

兔儿伞化学成分研究 (II)

王富强, 孙立秋, 王金兰*, 赵 明, 李 军, 时志春, 张树军

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 研究兔儿伞 *Syneilesis aconitifolia* 的化学成分。方法 采用溶剂萃取、硅胶柱色谱、高效液相色谱等方法进行分离纯化, 通过理化性质及波谱数据分析鉴定结构。结果 从兔儿伞甲醇浸提液醋酸乙酯萃取物中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 3 β -(2-甲基-2-丁烯酰氧基)-艾里莫芬-6-烯-8-酮-12,15 β -二酸 (1)、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (2)、三十烷醇 (3)、8 β -甲氧基艾里莫芬-3,7(11)-二烯-8 α ,12 (6 α ,15)-二内酯 (4)、3,4-二羟基苯甲酸 (5)、8-oxo-eremophil-6,9-dien-12-oic acid (6)、8 β H-eremophil-3,7(11)-dien-12,8 α (14,6 α)-diolide (7)、8 α H-6 α ,10 β -dihydroxyeremophilenolide (8)、松脂素 (9)、6 β ,8 β ,10 β -trihydroxyeremophil-7(11)-en-12,8-olide (10)、10 α ,15-dihydroxy-oplopan-4-one (11)、6 α ,15 α -epoxy-1 β ,4 β -dihydroxyeudesmane (12)、caryolane-1,9 β -diol (13)、(-)-clove-2,9-diol (14)、顺-3-己烯基- β -D-吡喃葡萄糖苷 (15)、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (16)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (17)、(-)-oplopan-4-one-10- α -*O*- β -D-glucoside (18)。结论 化合物 1 是未见报道的新化合物, 命名为兔儿伞酸; 化合物 4~16、18 为首次从兔儿伞中分离得到。

关键词: 兔儿伞; 艾里莫芬烷; 倍半萜; 兔儿伞酸; 3,4-二羟基苯甲酸; 松脂素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2020)11-2878-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.11.004

Chemical constituents from *Syneilesis aconitifolia* (II)

WANG Fu-qiang, SUN Li-qiu, WANG Jin-lan, ZHAO Ming, LI Jun, SHI Zhi-chun, ZHANG Shu-jun

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

Abstract: Objective To study the chemical constituents from *Syneilesis aconitifolia*. **Methods** The chemical constituents were isolated by silica gel column chromatography and HPLC, and its structure were identified by their spectral data and physicochemical properties analysis. **Results** Eighteen compounds were isolated from methanol extract ethyl acetate extracts of *S. aconitifolia* with the structures identified as 3 β -angeloyoxy-eremophil-6-en-8-oxo-12,15 β -di acid (1), quercetin-3-*O*- α -L-rhamnoside (2), triacontanol (3), 8 β -methoxyeremophil-3,7(11)-diene-8 α ,12 (6 α ,15)-dilactone (4), 3,4-dihydroxybenzoic acid (5), 8-oxo-eremophil-6,9-dien-12-oic acid (6), 8 β H-eremophil-3,7(11)-dien-12,8 α (14,6 α)-diolide (7), 8 α H-6 α ,10 β -dihydroxyeremophilenolide (8), pinorensin (9), 6 β ,8 β ,10 β -trihydroxyeremophil-7(11)-en-12,8-olide (10), 10 α ,15-dihydroxy-oplopan-4-one (11), 6 α ,15 α -epoxy-1 β ,4 β -dihydroxyeudesmane (12), caryolane-1,9 β -diol (13), (-)-clove-2,9-diol (14), *cis*-3-hexenyl- β -D-glucopyranoside (15), kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnoside (16), quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside (17) and (-)-oplopan-4-one-10- α -*O*- β -D-glucoside (18). **Conclusion** Compound 1 is a new compound, named as syneilesis acid. Compounds 4—16 and 18 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Syneilesis aconitifolia* (Bunge) Maxim; eremophilane; sesquiterpenes; syneilesis acid; 3,4-dihydroxybenzoic acid; pinorensin

兔儿伞 *Syneilesis aconitifolia* (Bunge) Maxim 为菊科兔儿伞属多年生草本植物, 又称一把伞、南天扇, 全草均可入药, 性辛、微涩, 有小毒, 具有解毒杀虫、抗炎镇痛、抗肿瘤、体外抗氧化、活血止痛等功效^[1], 用于治疗无名肿瘤、跌打损伤、腹泻痢疾、虫蛇咬伤等, 是常用中药材, 且具有观赏价值, 还可食用, 我国东北、华北、华中地区及陕西、

贵州等地均有分布, 是一种具有开发前景的野生植物。为开发兔儿伞资源利用, 本实验在前期研究^[2-4]的基础上, 从兔儿伞甲醇浸提液醋酸乙酯萃取物中分离得到 18 个化合物, 通过理化性质及波谱数据分析鉴定其结构分别为 3 β -(2-甲基-2-丁烯酰氧基)-艾里莫芬-6-烯-8-酮-12,15 β -二酸 (3 β -angeloyoxy-eremophil-6-en-8-oxo-12,15 β -diacid, 1)、槲皮素-3-

收稿日期: 2019-12-24

基金项目: 黑龙江省属高等学校基本科研业务费项目 (YSTSXX201808)

作者简介: 王富强 (1993—), 男, 陕西宝鸡人, 硕士研究生在读, 主要从事天然产物方面的研究。Tel: 18814723978@163.com

*通信作者 王金兰 (1964—), 女, 副教授, 研究方向为天然产物化学。E-mail: jinlwang@163.com

O- α -*L*-鼠李糖苷(querctin-3-*O*- α -*L*-rhamnoside, **2**)、三十烷醇(tridecanol, **3**)、8 β -甲氧基艾里莫芬-3,7(11)-二烯-8 α ,12(6 α ,15)-二内酯[8 β -methoxy-eremophil-3,7(11)-diene-8 α ,12(6 α ,15)-diolide, **4**]、3,4-二羟基苯甲酸(3,4-dihydroxybenzoic acid, **5**)、8-oxo-eremophil-6,9-dien-12-oic acid (**6**)、8 β H-eremophil-3,7(11)-dien-12,8 α (14,6 α)-diolide (**7**)、8 α H-6 α ,10 β -dihydroxyeremophilanolide (**8**)、松脂素(pinoresinol, **9**)、6 β ,8 β ,10 β -trihydroxyeremophil-7(11)-en-12,8-olide (**10**)、10 α ,15-dihydroxy-oplopan-4-one (**11**)、6 α ,15 α -epoxy-1 β ,4 β -dihydroxy-eudesmane (**12**)、caryolane-1,9 β -diol (**13**)、(-)-clovane-2,9-diol (**14**)、顺-3-己烯基- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(*cis*-3-hexenyl- β -*D*-glucopyranoside, **15**)、山柰酚-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷(kaempferol-3-*O*- α -*L*-rhamnoside, **16**)、槲皮素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(querctin-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **17**)、(-)-oplopan-4-one-10- α -*O*- β -*D*-glucoside (**18**)。其中,化合物**1**是未见报道的新化合物,命名为兔儿伞酸;化合物**4**~**16**、**18**为首次从兔儿伞中分离得到。

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); AUTOPOL V 型旋光仪(美国鲁道夫公司); Xevo QTOF 质谱仪(美国 Waters 公司); TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); Bruker AV-600 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); Magna FTIR-750 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); SHIMADZU 高效液相色谱仪(日本岛津公司): LC-20AR 泵, RID-20A 视差折光检测器, SunfireTM Prep C₁₈ OBDTM (100 mm $\times$ 19 mm, 5 μ m) 不锈钢柱; Agela Technologies 中压制备液相(中国博纳杰艾尔公司), 紫外检测器, C₁₈ (120 g, 40~60 μ m) 色谱柱; 柱色谱用硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品; 薄层色谱(TLC)硅胶板为烟台化工厂产品。

兔儿伞植物于2013年6月7日采自黑龙江省大庆市林甸县, 经齐齐哈尔大学沙伟教授鉴定为菊科兔儿伞属植物兔儿伞 *Syneilesis aconitifolia* (Bunge) Maxim, 标本(Sab-20130607)收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

兔儿伞全草4.1 kg, 晾干, 切碎, 每次用甲醇18 L 浸泡3 d 后滤过, 重复提取5次, 合并浸提液

减压浓缩至小体积, 用水混悬依次用正己烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取3次, 合并相同溶剂萃取液减压蒸馏至恒定质量, 分别得正己烷萃取物112.0 g、醋酸乙酯萃取物108.5 g 和正丁醇萃取物64.0 g。

取兔儿伞醋酸乙酯萃取物25.6 g, 经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(5:5, 10.1 L)、醋酸乙酯(6.0 L)、醋酸乙酯-甲醇(8:2, 4.0 L)、甲醇(3.0 L)洗脱, 经TLC检测合并相近流分, 减压浓缩至恒定质量, 得化合物**2**(4.7 g)和其他6个组分(F1~F6)。

F1(2.6 g)经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(8:2, 2.9 L)、正己烷-醋酸乙酯(5:5, 1.0 L)、醋酸乙酯(0.7 L)洗脱, 合并相同流分得3个组分(F1-1~F1-3)。F1-2(177.6 mg)用甲醇重结晶得到化合物**3**(4.9 mg)。

F2(5.0 g)经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(7:3, 3.8 L)、正己烷-醋酸乙酯(5:5, 1.7 L)、正己烷-醋酸乙酯(2:8, 0.7 L)、醋酸乙酯(1.0 L)、醋酸乙酯-甲醇(8:2, 0.5 L)洗脱, 合并相同流分得4个组分(F2-1~F2-4)。F2-2(1.5 g)经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(8:2, 2.3 L)、正己烷-醋酸乙酯(5:5, 0.6 L)、醋酸乙酯(0.5 L)洗脱, 合并相同流分得4个组分(F2-2-1~F2-2-4)。F2-2-2(390.4 mg)在流动相为甲醇-水(7:3, 体积流量4 mL/min)条件下进行反相HPLC分离, 得到化合物**4**(6.6 mg, t_R =8.8 min)。

F3(5.6 g)经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(6:4, 1.5 L)、正己烷-醋酸乙酯(4:6, 1.8 L)、正己烷-醋酸乙酯(2:8, 1.0 L)、醋酸乙酯(0.8 L)、醋酸乙酯-甲醇(5:5, 1.0 L)、甲醇(1.0 L)洗脱, 合并相同流分得5个组分(F3-1~F3-5)。F3-2(977.1 mg)经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(6:4, 0.8 L)、正己烷-醋酸乙酯(4:6, 0.3 L)、醋酸乙酯(0.3 L)、醋酸乙酯-甲醇(8:2, 0.2 L)洗脱, 合并相同流分得4个组分(F3-2-1~F3-2-4)。F3-2-1(506.5 mg)在流动相为甲醇-水(8:2, 体积流量4 mL/min)条件下进行反相HPLC分离, 分离得到6个组分(F3-2-1-1~F3-2-1-6); F3-2-1-1(62.4 mg)在流动相为甲醇-水(3:7, 体积流量4 mL/min)条件下进行反相HPLC分离, 得到化合物**5**(15.2 mg, t_R =9.7 min); F3-2-1-2(112.4 mg)在流动相为甲醇-水(6:4, 体积流量4 mL/min)条件下进行反相HPLC分离,

得到化合物 **1** (69.5 mg, $t_R=20.5$ min)。F3-2-1-3 (98.0 mg) 在流动相为甲醇-水 (5.5:4.5, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 得到化合物 **6** (8.9 mg, $t_R=37.8$ min)。F3-2-2 (314.0 mg) 在流动相为甲醇 (体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 分离得到 5 个组分 (F3-2-2-1~F3-2-2-5)。F3-2-2-1 (52.9 mg) 在流动相为甲醇-水 (7:3, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 得到化合物 **7** (3.2 mg, $t_R=6.6$ min)。F3-2-2-3 (41.0 mg) 在流动相为甲醇-水 (7:3, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 得到化合物 **8** (4.0 mg, $t_R=12.1$ min)。F3-3 (1.4 g) 经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 (6:4, 1.5 L)、正己烷-醋酸乙酯 (4:6, 1.8 L)、正己烷-醋酸乙酯 (2:8, 1.0 L)、醋酸乙酯 (0.8 L)、醋酸乙酯-甲醇 (5:5, 1.0 L)、甲醇 (1.0 L) 洗脱, 合并相同流分得 4 个组分 (F3-3-1~F3-3-4)。F3-3-2 (432.3 mg) 在流动相为甲醇-水 (4.5:5.5, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 得到化合物 **9** (3.1 mg, $t_R=23.5$ min); F3-3-3 (405.4 mg) 在流动相为甲醇-水 (6:4, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 得到化合物 **10** (39.1 mg, $t_R=16.5$ min)。F3-4 (1.1 g) 用中压制备液相在检测波长 210 nm, 甲醇-水 (40:60→90:10 梯度洗脱, 体积流量 10 mL/min) 条件下分离得到 5 个组分 (F3-4-1~F3-4-5)。F3-4-2 (161.9 mg) 在流动相为甲醇-水 (5.5:4.5, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 分离得到 5 个组分 (F3-4-2-1~F3-4-2-5)。F3-4-2-2 (3.7 mg) 在流动相为甲醇-乙腈-水 (2.0:1.5:6.5, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 得到化合物 **11** (2.3 mg, $t_R=37.8$ min)。F3-4-2-3 (20.0 mg) 在流动相为甲醇-乙腈-水 (1.7:1.3:7.0, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 得到化合物 **12** (1.6 mg, $t_R=57.6$ min)。F3-4-4 (340.5 mg) 在流动相为甲醇-水 (7.5:2.5, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 分离得到 4 个组分 (F3-4-4-1~F3-4-4-4)。F3-4-4-2 (18.0 mg) 在流动相为甲醇-水 (7:3, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 得到化合物 **13** (5.8 mg, $t_R=25.7$ min)。F3-4-4-3 (13.2 mg) 在流动相为甲醇-水 (7.5:2.5, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 得到化合物 **14** (7.9 mg, $t_R=23.4$ min)。

F4 (3.6 g) 经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 (1:9, 2.2 L)、醋酸乙酯-甲醇 (9:1, 1.0 L)、醋酸乙酯-甲醇 (6:4, 1.0 L)、甲醇 (1.2 L) 洗脱, 合并相同流分得 4 个组分 (F4-1~F4-4)。从 F4-2 (1.3 g) 中取出 495.7 mg, 在流动相为甲醇-乙腈-水 (2.5:1.5:6.0, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 分离得到 5 个组分 (F4-2-1~F4-2-5)。F4-2-2 (11.8 mg) 在流动相为甲醇-乙腈-水 (1.5:1.5:7.0, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 得到化合物 **15** (3.7 mg, $t_R=9.2$ min)。F4-2-4 (5.4 mg) 在流动相为甲醇-乙腈-水 (2.5:1.5:6.0, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 得到化合物 **16** (2.7 mg, $t_R=13.0$ min)。F4-3 (437.3 mg) 在流动相为甲醇-乙腈-水 (4:2:4, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 分离得到 4 个组分 (F4-3-1~F4-3-4)。F4-3-1 (191.9 mg) 在流动相为甲醇-乙腈-水 (1.2:1.3:7.5, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 得到化合物 **17** (51.0 mg, $t_R=17.3$ min)。F4-3-3 (38.9 mg) 在流动相为甲醇-乙腈-水 (1.7:1.3:7.0, 体积流量 4 mL/min) 条件下进行反相 HPLC 分离, 得到化合物 **18** (18.7 mg, $t_R=52.1$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色脂状; $[\alpha]_D^{25} +85.7^\circ$ (c 0.035, MeOH); 经 UPLC-Q/TOF-MS 分析, 相对分子质量为 401.156 9 $[M+Na]^+$ (计算值 401.157 6), 推测该物质分子式为 $C_{20}H_{26}O_7$ 。红外光谱在 $1\,674\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收显示可能存在 α,β -不饱和酮, $3\,300\sim 2\,500\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰及 $1\,710\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收显示存在羧基, $1\,737\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收显示可能存在 α,β -不饱和羧酸酯。紫外光谱在 217, 237 nm 处有吸收峰, 显示可能含有 2 个共轭体系。 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (表 1) 中, 在 δ 6.53 (1H, s) 和 δ 5.02 (1H, m) 各给出 1 个可能与不饱和碳或连氧碳上的单峰质子信号; δ 6.10 (1H, q, $J=7.1\text{ Hz}$) 和 δ 1.96 (3H, d, $J=7.1\text{ Hz}$) 的 2 组质子信号, 表明存在 1 个与双键相连的甲基; 在 δ 1.85 (3H, s) 还给出 1 个与双键相连的单峰甲基, 在 δ 1.39 (3H, s) 给出 1 个单峰甲基, 在 δ 1.35 (3H, d, $J=7.2\text{ Hz}$) 给出 1 个双峰甲基。 $^{13}\text{C-NMR}$ (表 1) 给出 20 个碳, 其中 δ 196.9 处可能为 1 个与双键共轭的酮羰基, δ 179.2 和 176.5 处可能为 2 个羧基, δ 167.0 处为 1 个酯羰基。此外, 在 δ 151.1, 139.1, 137.6,

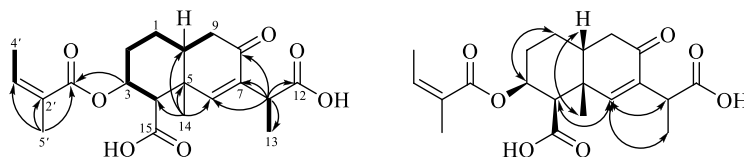
表 1 化合物 1 的氢、碳核磁共振波谱数据 (600/150 MHz, CDCl₃)Table 1 NMR data of compound 1 (600/150 MHz, CDCl₃)

碳位	δ_c	δ_H	HMBC	NOESY
1	26.1 (t)	1.76 (1H, m), 1.59 (1H, m)	C-2, 3, 5, 9, 10	H-10
2	25.2 (t)	2.16 (1H, m), 1.81 (1H, m)	C-3, 4, 10	H-1, 3
3	70.5 (d)	5.02 (1H, m)	C-1', C-1, 4, 5, 15	H-1, 2, 4
4	53.7 (d)	3.13 (1H, d, $J = 4.8$ Hz)	C-2, 3, 5, 6, 10, 14, 15	H-3, 6
5	39.6 (s)			
6	151.1 (d)	6.53 (1H, s)	C-4, 5, 7, 8, 10	H-4, 11, 13
7	137.6 (s)			
8	196.9 (s)			
9	39.7 (t)	2.74 (1H, d, $J = 16.6$ Hz) 2.35 (1H, d, $J = 16.4$ Hz)	C-1, 5, 7, 8, 10	H-10
10	36.1 (d)	2.56 (1H, m)	C-2, 4, 5, 6, 8, 14	H-1, 9, 14
11	38.6 (d)	3.59 (1H, q, $J = 6.9$ Hz)	C-6, 7, 8, 12, 13	H-6
12	179.2 (s)			
13	15.7 (q)	1.35 (3H, d, $J = 7.2$ Hz)	C-7, 11, 12	H-13
14	24.9 (q)	1.39 (3H, s)	C-4, 5, 6, 10	H-10
15	176.5 (s)			
1'	167.0 (s)			
2'	127.4 (s)			
3'	139.1 (d)	6.10 (1H, q, $J = 7.1$ Hz)	C-1', 4', 5'	H-4'
4'	15.7 (q)	1.96 (3H, d, $J = 7.1$ Hz)	C-2', 3'	H-3'
5'	20.4 (q)	1.85 (3H, s)	C-1', 2', 3'	

127.4 处还给出 4 个不饱和碳, 预示可能存在 2 个双键, 在 δ 70.5 处给出 1 个连氧碳。依据该结果初步推测可能为 1 个倍半萜与 2-甲基-2-丁烯酸的结合体。由 HMBC 谱可知, H-14 (δ 1.39) 与 C-4 (δ 53.7), C-5 (δ 39.6), C-6 (δ 151.1), C-10 (δ 36.1) 相关, H-10 (δ 2.56) 与 C-4 (δ 53.7), C-5 (δ 39.6), C-6 (δ 151.1), C-8 (δ 196.9) 相关, H-4 (δ 3.13) 与 C-2 (δ 25.2), C-3 (δ 70.5), C-5 (δ 39.6), C-6 (δ 151.1), C-10 (δ 36.1), C-14 (δ 24.9), C-15 (δ 176.5) 相关, H-11 (δ 3.59) 与 C-6 (δ 151.1), C-7 (δ 137.6), C-8 (δ 196.9), C-12 (δ 179.2), C-13 (δ 15.7) 相关, H-13 (δ 1.35) 与 C-7 (δ 137.6), C-11 (δ 38.6), C-12 (δ 179.2) 相关, 初步推得

3-*O*-艾里莫芬-6-烯-8-酮-12,15-二酸的骨架结构。又由于 H-4' (δ 1.96) 与 C-2' (δ 127.4), 3' (δ 139.1) 相关, H-5' (δ 1.85) 与 C-1' (δ 167.0), 2' (δ 127.4), 3' (δ 139.1) 相关, 表明存在 2-甲基-2-丁烯酰基, 且由于 H-3 (δ 5.02) 与 C-1' (δ 167.0) 相关, 表明 2-甲基-2-丁烯酰基与 3-氧相连。由此推得化合物 1 的平面结构为 3-(2-甲基-2-丁烯酰氧基)-艾里莫芬-6-烯-8-酮-12,15-二酸 (图 1)。

在 NOESY (图 1) 中, H-4' (δ 1.96) 与 H-5' (δ 1.85) 不相关, 表明 3' 甲基与 2' 甲基为反式关系。H-4 (δ 3.13) 与 H-6 (δ 6.53) 相关, H-10 (δ 2.56) 与 H-14 (δ 1.39) 相关, H-6 (δ 6.53) 与 H-11 (δ 3.59),

图 1 化合物 1 主要的 HMBC (H→C)、NOESY (H↔H) 和 ¹H-¹H COSY (—) 相关Fig. 1 Key HMBC (H→C), NOESY (H↔H) and ¹H-¹H COSY (—) correlations of compound 1

H-13 (δ 1.35) 相关, H-3 (δ 5.02) 除与 H-1 (δ 1.59), H-4 (δ 3.13) 相关外, 与其他质子都不相关, 参阅文献中艾里莫芬烷型倍半萜酸 2-acetyl-8a-methyl-2-(2-methyl-but-2-enoyloxy)-6-oxo-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-naphthalene-1-carboxylic acid^[5-6] 的结构可知, A、B 环为顺式稠合, 3 位连氧取代基为 β 构型, 因此确定化合物 1 的相对构型见图 1。鉴定为 3 β -(2-甲基-2-丁烯酰氧基)-艾里莫芬-6-烯-8-酮-12,15 β -二酸。绝对构型可通过单晶衍射实验等证明, 尚待进一步完善。

化合物 2: 黄色粉末, mp 187~189 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.21 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 7.30 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 7.25 (1H, dd, *J* = 1.8, 8.4 Hz, H-6'), 5.25 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-1'), 3.51 (1H, m, H-2'), 3.21 (1H, m, H-3'), 3.17 (1H, m, H-4'), 3.98 (1H, brs, H-5'), 0.82 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6'), 12.66 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.9 (C-2), 134.7 (C-3), 178.2 (C-4), 161.8 (C-5), 99.1 (C-6), 164.7 (C-7), 94.1 (C-8), 170.8 (C-9), 104.6 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.9 (C-2'), 145.7 (C-3'), 148.9 (C-4'), 116.1 (C-5'), 121.2 (C-6'), 102.3 (C-1'), 70.8 (C-2'), 71.1 (C-3'), 71.6 (C-4'), 70.5 (C-5'), 18.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 2 为槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 3: 白色粒状结晶 (醋酸乙酯), mp 81~82 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.88 (3H, t, *J* = 6.4 Hz, H-1), 1.57 (2H, m, H-2), 1.31 (54H, m, H-3~29), 3.64 (2H, t, *J* = 6.4 Hz, H-30)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 3 为三十烷醇。

化合物 4: 无色晶体 (甲醇), mp 203~205 °C; $[\alpha]_D^{25} +51^\circ$ (*c* 0.90, CHCl₃); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 1.66~1.70 (1H, m, H-1), 2.14~2.21 (1H, m, H-1), 2.29~2.33 (1H, m, H-2), 2.34~2.39 (1H, m, H-2), 6.86 (1H, t, *J* = 3.5 Hz, H-3), 5.05 (1H, q, *J* = 1.9 Hz, H-6), 1.30 (1H, t, *J* = 13.3 Hz, H-9), 2.24 (1H, dd, *J* = 13.5, 4.9 Hz, H-9), 1.98~2.04 (1H, m, H-10), 2.02 (3H, d, *J* = 2.0 Hz, H-13), 1.42 (3H, s, H-14), 3.23 (3H, s, 8-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 21.5 (C-1), 21.7 (C-2), 137.0 (C-3), 129.7 (C-4), 44.0 (C-5), 82.1 (C-6), 152.2 (C-7), 105.3 (C-8), 35.3 (C-9), 32.9 (C-10), 128.7 (C-11), 170.5 (C-12), 9.2

(C-13), 26.8 (C-14), 168.5 (C-15), 50.9 (8-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 4 为 8 β -methoxyeremophil-3,7(11)-diene-8 α ,12(6 α ,15)-diolide。

化合物 5: 白色结晶 (甲醇), mp 210~212 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.34 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 6.78 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 7.29 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 122.2 (C-1), 117.0 (C-2), 145.3 (C-3), 150.5 (C-4), 115.6 (C-5), 122.4 (C-6), 167.8 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 5 为 3,4-二羟基苯甲酸。

化合物 6: 无色蜡状物; $[\alpha]_D^{25} -11.6^\circ$ (*c* 2.9, CHCl₃); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.42 (1H, m, H-1), 2.01 (1H, m, H-1), 2.40 (1H, m, H-2), 1.59 (1H, m, H-2), 1.51 (2H, m, H-3), 1.41 (1H, m, H-4), 7.02 (1H, s, H-6), 6.19 (1H, s, H-9), 3.77 (1H, q, *J* = 7.1 Hz, H-11), 1.41 (3H, d, *J* = 7.1 Hz, H-13), 1.16 (3H, s, H-14), 1.08 (3H, d, *J* = 6.1 Hz, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 32.9 (C-1), 28.1 (C-2), 30.1 (C-3), 39.4 (C-4), 44.6 (C-5), 153.7 (C-6), 135.3 (C-7), 187.2 (C-8), 123.5 (C-9), 171.2 (C-10), 41.9 (C-11), 175.7 (C-12), 15.4 (C-13), 17.1 (C-14), 16.4 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 6 为 8-oxo-eremophila-6,9-dien-12-oic acid。

化合物 7: 无色粉末, mp 230~231 °C; $[\alpha]_D^{25} +28.0^\circ$ (*c* 0.20, CHCl₃); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 1.72 (1H, m, H-1), 2.05 (1H, m, H-1), 2.21 (1H, m, H-2), 2.38 (1H, m, H-2), 6.86 (1H, t, *J* = 3.6 Hz, H-3), 5.14 (1H, brs, H-6), 4.69 (1H, dd, *J* = 12.0, 3.6 Hz, H-8), 1.08 (1H, m, H-9), 2.21 (1H, m, H-9), 2.12 (1H, m, H-10), 2.00 (3H, t, *J* = 1.8 Hz, H-13), 1.42 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 21.8 (C-1), 22.0 (C-2), 136.9 (C-3), 129.6 (C-4), 44.0 (C-5), 81.8 (C-6), 155.9 (C-7), 77.3 (C-8), 33.0 (C-9), 33.6 (C-10), 125.5 (C-11), 173.4 (C-12), 9.4 (C-13), 168.3 (C-14), 27.0 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 7 为 8 β H-eremophil-3,7(11)-dien-12,8 α (14,6 α)-diolide。

化合物 8: 白色粉末, mp 79~83 °C; $[\alpha]_D^{25} +107^\circ$ (*c* 0.06, MeOH); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 1.42 (1H, m, H-1), 1.77 (1H, m, H-1), 1.34 (1H, m, H-2), 1.63 (1H, m, H-2), 1.34 (1H, m, H-3), 1.42 (1H, m, H-3), 1.34 (1H, m, H-4), 4.69 (1H, s, H-6), 5.34 (1H,

ddd, $J = 10.8, 6.9, 1.6$ Hz, H-8), 2.28 (1H, dd, $J = 13.2, 6.9$ Hz, H-9), 2.02 (1H, dd, $J = 13.2, 11.1$ Hz, H-9), 1.88 (3H, d, $J = 1.7$ Hz, H-13), 1.22 (3H, s, H-14), 0.84 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 36.0 (C-1), 22.2 (C-2), 29.6 (C-3), 33.4 (C-4), 46.4 (C-5), 71.3 (C-6), 160.6 (C-7), 76.1 (C-8), 41.4 (C-9), 76.1 (C-10), 122.1 (C-11), 174.6 (C-12), 8.7 (C-13), 10.6 (C-14), 16.1 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 8 α H-6 α ,10 β -dihydroxyeremophilanolide。

化合物 **9**: 无色脂状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +79.5^\circ$ (c 0.12, EtOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.10 (2H, m, H-1, 5), 4.74 (2H, d, $J = 4.2$ Hz, H-2, 6), 3.88 (2H, dd, $J = 3.6, 9.6$ Hz, H-4, 8), 4.25 (2H, dd, $J = 6.6, 9.0$ Hz, H-4, 8), 3.91 (6H, s, $-\text{OCH}_3$), 6.89 (4H, m, H-2', 5', 2'', 5''), 6.82 (2H, dd, $J = 1.8, 7.8$ Hz, H-6', 6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 54.2 (C-1, 5), 85.9 (C-2, 6), 71.7 (C-4, 8), 56.0 (C- OCH_3), 133.0 (C-1', 1''), 108.6 (C-2', 2''), 147.1 (C-3', 3''), 145.3 (C-4', 4''), 119.0 (C-5', 5''), 114.3 (C-6', 6'')。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为松脂素。

化合物 **10**: 浅黄色脂状; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +135.2^\circ$ (c 0.90, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.77 (1H, m, H-1), 1.41 (1H, m, H-1), 1.61 (1H, m, H-2), 1.32 (1H, m, H-2), 1.38 (1H, m, H-3), 1.32 (1H, m, H-3), 1.18 (1H, m, H-4), 4.71 (1H, s, H-6), 2.43 (1H, d, $J = 14.7$ Hz, H-9), 1.88 (3H, s, H-13), 1.22 (3H, s, H-14), 0.81 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 35.6 (C-1), 22.0 (C-2), 29.7 (C-3), 33.6 (C-4), 47.1 (C-5), 71.4 (C-6), 126.1 (C-7), 103.6 (C-8), 43.9 (C-9), 76.2 (C-10), 155.1 (C-11), 171.3 (C-12), 8.7 (C-13), 10.7 (C-14), 16.2 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为 6 β ,8 β ,10 β -trihydroxyeremophil-7(11)-en-12,8-olide。

化合物 **11**: 无色脂状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +33.3^\circ$ (c 0.012, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.50 (1H, m, H-1), 1.50 (1H, m, H-2), 1.86 (1H, m, H-2), 1.96 (1H, m, H-3), 1.60 (1H, m, H-3), 2.60 (1H, m, H-5), 1.92 (1H, m, H-6), 1.10 (1H, m, H-7), 1.60 (1H, m, H-8), 1.10 (1H, m, H-8), 1.80 (1H, m, H-9), 1.41 (1H, m, H-9), 1.29 (1H, m, H-11), 0.89 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-12), 0.65 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-13), 1.22 (3H, s, H-14), 4.33 (1H, d, $J = 19.2$ Hz, H-15), 4.28 (1H, d,

$J = 19.2$ Hz, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 57.0 (C-1), 25.4 (C-2), 29.5 (C-3), 212.4 (C-4), 50.8 (C-5), 47.1 (C-6), 49.2 (C-7), 22.9 (C-8), 42.0 (C-9), 73.0 (C-10), 30.0 (C-11), 21.9 (C-12), 15.4 (C-13), 20.4 (C-14), 68.0 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为 10 α ,15-dihydroxy-oplopan-4-one。

化合物 **12**: 无色针状结晶 (乙醇), mp 126~128 $^\circ\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -28.0^\circ$ (c 0.15, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.40 (1H, dd, $J = 4.2, 10.8$ Hz, H-1), 1.98 (1H, m, H-2), 1.77 (1H, m, H-2), 1.80 (1H, m, H-3), 1.73 (1H, m, H-3), 1.05 (1H, m, H-5), 3.74 (1H, m, H-6), 1.28 (1H, m, H-7), 1.30 (1H, m, H-8), 1.62 (1H, m, H-8), 1.56 (1H, m, H-9), 1.98 (1H, m, H-9), 1.89 (1H, m, H-11), 0.99 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-12), 0.93 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-13), 1.05 (3H, s, H-14), 3.75 (1H, m, H-15), 3.65 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 80.5 (C-1), 28.0 (C-2), 39.8 (C-3), 76.6 (C-4), 57.6 (C-5), 75.6 (C-6), 51.2 (C-7), 22.3 (C-8), 39.1 (C-9), 33.3 (C-10), 29.6 (C-11), 18.6 (C-12), 20.7 (C-13), 12.8 (C-14), 80.4 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为 6 α ,15 α -epoxy-1 β ,4 β -dihydroxyeudesmane。

化合物 **13**: 淡黄色粉末, mp 137~139 $^\circ\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +2.0^\circ$ (c 0.20, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.22 (1H, m, H-2), 1.50 (1H, m, H-3), 1.51 (1H, m, H-3), 1.89 (1H, m, H-5), 1.54 (1H, m, H-6), 1.39 (1H, m, H-6), 1.41 (1H, m, H-7), 1.16 (1H, m, H-7), 3.44 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-9), 2.04 (1H, m, H-10), 1.77 (1H, m, H-10), 1.66 (1H, m, H-11), 1.63 (1H, m, H-11), 1.47 (1H, m, H-12), 1.43 (1H, m, H-12), 1.00 (3H, s, H-13), 1.02 (3H, s, H-14), 0.92 (3H, s, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 70.7 (C-1), 38.2 (C-2), 34.1 (C-3), 35.1 (C-4), 44.0 (C-5), 20.5 (C-6), 35.5 (C-7), 39.4 (C-8), 72.3 (C-9), 28.2 (C-10), 33.5 (C-11), 42.5 (C-12), 20.8 (C-13), 30.6 (C-14), 26.6 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **13** 为 caryolane-1,9 β -diol。

化合物 **14**: 无色粉末, mp 152~153 $^\circ\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -3.0^\circ$ (c 0.20, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.80 (1H, dd, $J = 6.0, 10.2$ Hz, H-2), 1.72 (1H, m, H-3), 1.51 (1H, m, H-3), 1.42 (1H, m, H-5), 1.45 (1H, m, H-6), 1.34 (1H, m, H-6), 1.41 (1H, m, H-7), 1.10

(1H, m, H-7), 3.33 (1H, brs, H-9), 2.00 (1H, m, H-10), 1.66 (1H, m, H-10), 1.70 (1H, m, H-11), 1.09 (1H, m, H-11), 1.57 (1H, m, H-12), 0.92 (1H, m, H-12), 0.86 (3H, s, H-13), 1.04 (3H, s, H-14), 0.96 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 44.2 (C-1), 80.9 (C-2), 47.6 (C-3), 37.2 (C-4), 50.5 (C-5), 20.7 (C-6), 33.2 (C-7), 34.7 (C-8), 75.2 (C-9), 26.0 (C-10), 26.4 (C-11), 35.6 (C-12), 25.4 (C-13), 31.5 (C-14), 28.3 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **14** 为 (-)-clovane-2,9-diol。

化合物 **15**: 无色脂状物; ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 3.74 (1H, m, H-1a), 3.44 (1H, m, H-1b, 6'), 2.28 (2H, m, H-2), 5.36 (1H, m, H-3), 5.43 (1H, m, H-4), 2.03 (2H, m, H-5), 0.93 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-6), 4.13 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 2.94 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, H-2'), 3.14~3.01 (5H, m, H-3', 4', 5'), 3.66 (1H, m, H-6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 69.3 (C-1), 27.7 (C-2), 124.1 (C-3), 134.1 (C-4), 20.7 (C-5), 14.3 (C-6), 102.8 (C-1'), 73.3 (C-2'), 76.3 (C-3'), 69.8 (C-4'), 75.6 (C-5'), 61.3 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **15** 为顺-3-己烯基- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **16**: 黄色粉末; ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.16 (1H, s, H-6), 6.36 (1H, s, H-8), 7.74 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 5.29 (1H, s, H-1'), 0.98 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 157.1 (C-2), 134.7 (C-3), 177.6 (C-4), 161.2 (C-5), 98.6 (C-6), 164.2 (C-7), 93.7 (C-8), 156.3 (C-9), 104.0 (C-10), 120.3 (C-1'), 130.4 (C-2'), 115.2 (C-3'), 160.1 (C-4'), 115.3 (C-5'), 130.5 (C-6'), 101.7 (C-1'), 70.5 (C-2'), 70.3 (C-3'), 71.1 (C-4'), 70.0 (C-5'), 17.6 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **16** 为山柰酚-3- O - α -L-鼠李糖苷。

化合物 **17**: 黄色粉末, mp 240~242 $^{\circ}\text{C}$; ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.19 (1H, brs, H-6), 6.39 (1H, brs, H-8), 7.57 (1H, brs, H-2'), 6.84 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-5'), 7.58 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-6'), 5.46 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''), 2.08~3.34 (5H, m, H-2''~5'', 6''b), 3.57 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6''a); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 156.6 (C-2), 133.8 (C-3), 177.9 (C-4), 161.7 (C-5), 99.2 (C-6), 165.0 (C-7), 94.0 (C-8), 156.8 (C-9), 104.3 (C-10), 121.6

(C-1'), 116.6 (C-2'), 145.3 (C-3'), 149.0 (C-4'), 115.8 (C-5'), 122.1 (C-6'), 101.4 (C-1''), 74.6 (C-2''), 77.0 (C-3''), 70.4 (C-4''), 78.0 (C-5''), 61.4 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **17** 为槲皮素-3- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **18**: 白色粉末; $[\alpha]_D^{25} -50.0^{\circ}$ (c 0.01, MeOH); ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.63 (1H, m, H-1), 1.07 (1H, m, H-2), 1.41 (1H, m, H-2), 1.63 (1H, m, H-3), 1.41 (1H, m, H-3), 1.91 (1H, m, H-5), 1.91 (1H, m, H-6), 1.91 (1H, m, H-7), 1.07 (1H, m, H-8), 1.41 (1H, m, H-8), 1.91 (1H, m, H-9), 1.53 (1H, m, H-9), 0.89 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-12), 0.68 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-13), 1.25 (3H, s, H-14), 2.20 (3H, s, H-15), 4.52 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.33 (1H, m, H-2'), 3.54 (1H, m, H-3'), 3.26 (1H, m, H-4'), 3.60 (1H, m, H-5'), 3.80 (1H, m, H-6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 54.0 (C-1), 25.6 (C-2), 28.6 (C-3), 211.3 (C-4), 55.3 (C-5), 46.6 (C-6), 49.2 (C-7), 22.7 (C-8), 38.6 (C-9), 81.1 (C-10), 29.7 (C-11), 22.0 (C-12), 15.6 (C-13), 18.3 (C-14), 29.5 (C-15), 96.3 (C-1'), 73.4 (C-2'), 75.4 (C-3'), 69.5 (C-4'), 76.5 (C-5'), 61.6 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **18** 为 (-)-oplopan-4-one-10- α - O - β -D-glucoside。

参考文献

- [1] 国家中药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 李 军, 王富强, 丁 娜, 等. 兔儿伞化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(16): 3742-3746.
- [3] 王富强, 丁 娜, 王金兰, 等. 兔儿伞中三萜类化学成分研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报: 自然科学版, 2019, 35(4): 55-57.
- [4] 丁 娜, 赵 明, 李 军, 等. 兔儿伞中甾体成分的研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报: 自然科学版, 2016, 32(4): 49-50.
- [5] Motoo T, Moeko K, Katsuyuki N, *et al.* Eeemopetasitenin A₃ and 8-oxoeremophil-6-en-12-oic acid from *Petasites japonicus* ssp. *giganteus* [J]. *Heterocycles*, 2005, 65(4): 887-891.
- [6] Li Y S, Wang Z T, Zhang M, *et al.* Two new norsesquiterpenes from *Ligularia lapathifolia* [J]. *Nat Prod Res*, 2004, 18(2): 99-104.
- [7] 马养民, 王 佩. 文冠果叶化学成分的研究 [J]. 中成药, 2010, 32(10): 1750-1753.
- [8] 吴 颖, 张前军, 陈 青, 等. 尖叶长柄山蚂蝗化学成分研究 [J]. 中成药, 2010, 32(3): 465-466.

- [9] Fei D Q, Li S G, Liu C M, *et al.* Eremophilane-type sesquiterpene derivatives from the roots of *Ligularia lapathifolia* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(2): 241-245.
- [10] 黄明菊, 曾光尧, 谭健兵, 等. 肿节风中黄酮苷类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(14): 1700-1702.
- [11] Zhang S M, Zhao G L, Li R, *et al.* Eremophilane sesquiterpenes from *Cacalia roborowskii* [J]. *Chin Chem Lett*, 1998, 9(1): 61-64.
- [12] Han Y F, Fei D Q, Gao K, *et al.* Two new eremophilenolides from *Ligularia tongolensis* [J]. *Chin Chem Lett*, 2005, 16(8): 1053-1055.
- [13] Yasmeen S, Riaz N, Bibi A, *et al.* Herticins A and B, sesquiterpenes from *Hertia intermedia* [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(2): 404-408.
- [14] 周立新, 丁 怡. 水蜡树化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(9): 541-543.
- [15] Hsieh S F, Hsieh T J, Du Y C, *et al.* Chemical constituents from *Farfugium japonicum* var. *formosanum* [J]. *Nat Prod Commun*, 2012, 4(7): 435-440.
- [16] Triana J, Lopez M, Perez F J, *et al.* Sesquiterpenoids from *Pulicaria canariensis* and their cytotoxic activities [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(4): 523-531.
- [17] 李 宁, 谭宁华, 周 俊. 大叶仙茅中一个新的木脂素苷 [J]. 云南植物研究, 2003, 25(6): 711-715.
- [18] 晏小霞, 梁正芬, 王茂媛, 等. 牛筋果果实化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(2): 223-225.
- [19] 朱华旭, 唐于平, 闵知大, 等. 夜香牛全草的生物活性化学成分研究 (II) [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(21): 2765-2767.
- [20] 徐伟强, 王 威, 刘小红, 等. 玉竹叶化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(21): 112-116.
- [21] 赵 明, 陈城城, 杨森桥, 等. 白桑叶化学成分研究 [J]. 中成药, 2012, 34(6): 1126-1131.
- [22] 李 蒙, 黄晓雷, 王 璐, 等. 龙脷叶化学成分研究 [J]. 中药材, 2019, 42(7): 1541-1545.
- [23] Yang M C, Lee K H, Kim K H, *et al.* Ligan and terpene constituents from the aerial parts of *Saussurea pulchella* [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(9): 1067-1074.