

## 野菊花的化学成分研究

刘磊磊, 肖卓炳

吉首大学 林产化工工程湖南省重点实验室, 湖南 张家界 427000

**摘要:** 目的 研究野菊 *Chrysanthemum indicum* 花蕾的化学成分。方法 采用薄层色谱、硅胶柱色谱、ODS 反相柱色谱及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等分离技术, 对野菊花的化学成分进行分离研究, 并运用 NMR 波谱技术鉴定化合物的结构。

**结果** 从野菊花的乙醇提取物中分离并鉴定了 14 个化合物, 分别为豆甾-4-烯-3-酮 (1)、棕榈酸金盏菊二醇 (2)、棕榈酸 16 $\beta$ ,22 $\alpha$ -二羟基假蒲公英甾醇 (3)、 $\alpha$ -香树脂醇 (4)、乌苏-12-烯-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -二羟基 (5)、12-烯-3 $\beta$ -羟基-乌苏-11-酮 (6)、山金车二醇 (7)、马尼拉二醇 (8)、12-烯-3 $\beta$ -羟基-齐墩果-11-酮 (9)、木犀草素 (10)、芹菜素 (11)、芹菜素-7,4'-二甲醚 (12)、茺花素 (13)、1-亚油酸甘油酸酯 (14)。**结论** 化合物 1~6、10~12 和 14 为首次从野菊花中分离得到。

**关键词:** 野菊花; 棕榈酸 16 $\beta$ ,22 $\alpha$ -二羟基假蒲公英甾醇;  $\alpha$ -香树脂醇; 木犀草素; 芹菜素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2018)22-5254-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.22.006

## Chemical constituents from flowers of *Chrysanthemum indicum*

LIU Lei-lei, XIAO Zhuo-bing

Key Laboratory of Hunan Forest Products and Chemical Industry Engineering, Jishou University, Zhangjiajie 427000, China

**Abstract:** **Objective** To study chemical constituents from the flowers of *Chrysanthemum indicum*. **Methods** The chemical constituents of *C. indicum* were isolated and purified by various chromatographic techniques, including thin-layer chromatography, silica gel, ODS reversed-phase silica gel, and Sephadex LH-20 for column chromatography, and their structures were identified by NMR spectral analysis. **Results** Fourteen compounds were isolated and identified as stigmata-4-ene-3-one (1), calenduladiol-3 $\beta$ -O-palmitate (2), 16 $\beta$ ,22 $\alpha$ -dihydroxypseudotaraxasterol-3 $\beta$ -O-palmitate (3),  $\alpha$ -amyrin (4), urs-12-ene-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -diol (5), 3 $\beta$ -hydroxyurs-12-ene-11-one (6), arnidliol (7), maniladiol (8), 3 $\beta$ -hydroxyolean-12-ene-11-one (9), luteolin (10), apigenin (11), apigenin-7,4'-dimethyl ether (12), genkwanin (13), and 1-linoleic acid glycerate (14). **Conclusion** Compounds 1~6, 10~12, and 14 are isolated from the flowers of *C. indicum* for the first time.

**Key words:** *Chrysanthemum indicum* L.; 16 $\beta$ ,22 $\alpha$ -dihydroxypseudotaraxasterol-3 $\beta$ -O-palmitate;  $\alpha$ -amyrin; luteolin; apigenin

野菊花是菊科植物野菊 *Chrysanthemum indicum* L. 的干燥头状花序, 秋冬两季花初开时采摘, 广泛分布于我国的东北、华北、西北、华东和西南等地, 性寒, 味苦、辛, 归肝心二经, 收录于《中国药典》2015 年版一部, 功效为清热解毒, 能治疗疔疮痈肿、目赤肿痛及头痛眩晕等<sup>[1]</sup>。药理研究显示野菊花具有抗病原微生物、抗肿瘤、抗氧化、抗炎和降压作用, 对缓解心血管疾病和辅助抗血小板凝聚有一定作用<sup>[2-5]</sup>, 临床上采用中成药野菊花栓、野菊花颗粒及野菊花注射液等, 用于治疗前列腺炎、慢性盆腔炎及上呼吸道感染等疾病。化学成

分研究表明野菊花富含萜类、烯炔类和黄酮类化学成分<sup>[6-8]</sup>。为进一步研究野菊花的药效物质基础, 课题组从野菊花的乙醇提取物中分离得到了 14 个化合物, 分别鉴定为豆甾-4-烯-3-酮 (stigmata-4-ene-3-one, 1)、棕榈酸金盏菊二醇 (calenduladiol-3 $\beta$ -O-palmitate, 2)、棕榈酸 16 $\beta$ ,22 $\alpha$ -二羟基假蒲公英甾醇 (16 $\beta$ ,22 $\alpha$ -dihydroxy-pseudotaraxasterol-3 $\beta$ -O-palmitate, 3)、 $\alpha$ -香树脂醇 ( $\alpha$ -amyrin, 4)、乌苏-12-烯-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -二羟基 (urs-12-ene-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -diol, 5)、12-烯-3 $\beta$ -羟基-乌苏-11-酮 (3 $\beta$ -hydroxyurs-12-ene-11-one, 6)、山金车二醇 (arnidliol, 7)、马尼拉二醇

收稿日期: 2018-05-15

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (21864012); 湖南省自然科学基金资助项目 (14JJ6037); 张家界市科技局项目 (2016FJ2168); 林产化工工程湖南省重点实验室开放基金 (JDZ201601)

**作者简介:** 刘磊磊 (1984—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为天然有机化学。Tel: (0744)8231386 E-mail: liull126@126.com

(maniladiol, **8**)、12-烯-3 $\beta$ -羟基-齐墩果-11-酮(3 $\beta$ -hydroxyolean-12-ene-11-one, **9**)、木犀草素(luteolin, **10**)、芹菜素(apigenin, **11**)、芹菜素-7,4'-二甲醚(apigenin-7,4'-dimethyl ether, **12**)、茺花素(genkwanin, **13**)、1-亚油酸甘油酸酯(1-linoleic acid glycerate, **14**)。化合物**1**~**6**、**10**~**12**和**14**为首次从野菊花中分离得到。

### 1 仪器与材料

Bruker AVANCEIII400 MHz 型核磁共振波谱仪(美国 Bruker 公司); AA120S50 ODS-A 反相硅胶(日本 YMC 公司); GF<sub>254</sub> 薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂); 石油醚(60~90 °C)、氯仿、醋酸乙酯、丙酮和甲醇均重新蒸馏后使用。

野菊花于 2009 年 11 月购买自甘肃省兰州市黄药药材市场。样品由戚欢阳副研究员鉴定为野菊花 *Chrysanthemum indicum* L. 的干燥头状花序, 植物标本(ZY2009C001)储存于甘肃省天然药物实验室。

### 2 提取与分离

野菊花 9 kg, 经粉碎后, 50 °C 条件下, 以 1:20 的料液比用 95% 工业乙醇提取 3 次, 每次 3 h, 减压浓缩, 干燥得总浸膏。然后将浸膏溶于 2 500 mL 水中, 依次用石油醚(60~90 °C)、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 每步骤分别萃取 3 次, 浓缩干燥后得 3 种浸膏。将石油醚萃取浸膏(300 g)用废溶剂溶解, 后加硅胶拌样晾干, 最后用 2 500 g 硅胶湿法装柱进行分离, 以石油醚-丙酮(60:1、30:1、15:1、10:1、7:1、5:1、3:1、1:1)梯度洗脱, 等份法接样, 减压浓缩后, 经薄层色谱检验合并, 得到 8 个极性部位(A~H), 其中 C 部位用石油醚-醋酸乙酯(15:1)和石油醚-氯仿(10:1)反复洗脱得化合物**1**(3 mg)、**4**(7 mg)和**7**(7 mg)。D 部位以石油醚-醋酸乙酯(15:1)为洗脱剂进行柱色谱分离后得到 D1 和 D2, 其中 D1 部位先用石油醚-氯仿(7:1)为洗脱剂进行柱色谱分离, 得粗样品, 然后以甲醇-水(70:30)为洗脱剂进行反相硅胶柱色谱分离, 得到化合物**2**(25 mg); D2 部位用石油醚-醋酸乙酯(15:1)反复洗脱得到混合物**6**和**9**(35 mg), 部位 E~G 先用氯仿-甲醇(2:1)在葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 上洗脱除去色素, 分别得到部位 E1、F1 和 G1, 然后部位 E1 用石油醚-氯仿-醋酸乙酯(10:2:1)、石油醚-醋酸乙酯(10:1)及反相硅胶(甲醇-水 70:30、60:40)反复洗脱得到混合物**5**和**8**(40 mg)以及和大量化合物

**10** 的粗样品, 然后以氯仿-甲醇混合溶剂进行重结晶, 得到化合物**10**(43 mg); 部位 F1 用氯仿-醋酸乙酯(25:1、15:1 和 10:1)、石油醚-醋酸乙酯(10:1)以及反相硅胶(甲醇-水 70:30、60:40)反复洗脱得到化合物**12**(2 mg)、**13**(6 mg)和**14**(8 mg), 部位 G1 先依次用洗脱剂石油醚-丙酮(8:1)和氯仿-丙酮(10:1)进行 2 次柱色谱分离, 得粗样品, 然后采用反相硅胶柱色谱, 以甲醇-水(70:30、60:40)为洗脱剂进行纯化, 得到化合物**3**(45 mg)和**11**(5 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物**1**: 无色无定形粉末, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.73 (1H, s, H-3), 1.19 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 0.94 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 0.72 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 0.87 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, 26-CH<sub>3</sub>), 0.82 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, 27-CH<sub>3</sub>), 0.84 (3H, t,  $J$  = 6.8 Hz, 29-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 35.6 (C-1), 33.9 (C-2), 199.7 (C-3), 123.7 (C-4), 171.7 (C-5), 33.0 (C-6), 32.0 (C-7), 35.7 (C-8), 53.8 (C-9), 38.6 (C-10), 21.0 (C-11), 39.6 (C-12), 42.4 (C-13), 55.9 (C-14), 24.2 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 12.0 (C-18), 17.4 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.0 (C-26), 19.8 (C-27), 23.1 (C-28), 11.9 (C-29)。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物**1**为豆甾-4-烯-3-酮。

化合物**2**: 白色无定形粉末, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.70 (1H, d,  $J$  = 1.6 Hz, H-29a), 4.59 (1H, s, H-29b), 4.46 (1H, dd,  $J$  = 10.4, 5.6 Hz, H-3), 3.61 (1H, dd,  $J$  = 11.2, 4.8 Hz, H-16), 1.68 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>), 1.03 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 1.00 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 0.88 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 0.86 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 0.84 (3H, s, 23-CH<sub>3</sub>), 0.77 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>); 脂肪酸部分  $\delta$ : 2.28 (2H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-2'), 1.25 (26H, m, H-3'~15'), 0.88 (3H, t,  $J$  = 7.6 Hz, 16'-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.4 (C-1), 23.7 (C-2), 80.5 (C-3), 37.7 (C-4), 55.4 (C-5), 18.1 (C-6), 34.2 (C-7), 40.9 (C-8), 49.9 (C-9), 37.0 (C-10), 20.8 (C-11), 24.7 (C-12), 37.2 (C-13), 44.0 (C-14), 37.8 (C-15), 77.3 (C-16), 48.5 (C-17), 47.6 (C-18), 47.7 (C-19), 149.9 (C-20), 29.9 (C-21), 36.8 (C-22), 27.9 (C-23), 15.9 (C-24), 16.5 (C-25), 16.1 (C-26, 27), 11.6 (C-28), 109.8 (C-29), 19.3 (C-30), 脂肪酸部分  $\delta$ : 173.6

(C-1'), 34.1 (C-2'), 31.9 (C-3'), 29.9 (C-4', 5'), 29.6 (C-6', 7'), 29.5 (C-8', 9'), 29.4 (C-10', 11'), 29.3 (C-12'), 29.2 (C-13'), 29.1 (C-14'), 25.1 (C-15'), 14.1 (C-16')。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为棕榈酸金盏菊二醇。

化合物 **3**: 混合溶剂中为油状物, 在甲醇中加热为油状物, 冷却后变成固体。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.62 (1H, d,  $J$  = 6.4 Hz, H-21), 4.48 (1H, dd,  $J$  = 10.8, 5.2 Hz, H-3), 4.07 (1H, dd,  $J$  = 10.4, 2.8 Hz, H-16), 3.86 (1H, d,  $J$  = 6.4 Hz, H-22), 1.69 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>), 1.04 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, 29-CH<sub>3</sub>), 1.04 (6H, s, 26, 27-CH<sub>3</sub>), 0.86 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.83 (6H, s, 23, 25-CH<sub>3</sub>), 0.63 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>); 脂肪酸部分  $\delta$ : 2.29 (2H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-2'), 1.25 (26H, m, H-3'~15'), 0.86 (3H, t,  $J$  = 7.6 Hz, 16'-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.4 (C-1), 27.1 (C-2), 80.6 (C-3), 37.8 (C-4), 55.3 (C-5), 18.1 (C-6), 34.8 (C-7), 41.0 (C-8), 40.3 (C-9), 36.9 (C-10), 21.5 (C-11), 35.9 (C-12), 36.0 (C-13), 43.1 (C-14), 29.6 (C-15), 68.6 (C-16), 42.4 (C-17), 49.8 (C-18), 38.2 (C-19), 145.5 (C-20), 121.1 (C-21), 68.4 (C-22), 27.9 (C-23), 16.0 (C-24), 16.5 (C-26), 16.3 (C-25, 27), 12.4 (C-28), 22.6 (C-29), 21.7 (C-30); 脂肪酸部分  $\delta$ : 173.7 (C-1'), 34.1 (C-2'), 31.9 (C-3'), 29.6 (C-4', 5'), 29.5 (C-6', 7'), 29.4 (C-8', 9'), 29.3 (C-10', 11'), 29.2 (C-12', 13'), 29.1 (C-14'), 25.1 (C-15'), 14.1 (C-16')。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为棕榈酸 16 $\beta$ ,22 $\alpha$ -二羟基假蒲公英甾醇。

化合物 **4**: 白色无定形粉末,<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.15 (1H, t,  $J$  = 3.2 Hz, H-12), 3.23 (1H, dd,  $J$  = 10.8, 5.2 Hz, H-3), 1.07 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 1.02 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 1.00 (3H, s, 23-CH<sub>3</sub>), 0.97 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 0.95 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, 30-CH<sub>3</sub>), 0.91 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, 29-CH<sub>3</sub>), 0.87 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.81 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.7 (C-1, 4), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 55.1 (C-5), 18.3 (C-6), 32.9 (C-7), 40.0 (C-8), 47.7 (C-9), 36.9 (C-10), 23.3 (C-11), 124.4 (C-12), 139.5 (C-13), 42.0 (C-14), 28.7 (C-15), 26.6 (C-16), 33.7 (C-17), 59.0 (C-18), 39.6 (C-19), 39.6 (C-20), 31.2 (C-21), 41.5 (C-22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 15.7 (C-25), 16.8 (C-26), 23.2 (C-27), 28.1 (C-28), 17.5 (C-29), 21.4 (C-30)。以上 NMR 数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合

物 **4** 为  $\alpha$ -香树脂醇。

化合物 **5**: 白色无定形粉末,<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.19 (1H, t,  $J$  = 2.8 Hz, H-12), 4.20 (1H, dd,  $J$  = 11.6, 2.4 Hz, H-16), 3.22 (1H, dd,  $J$  = 10.8, 4.4 Hz, H-3), 1.14 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 1.02 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 0.99 (3H, s, 23-CH<sub>3</sub>), 0.95 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, 30-CH<sub>3</sub>), 0.94 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 0.79 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.78 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, 29-CH<sub>3</sub>), 0.76 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.7 (C-1), 27.1 (C-2), 78.9 (C-3), 38.5 (C-4), 55.1 (C-5), 18.2 (C-6), 32.8 (C-7), 40.0 (C-8), 46.9 (C-9), 36.8 (C-10), 23.3 (C-11), 125.0 (C-12), 137.9 (C-13), 44.0 (C-14), 35.9 (C-15), 65.9 (C-16), 38.5 (C-17), 60.6 (C-18), 39.5 (C-19), 39.4 (C-20), 30.5 (C-21), 35.1 (C-22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 15.6 (C-25), 16.8 (C-26), 24.5 (C-27), 21.9 (C-28), 17.6 (C-29), 21.3 (C-30)。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为乌苏-12-烯-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -二羟基。

化合物 **6**: 白色无定形粉末,<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.54 (1H, s, H-12), 3.21 (1H, dd,  $J$  = 10.8, 5.6 Hz, H-3), 1.30 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 1.17 (6H, s, 23, 26-CH<sub>3</sub>), 1.00 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 0.90 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, 30-CH<sub>3</sub>), 0.80 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, 29-CH<sub>3</sub>), 0.81 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.82 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 39.1 (C-1), 27.3 (C-2), 78.8 (C-3), 36.9 (C-4), 54.9 (C-5), 17.5 (C-6), 32.9 (C-7), 43.6 (C-8), 61.5 (C-9), 37.1 (C-10), 199.8 (C-11), 130.4 (C-12), 164.8 (C-13), 45.1 (C-14), 27.2 (C-15), 26.5 (C-16), 33.9 (C-17), 59.0 (C-18), 39.3 (C-19), 39.2 (C-20), 30.9 (C-21), 40.9 (C-22), 28.8 (C-23), 15.6 (C-24), 16.5 (C-25), 18.7 (C-26), 20.5 (C-27), 28.1 (C-28), 18.5 (C-29), 21.1 (C-30)。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 12-烯-3 $\beta$ -羟基-乌苏-11-酮。

化合物 **7**: 白色胶状物,<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.64 (1H, d,  $J$  = 1.6 Hz, H-30a), 4.62 (1H, d,  $J$  = 1.6 Hz, H-30b), 3.39 (1H, m, H-16), 3.19 (1H, m, H-3), 1.02 (6H, s, 26, 27-CH<sub>3</sub>), 0.99 (3H, s, 23-CH<sub>3</sub>), 0.96 (3H, d,  $J$  = 7.2 Hz, 29-CH<sub>3</sub>), 0.87 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.83 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 0.76 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.7 (C-1), 27.3 (C-2), 78.9 (C-3), 38.7 (C-4), 55.3 (C-5), 18.2 (C-6), 36.0 (C-7), 40.9 (C-8), 50.0 (C-9), 37.0 (C-10),

21.3 (C-11), 25.8 (C-12), 38.9 (C-13), 42.2 (C-14), 35.2 (C-15), 77.3 (C-16), 39.9 (C-17), 47.6 (C-18), 38.8 (C-19), 153.6 (C-20), 25.0 (C-21), 34.0 (C-22), 27.9 (C-23), 15.3 (C-24), 16.2 (C-25), 15.8 (C-26), 16.3 (C-27), 12.8 (C-28), 25.2 (C-29), 107.3 (C-30)。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为山金车二醇。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.25 (1H, t, *J* = 2.8 Hz, H-12), 4.20 (1H, dd, *J* = 11.6, 2.4 Hz, H-16), 3.22 (1H, dd, *J* = 10.8, 4.4 Hz, H-3), 1.22 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 1.00 (6H, s, 23, 28-CH<sub>3</sub>), 0.94 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>), 0.91 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 0.89 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>), 0.79 (6H, s, 24, 26-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 38.5 (C-1), 27.1 (C-2), 78.9 (C-3), 38.7 (C-4), 55.1 (C-5), 18.3 (C-6), 32.6 (C-7), 39.8 (C-8), 46.8 (C-9), 37.3 (C-10), 23.4 (C-11), 122.2 (C-12), 143.4 (C-13), 43.7 (C-14), 35.5 (C-15), 65.8 (C-16), 36.8 (C-17), 49.0 (C-18), 46.5 (C-19), 30.8 (C-20), 34.1 (C-21), 30.5 (C-22), 28.0 (C-23), 15.5 (C-24), 15.5 (C-25), 16.8 (C-26), 27.1 (C-27), 21.4 (C-28), 33.2 (C-29), 23.4 (C-30)。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为马尼拉二醇。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.59 (1H, s, H-12), 3.21 (1H, dd, *J* = 10.8, 5.6 Hz, H-3), 1.30 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 1.14 (6H, s, 23, 28-CH<sub>3</sub>), 1.01 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>), 0.95 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 25-CH<sub>3</sub>), 0.86 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 29-CH<sub>3</sub>), 0.81 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.79 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 39.2 (C-1), 27.2 (C-2), 78.8 (C-3), 37.1 (C-4), 54.9 (C-5), 17.5 (C-6), 32.9 (C-7), 43.6 (C-8), 61.8 (C-9), 36.9 (C-10), 200.2 (C-11), 128.1 (C-12), 170.6 (C-13), 45.1 (C-14), 26.5 (C-15), 26.4 (C-16), 32.3 (C-17), 47.6 (C-18), 45.1 (C-19), 31.0 (C-20), 34.4 (C-21), 36.5 (C-22), 28.1 (C-23), 16.4 (C-24), 15.6 (C-25), 17.4 (C-26), 23.4 (C-27), 28.7 (C-28), 33.1 (C-29), 23.5 (C-30)。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 12-烯-3β-羟基-齐墩果-11-酮。

化合物 **10**: 黄色无定形粉末, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.97 (1H, s, OH), 7.40 (2H, d, *J* = 2.8 Hz, H-2', 6'), 6.89 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.65 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6);

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>) δ: 163.9 (C-2), 102.9 (C-3), 181.6 (C-4), 157.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.1 (C-7), 93.8 (C-8), 161.5 (C-9), 103.7 (C-10), 121.6 (C-1'), 113.4 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.7 (C-4'), 116.0 (C-5'), 119.0 (C-6')。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为木犀草素。

化合物 **11**: 黄色无定形粉末, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.93 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.03 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.62 (1H, s, H-3), 6.54 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-6), 6.26 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>) δ: 165.9 (C-2), 104.8 (C-3), 183.7 (C-4), 159.6 (C-5), 95.5 (C-6), 165.7 (C-7), 100.4 (C-8), 163.9 (C-9), 105.9 (C-10), 124.0 (C-1'), 129.9 (C-2', 6'), 117.5 (C-3', 5'), 162.6 (C-4')。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为芹菜素。

化合物 **12**: 黄色无定形粉末, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.96 (1H, s, OH), 8.05 (2H, dd, *J* = 6.8, 2.0 Hz, H-2', 6'), 7.13 (2H, dd, *J* = 6.8, 2.0 Hz, H-3', 5'), 6.72 (1H, s, H-3), 6.70 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-6), 6.33 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-8), 3.93 (3H, s, CH<sub>3</sub>O), 3.92 (3H, s, CH<sub>3</sub>O)。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为芹菜素-7,4'-二甲醚。

化合物 **13**: 黄色无定形粉末, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.92 (1H, s, OH), 8.02 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.10 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.85 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-6), 6.20 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-8), 3.85 (3H, s, CH<sub>3</sub>O); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 163.2 (C-2), 103.5 (C-3), 181.7 (C-4), 157.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.2 (C-7), 93.9 (C-8), 161.4 (C-9), 103.7 (C-10), 122.8 (C-1'), 128.2 (C-2', 6'), 114.5 (C-3', 5'), 162.2 (C-4'), 55.5 (CH<sub>3</sub>O)。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为茺花素。

化合物 **14**: 白色固体, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.36 (4H, m, H-9', 10', 12', 13'), 3.50~4.30 (5H, m, H-1~3), 2.35 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-2'), 2.05 (2H, q, *J* = 7.2 Hz, H-11'), 1.63 (4H, t, *J* = 6.8 Hz, H-8', 14'), 1.29 (2H, m, H-17'), 0.87 (3H, m, 18'-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 65.2 (C-1), 70.3 (C-2), 63.3 (C-3), 亚油酸部分 δ: 173.3 (C-1'), 34.1 (C-2'), 29.7 (C-3'), 29.6 (C-4'), 29.5 (C-5'), 29.4

(C-6'), 29.3 (C-7'), 24.9 (C-8'), 130.2 (C-9'), 128.1 (C-10'), 31.9 (C-11'), 130.0 (C-12'), 127.9 (C-13'), 29.2 (C-14'), 29.1 (C-15', 16'), 22.7 (C-17'), 14.1 (C-18')。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为 1-亚油酸甘油酸酯。

#### 参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 吴钉红, 杨立伟, 苏薇薇. 野菊花化学成分及药理研究进展 [J]. 中药材, 2004, 27(2): 142-144.
- [3] Matsuda Y, Morikawa T, Toguchida I, *et al.* Medicinal flowers II inhibitors of nitric oxide production and absolute stereostructures of five new germacrane-type sesquiterpenes, kikkanol D, D monoacetate, E, F, and F monoacetate from the flowers of *Chrysanthemum indicum* L [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(5): 651-656.
- [4] 蔡华芳. 野菊花的化学成分及药用研究进展 [J]. 中国医疗前沿, 2007, 2(18): 118-120.
- [5] 于琨, 张小龙, 赵婷, 等. 太行菊提取物对乙型肝炎病毒的抑制作用 [J]. 药物评价研究, 2016, 39(1): 61-65.
- [6] Liu L L, Ha T K Q, Ha W, *et al.* Sesquiterpenoids with various carbocyclic skeletons from the flowers of *Chrysanthemum indicum* [J]. *J Nat Prod*, 2017, 80(2): 298-307.
- [7] 吴雪松, 许浚, 张铁军, 等. 野菊的化学成分及质量评价研究进展 [J]. 中草药, 2015, 46(2): 443-452.
- [8] Liu L L, Wang R, Shi Y P. Chrysindins A-D, polyacetylenes from the flowers of *Chrysanthemum indicum* [J]. *Planta Med*, 2011, 77(16): 1806-1810.
- [9] Notarov G, Ciw P I, Sica D. New steroidal hydroxy ketones and closely related diols from the marine sponge *Clzonia copzosa* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(11): 1588-1594.
- [10] Kundakovic T, Fokialaks N, Magiatis P, *et al.* Triterpenic derivatives of *Achillea alexandri-regis* BORN. & RUDESKI [J]. *Chem Pharm Bull*, 2004, 52(12): 1462-1465.
- [11] 胡立宏, 陈仲良. 杭白菊的化学成分研究: 两个新三萜酯的结构测定 [J]. 植物学报, 1997, 39(1): 85-90.
- [12] Mahato S B, Kundu A P. <sup>13</sup>C NMR spectra of pentacyclic triterpenoids-A compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [13] Tamai M, Watanabe N, Someya M, *et al.* New hepatoprotective triterpenes from *Canarium album* [J]. *Planta Med*, 1989, 55(1): 44-47.
- [14] Bandaranayake W M. Terpenoids of *Canarium zeylanicum* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(2): 255-257.
- [15] Torres P, Grande C, Anaya J, *et al.* Secondary metabolites from *Senecio minutus* and *Senecio boissieri*: A new jacaranone derivative [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71(1): 91-93.
- [16] 冯子明, 杨桢楠, 姜建双, 等. 野菊花的化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(24): 3302-3305.
- [17] 黄正, 霍会霞, 任易, 等. 大花益母草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(9): 1724-1729.
- [18] 范多青, 罗士德, 王慧英, 等. 草威灵化学成分的研究 [J]. 中草药, 1997, 28(2): 67-69.