, H-1a), 3.64 (1H, brd, $J = 11.5$ Hz, H-6'), 3.42 (2H, m, H-1, 6'), 3.20~2.80 (4H, m, H-2'~5'), 2.28 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, H-2), 2.02 (2H, m, H-5), 0.92 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 133.4 (C-3), 125.5 (C-4), 103.2 (C-1'), 77.3 (C-5'), 77.2 (C-3'), 73.9 (C-2'), 70.5 (C-4'), 68.6 (C-1), 61.5 (C-6'), 27.9 (C-2), 20.6 (C-5), 14.6 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为顺-3-己烯醇- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色晶体 (醋酸乙酯)。 $^1\text{H-NMR}$ (600

MHz, CDCl₃) δ : 6.27 (1H, s, H-13a), 5.64 (1H, s, H-13b), 5.42 (1H, dd, J = 9.1, 3.5 Hz, H-5), 2.52 (2H, m, H-3), 2.51 (1H, m, H-10), 2.25 (4H, m, H-2, 6 α , 7), 2.18 (3H, s, H-15), 2.06 (1H, dd, J = 14.8, 9.3 Hz, H-6 β), 1.79 (2H, m, H-8, 9), 1.68 (1H, m, H-8), 1.62 (1H, m, H-9), 1.10 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-14); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 208.4 (C-4), 170.6 (C-12), 146.8 (C-2), 142.9 (C-11), 139.8 (C-1), 122.5 (C-5), 118.9 (C-13), 48.2 (C-7), 42.5 (C-3), 37.0 (C-10), 34.5 (C-8), 33.8 (C-2), 30.2 (C-6), 25.8 (C-15), 18.6 (C-14)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为 4-oxo-bedfordia acid。

化合物 **12**: 白色固体 (醋酸乙酯), mp 77.5~78.6 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.05 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-2), 6.26 (1H, dd, J = 9.6, 3.6 Hz, H-5), 6.18 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-3), 4.54 (1H, dt, J = 12.6, 3.0 Hz, H-8), 3.02 (1H, m, H-11), 2.72 (1H, m, H-10), 2.42 (1H, m, H-6), 2.32 (1H, m, H-6), 2.30 (3H, s, H-15), 2.20 (1H, m, H-7), 2.10 (1H, m, H-9), 1.69 (1H, m, H-9), 1.23 (3H, d, J = 7.8 Hz, H-13), 1.16 (3H, d, J = 7.8 Hz, H-14); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 198.8 (C-4), 179.0 (C-12), 146.5 (C-2), 143.4 (C-1), 136.5 (C-5), 125.8 (C-3), 79.9 (C-8), 40.3 (C-11), 38.2 (C-7), 36.4 (C-9), 31.2 (C-10), 27.5 (C-15), 22.8 (C-6), 21.6 (C-14), 12.3 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **12** 为 11 α ,13-dihydro-8-*epi*-xanbut。

化合物 **13**: 淡黄色针晶 (醋酸乙酯), mp 203~205 °C; 在紫外灯 (254 nm) 下呈亮蓝色荧光。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.60 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 6.27 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 6.92 (1H, s, H-5), 6.85 (1H, s, H-8), 6.27 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-3), 6.15 (1H, s, -OH), 3.95 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 161.4 (C-2), 152.0 (C-9), 149.6 (C-7), 143.9 (C-6), 143.3 (C-4), 113.4 (C-3), 111.4 (C-10), 107.4 (C-5), 103.1 (C-8), 56.4 (C-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **13** 为东莨菪内酯。

化合物 **14**: 白色针状结晶 (甲醇), mp 122.0~123.5 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.90 (2H, d, J = 2.4 Hz, H-2, 2'), 6.89 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-5, 5'), 6.82 (2H, dd, J = 8.0, 2.4 Hz, H-6, 6'), 5.58 (2H, s, Ar-OH), 4.74 (2H, d, J = 4.4 Hz, H-7, 7'), 4.24

(2H, m, H-9, 9'), 3.91 (6H, s, 2 $\times$ -OCH₃), 3.86 (2H, dd, J = 9.2, 3.2 Hz, H-9, 9'), 3.10 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 146.7 (C-3, 3'), 145.2 (C-4, 4'), 132.9 (C-1, 1'), 119.3 (C-6, 6'), 114.2 (C-5, 5'), 108.6 (C-2, 2'), 85.8 (C-7, 7'), 71.6 (C-9, 9'), 55.9 (3, 3'-OCH₃), 54.1 (C-8, 8')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **14** 为松脂素。

化合物 **15**: 无色针状结晶 (醋酸乙酯), mp 128~130 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.35 (1H, brd, J = 4.8 Hz, H-6), 3.54 (1H, tt, J = 9.6, 4.8 Hz, H-3), 1.01 (3H, s, H-18), 0.92 (3H, d, J = 6.7 Hz, H-21), 0.86 (3H, t, J = 8.0 Hz, H-26), 0.84 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-28), 0.81 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-29), 0.68 (3H, s, H-19)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **15** 为 β -谷甾醇。

化合物 **16**: 黄色粉末 (甲醇), mp 312~315 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.50 (1H, brs, 5-OH), 10.74 (1H, brs, 7-OH), 9.34 (3H, brs, 3, 3', 4'-OH), 7.66 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.1 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.0 (C-4), 163.1 (C-7), 160.8 (C-9), 156.1 (C-2), 147.6 (C-5), 146.1 (C-3'), 135.7 (C-3), 121.9 (C-1'), 119.9 (C-6'), 115.4 (C-5'), 115.0 (C-2'), 102.8 (C-10), 98.1 (C-6), 93.3 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **16** 为槲皮素。

化合物 **17**: 无色针状结晶 (醋酸乙酯), mp 122~124 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 8.03 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2, 6), 6.93 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3, 5), 3.88 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 167.2 (-CO-), 160.1 (C-4), 131.8 (C-2, 6), 127.9 (C-3, 5), 122.4 (C-1), 51.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **17** 为对羟基苯甲酸甲酯。

参考文献

- [1] 张文治, 韩巍, 李盈, 等. 蒙古苍耳化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(13): 1687-1689.
- [2] Cumanda J, Marinoni G, Bernardi M, et al. New sesquiterpenes from *Xanthium catharticum* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(2): 460-465.
- [3] Itokawa H, Morita H, Kobayashi T, et al. Novel sesquiterpenes from *Alpinia intermedia* Gagnep [J]. *Chem*

- Pharm Bull*, 1987, 35(7): 2860-2868.
- [4] 陈洁, 王瑞, 师彦平. 苍耳子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(13): 1717-1720.
- [5] 彭小冰, 高伟略, 胡冬群, 等. 尾叶那藤地上部分化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(11): 1795-1798.
- [6] 王金兰, 吕丹, 梁晓艳, 等. 白花中华苦苣菜化学成分研究 [J]. 中药材, 2011, 34(11): 1706-1708.
- [7] Mahmoud A A. Xanthanolides and xanthane epoxide derivatives from *Xanthium strumarium* [J]. *Planta Med*, 1998, 64(3): 724-727.
- [8] 王金兰, 华准, 赵宝影, 等. 圆叶牵牛化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 33(10): 1571-1574.
- [9] Karo T, Tsunakawa M, Sasaki N, *et al.* Growth and germination inhibitors in rice husks [J]. *Phytochemistry*, 1997, 16(1): 45-48.
- [10] 杨锡洪, 解万翠, 王维民, 等. 顺-3-己烯基- β -D-吡喃葡萄糖苷的合成、纯化与表征 [J]. 江苏大学学报, 2007, 28(5): 438-441.
- [11] Yoon J H, Lim H J, Lee H L, *et al.* Inhibition of lipopolysaccharide-induced inducible nitric oxide synthase and cyclooxygenase-2 expression by xanthanolides isolated from *Xanthium strumarium* [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2008, 18(6): 2179-2182.
- [12] 马良, 王欢, 王金兰, 等. 狼毒大戟地上部分化学成分研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报: 自然科学版, 2012, 28(6): 27-29.
- [13] Deyama T, Ikawa T, Nishibe S, *et al.* The constituent of *Eucommia ulmoides* Oliv. II. Isolation and structures of three new lignin glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(5): 1785-1789.
- [14] 任玉林, 杨俊山. 西藏雪莲花化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2000, 35(11): 736-738.