

东方荚果蕨的化学成分研究

邵 鹏^{1,2}, 张 雪^{1,2}, 李 畅^{1,2}, 宋 莹^{1,2}, 王乃利^{1,2}, 姚新生^{1,3*}

1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016

2. 教育部创新药物研究与设计重点实验室, 辽宁 沈阳 110016

3. 暨南大学 中药及天然药物研究所, 广东 广州 510630

摘 要:目的 研究东方荚果蕨 *Matteuccia orientalis* 干燥根茎 60%乙醇提取物的化学成分。方法 采用大孔树脂 Diaion HP-20 柱色谱、反相 ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、高效液相色谱等多种色谱学方法对东方荚果蕨干燥根茎 60%乙醇提取物中的化学成分进行分离, 利用光谱学方法鉴定化合物的结构。结果 从该植物中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 (±)-thunberginol C (1), (2*S*)-5, 7, 3', 5'-四羟基-二氢黄酮 (2), 柚皮素 (3), strobopinin (4), 杜鹃素 (5), leptorumol (6), 顺-3, 5-二羟基二苯乙烯 (7), dihydropinosylvin (8), 丹皮酚 (9), 3, 4-dihydroxy-benzalacetone (10), 咖啡酸甲酯 (11)。结论 化合物 1~11 均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 东方荚果蕨; 二氢异香豆素类; 二氢黄酮类; 二苯乙烯类; 酚酸类

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)08-1481-04

Chemical constituents from rhizome of *Matteuccia orientalis*

SHAO Peng^{1,2}, ZHANG Xue^{1,2}, LI Chang^{1,2}, SONG Ying^{1,2}, WANG Nai-li^{1,2}, YAO Xin-sheng^{1,3}

1. College of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

2. Key Laboratory of Structure-Based Drug Design & Discovery of Ministry of Education, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

3. Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from 60% ethanol extract of the rhizomes of *Matteuccia orientalis*. **Methods** Chromatographic methods were used for the isolation and purification. Structures were identified on the basis of spectroscopic analysis. **Results** Eleven compounds were isolated from *M. orientalis* and identified as (±)-thunberginol C (1), (2*S*)-5, 7, 3', 5'-tetrahydroxyflavanone (2), naringenin (3), strobopinin (4), farrerol (5), leptorumol (6), *cis*-3, 5-dihydroxystilbene (7), dihydropinosylvin (8), paeonol (9), 3, 4-dihydroxybenzalacetone (10), and caffeic acid methyl ester (11). **Conclusion** Compounds 1—11 are isolated from the plants of *Matteuccia* Todaro for the first time.

Key words: the rhizome of *Matteuccia orientalis* (Hook.) Trev.; dihydroisocoumarins; flavanones; stilbenes; phenolic acids

东方荚果蕨为球子蕨科荚果蕨属植物东方荚果蕨 *Matteuccia orientalis* (Hook.) Trev. 的干燥根茎。广泛分布于河南、陕西、江西、四川、浙江等南方各省^[1]。其根茎味苦, 性凉。有祛风除湿、止血的功能, 主要用于治疗风湿骨痛, 创伤出血^[2]。为探明东方荚果蕨的药效作用基础, 为其质量控制提供依据, 对东方荚果蕨的化学成分进行了系统研究。通过多种色谱学方法从该植物的干燥根茎中共

分离得到了 11 个化合物。利用现代光谱学方法鉴定其结构, 分别为 (±)-thunberginol C (1)、(2*S*)-5, 7, 3', 5'-四羟基-二氢黄酮 [(2*S*)-5, 7, 3', 5'-tetrahydroxyflavanone, 2]、柚皮素 (naringenin, 3)、strobopinin (4)、杜鹃素 (farrerol, 5)、leptorumol (6)、顺-3, 5-二羟基二苯乙烯 (*cis*-3, 5-dihydroxystilbene, 7)、dihydropinosylvin (8)、丹皮酚 (paeonol, 9)、3, 4-dihydroxy-benzalacetone (10)、咖啡酸甲

收稿日期: 2010-10-07

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 项目): 中国特有植物和微生物药用活性物质的基础研究 (2009CB522300)

作者简介: 邵 鹏 (1982—), 辽宁省瓦房店市人, 沈阳药科大学天然药物化学博士研究生, 从事天然药物的化学成分研究。

E-mail: shaopengln@163.com

*通讯作者 姚新生, 中国工程院院士 Tel/Fax: (024)23993994 E-mail: yaoxinsheng@vip.tom.com

酯 (caffeic acid methyl ester, **11**)。

1 仪器和材料

Bruker esquire 2000 质谱仪; Bruker AV—300 核磁共振波谱仪 (TMS 为内标); JASCO J 810—150S 圆二色谱仪; 制备用高效液相色谱仪 (泵: Shimadzu LC—6A, 检测器: SPD-20A, 色谱柱: C₁₈, 250 mm×20 mm, 10 μm, YMC-pack)。TLC 用硅胶 GF₂₅₄、硅胶 G 及柱色谱硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋化工有限公司生产。大孔树脂 Diaion HP-20 填料 (三菱化学株式会社), 反相 ODS 填料 (YMC), Sephadex LH-20 填料 (Amersham Biosciences), 色谱甲醇 (山东禹王实业有限公司), 分析纯化学试剂 (天津大茂化学试剂厂)。

东方茛菪蕨采集于江西庐山地区, 由九江县森林标本馆谭策铭研究员鉴定为 *Matteuccia orientalis* (Hook.) Trev., 标本保存于沈阳药科大学中药学院。

2 提取和分离

东方茛菪蕨干燥根茎 11 kg, 用 10 倍量 60% 乙醇加热回流 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩后得到总浸膏 1 324 g。将其溶解于适量水中, 采用大孔树脂 Diaion HP-20 柱色谱分离, 乙醇-水梯度洗脱。其中 95% 乙醇-水洗脱部分 (100 g) 采用硅胶柱开放柱色谱分离, 氯仿-丙酮梯度洗脱, 得到 9 个部分 (Fr. 1~Fr. 9)。Fr. 3 经过进一步硅胶开放柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱分离以及制备型 HPLC 分离纯化, 得到化合物 **4** (10 mg)、**6** (13 mg)、**9** (5 mg)。Fr. 5 经过 Sephadex LH-20 柱色谱、反复 ODS 柱色谱以及制备型 HPLC 分离纯化, 得到化合物 **5** (50 mg)、**10** (21 mg)。Fr. 6 经过 ODS 柱色谱以及制备型 HPLC 分离纯化, 得到化合物 **1** (23 mg)、**2** (17 mg)、**3** (18 mg)、**7** (6.3 mg)、**8** (11.6 mg)、**11** (8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色结晶 (MeOH), $[\alpha]_D^{20}$ 0.5 (*c* 0.5, MeOH), ESI-MS m/z : 295 $[M+Na]^+$, 结合氢谱和碳谱数据, 推测分子式为 C₁₅H₁₂O₅。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.55 (1H, d, *J* = 3.0, 12.0 Hz, H-3), 3.08 (1H, d, *J* = 3.0, 16.5 Hz, H-4a), 3.28 (1H, d, *J* = 12.0, 16.5 Hz, H-4b), 6.30 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-5), 6.22 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-7), 10.66 (1H, s, 6-OH), 11.10 (1H, s, 8-OH), 6.80 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', 6'), 7.31 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3', 5'), 9.61 (1H, s, 4'-OH); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 169.5

(C-1), 79.9 (C-3), 33.6 (C-4), 142.5 (C-4a), 106.9 (C-5), 164.5 (C-6), 101.0 (C-7), 163.4 (C-8), 100.3 (C-8a), 128.7 (C-1'), 128.2 (C-2'), 115.2 (C-3'), 157.6 (C-4'), 115.2 (C-5') 128.2 (C-6')。化合物 **1** 的比旋光度接近于 0, 而且 CD 谱中无明显的 Cotton 效应, 故推测该化合物为外消旋体。以上数据与文献报道一致^[3], 从而推断化合物 **1** 为 (±)-thunberginol C。

化合物 **2**: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 287 $[M-H]^-$, 结合氢谱和碳谱数据, 推测分子式为 C₁₅H₁₂O₆。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.38 (1H, dd, *J* = 3.0, 12.8 Hz, H-2), 2.68 (1H, dd, *J* = 3.0, 17.0 Hz, H-3a), 3.18 (1H, dd, *J* = 12.8, 17.0 Hz, H-3b), 5.89 (2H, s, H-6, 8), 12.83 (1H, s, 5-OH), 6.75 (2H, s, H-2', 6'), 9.04 (2H, s, 3', 5'-OH), 6.88 (1H, s, H-4'); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 80.5 (C-2), 44.1 (C-3), 197.7 (C-4), 164.8 (C-5), 97.0 (C-6), 168.3 (C-7), 96.2 (C-8), 163.6 (C-9), 101.9 (C-10), 131.8 (C-1'), 114.8 (C-2'), 146.8 (C-3'), 119.3 (C-4'), 146.4 (C-5'), 116.3 (C-6')。CD (MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -4.05 (287), +0.96 (329), 根据文献报道^[4], 推测 C-2 的绝对构型为 *S*。以上数据与文献报道一致^[5], 从而推断化合物 **2** 为 (2*S*)-5, 7, 3', 5'-四羟基-二氢黄酮。

化合物 **3**: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 271 $[M-H]^-$, 结合氢谱和碳谱数据, 推测分子式为 C₁₅H₁₂O₅。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.43 (1H, dd, *J* = 3.0, 12.8 Hz, H-2), 2.70 (1H, dd, *J* = 3.0, 17.1 Hz, H-3a), 3.25 (1H, dd, *J* = 12.8, 17.1 Hz, H-3b), 5.89 (2H, s, H-6, 8), 12.14 (1H, s, 5-OH), 10.84 (1H, s, 7-OH), 7.31 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 9.60 (1H, s, 4'-OH); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.4 (C-2), 42.0 (C-3), 196.3 (C-4), 163.5 (C-5), 95.8 (C-6), 166.7 (C-7), 95.0 (C-8), 162.9 (C-9), 101.7 (C-10), 128.8 (C-1'), 128.2 (C-2'), 115.1 (C-3'), 157.7 (C-4'), 115.1 (C-5'), 128.2 (C-6')。CD (MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -3.60 (287), +0.81 (330), 根据参考文献报道^[6], 推测 C-2 的绝对构型为 *S*。以上数据与文献报道一致^[7], 从而推断化合物 **3** 为柚皮素。

化合物 **4**: 棕色无定形粉末, ESI-MS m/z : 269 $[M-H]^-$, 结合氢谱和碳谱数据, 推测分子式为 C₁₆H₁₄O₄。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 7.38~7.52 (5H, m, H-2'~6') 为一单取代苯环上的氢信号, 5.45 (1H, dd, *J* = 2.4, 12.8 Hz, H-2), 2.79 (1H, dd, *J* =

2.4, 17.0 Hz, H-3a), 3.10 (1H, dd, $J = 12.8, 17.0$ Hz, H-3b) 为二氢黄酮 C-2 和 C-3 上的氢信号, 6.00 (1H, s, H-8) 为 A 环上的氢信号, 1.98 (3H, 6-CH₃) 为一甲基氢信号; ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 80.6 (C-2), 44.5 (C-3), 197.5 (C-4), 162.8 (C-5), 105.6 (C-6), 166.3 (C-7), 95.5 (C-8), 162.3 (C-9), 103.3 (C-10), 140.7 (C-1'), 127.5 (C-2'), 129.8 (C-3'), 129.7 (C-4'), 129.8 (C-5'), 127.5 (C-6')。HMBC 谱中, H-2 (5.45) 与 C-1' (140.7) 相关, 提示单取代苯环 (B 环) 连接在 C-2 位; 甲基氢信号 (δ 1.98) 分别与 C-5 (162.8) 和 C-7 (166.3) 相关, 提示甲基连接在 A 环的 6 位。CD (MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -5.57 (290), +1.17 (329), 根据参考文献报道^[4], 推测 C-2 的绝对构型为 *S*。综上所述推断化合物 4 为 strobopinin。

化合物 5: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 323 [M+Na]⁺, 结合氢谱和碳谱数据, 推测分子式为 C₁₇H₁₆O₅。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.40 (1H, dd, $J = 3.0, 12.4$ Hz, H-2), 2.75 (1H, dd, $J = 3.0, 17.1$ Hz, H-3a), 3.18 (1H, dd, $J = 12.4, 17.1$ Hz, H-3b), 12.38 (1H, s, 5-OH), 7.32 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 1.96 (3H, s, 8-CH₃), 1.94 (3H, s, 6-CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 77.9 (C-2), 42.0 (C-3), 196.8 (C-4), 158.4 (C-5), 102.5 (C-6), 162.4 (C-7), 101.7 (C-8), 157.4 (C-9), 103.2 (C-10), 129.2 (C-1'), 127.9 (C-2'), 115.2 (C-3'), 157.5 (C-4'), 115.2 (C-5'), 127.9 (C-6'), 8.2 (6-CH₃), 7.5 (8-CH₃)。CD (MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -8.03 (290), +1.47 (340), 根据文献报道^[6], 推测 C-2 的绝对构型为 *S*。以上数据与文献报道一致^[8], 从而推断化合物 5 为杜鹃素。

化合物 6: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 207 [M+H]⁺, 结合氢谱和碳谱数据, 推测分子式为 C₁₁H₁₀O₄。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 2.11 (3H, s, 6-CH₃), 2.17 (3H, s, 8-CH₃), 6.16 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-3), 7.74 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-2); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 157.3 (C-2), 110.0 (C-3), 181.6 (C-4), 153.0 (C-5), 107.1 (C-6), 160.0 (C-7), 101.9 (C-8), 156.1 (C-9), 104.8 (C-10), 7.9 (6-CH₃), 8.0 (8-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 从而推断化合物 6 为 leptorumol。

化合物 7: 棕色无定形粉末, ESI-MS m/z : 211 [M-H]⁻, 结合氢谱和碳谱数据, 推测分子式为 C₁₄H₁₂O₂。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 6.22 (1H, s,

H-4), 6.28 (2H, s, H-2, 6), 6.46 (1H, d, $J = 12.2$ Hz, H- α), 6.57 (1H, d, $J = 12.2$ Hz, H- α'), 7.18~7.27 (5H, m, H-2'~6'); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 140.8 (C-1), 108.4 (C-2), 159.6 (C-3), 108.4 (C-4), 159.6 (C-5), 108.4 (C-6), 138.8 (C-1'), 130.2 (C-2'), 129.3 (C-3'), 128.2 (C-4'), 129.3 (C-5'), 130.2 (C-6'), 131.2 (C- α), 131.7 (C- α')。以上数据与文献报道一致^[10], 从而推断化合物 7 为顺-3, 5-二羟基二苯乙烯。

化合物 8: 棕色无定形粉末, ESI-MS m/z : 213 [M-H]⁻, 结合氢谱和碳谱数据, 推测分子式为 C₁₄H₁₄O₂。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 2.71 (4H, m, H- α, α'), 6.19 (1H, br s, H-4), 6.25 (2H, br s, H-2, 6), 7.18~7.29 (5H, m, H-2'~6'); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 145.5 (C-1), 108.2 (C-2), 159.5 (C-3), 101.3 (C-4), 159.5 (C-5), 108.2 (C-6), 143.3 (C-1'), 129.6 (C-2'), 129.4 (C-3'), 127.0 (C-4'), 129.4 (C-5'), 129.6 (C-6'), 39.4 (C- α), 39.0 (C- α')。以上数据与文献报道一致^[11], 从而推断化合物 8 为 dihydropinosylvin。

化合物 9: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 189 [M+Na]⁺, 结合氢谱和碳谱数据, 推测分子式为 C₉H₁₀O₃。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 2.48 (3H, s, CH₃), 3.76 (3H, s, 4-OCH₃), 6.34 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-3), 6.37 (1H, dd, $J = 2.8, 8.8$ Hz, H-5), 7.55 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 12.67 (1H, s, 2-OH); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 114.1 (C-1), 165.2 (C-2), 101.1 (C-3), 166.4 (C-4), 107.8 (C-5), 132.5 (C-6), 202.7 (C=O), 55.8 (4-OCH₃), 26.3 (CH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 从而推断化合物 9 为丹皮酚。

化合物 10: 棕色无定形粉末, ESI-MS m/z : 177 [M-H]⁻, 结合氢谱和碳谱数据, 推测分子式为 C₁₀H₁₀O₃。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 2.28 (3H, s, CH₃), 6.48 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 6.79 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 7.01 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 7.08 (1H, s, H-2), 7.45 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 9.26 (1H, s, 3-OH), 9.71 (1H, s, 4-OH); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 125.8 (C-1), 115.9 (C-2), 145.7 (C-3), 148.5 (C-4), 114.8 (C-5), 121.6 (C-6), 144.1 (C-7), 123.9 (C-8), 197.8 (C=O), 27.1 (CH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 从而推断化合物 10 为 3, 4-dihydroxy-benzalacetone。

化合物 11: 棕色无定形粉末, ESI-MS m/z : 193 [M-H]⁻, 结合氢谱和碳谱数据, 推测分子式为 C₁₀H₁₀O₄。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.69

(3H, s, OCH₃), 6.27 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 6.77 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 7.00 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 7.07 (1H, br s, H-2), 7.49 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 9.15 (1H, s, 3-OH), 9.60 (1H, s, 4-OH); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 125.4 (C-1), 114.7 (C-2), 145.5 (C-3), 148.4 (C-4), 115.7 (C-5), 121.3 (C-6), 145.1 (C-7), 113.7 (C-8), 167.0 (C=O), 51.1 (OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 从而推断化合物 **11** 为咖啡酸甲酯。

致谢: 江西省九江县森林标本馆谭策铭研究员负责采集并鉴定药材; 沈阳药科大学分析测试中心李文、沙沂测试了所有核磁图谱; 深圳市创新中药及天然药物研究重点实验室李玲测试了所有质谱。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [2] 新华本草纲要编委会. 新华本草纲要 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1990.
- [3] Yoshikawa M, Uchida E, Chatani N, *et al.* Thunberginols C, D and E, new antiallergic and antimicrobial dihydroisocoumarins, and thunberginol G 3'-*O*-glucoside and (–)-hydrangenol 4'-*O*-glucoside, new dihydroisocoumarins glycosides, from *Hydrangeae Dulcis Folium* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(12): 3352-3354.
- [4] Gaffield W. Circular dichroism, optical rotatory dispersion and absolute configuration of flavanones, 3-hydroxyflavanones and their glycosides: Determination of aglycone chirality in flavanone glycosides [J]. *Tetrahedron*, 1970, 26(17): 4093-4108.
- [5] Fazilatun N, Zhari I, Nornisah, *et al.* Free radical-scavenging activity of organic extracts and of pure flavonoids of *Blumea balsamifera* DC leaves [J]. *Food Chem*, 2004, 88: 243-252.
- [6] Slade D, Ferreira D, Marais J. Circular dichroism, a powerful tool for the assessment of absolute configuration of flavonoids [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(18): 2177-2215.
- [7] 杨志云, 钱士辉, 秦民坚. 红蓼果实中的一个新三萜皂苷 [J]. *药学报*, 2008, 43(4): 388-391.
- [8] Youssef D, Ramadan M A, Khalifa A A, *et al.* Acetophenones, a chalcone, a chromone and flavonoids from *Pancratium maritimum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(8): 2579-2583.
- [9] Kokpol U, Wannachet-Isara N, Tip-pyang S, *et al.* A C-methylflavone from *Trianthema portulacastrum* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(4): 719-722.
- [10] Ngo K S, Brown G D. Stilbenes, monoterpenes, diarylheptanoids, labdanes and chalcones from *Alpinia katsumadai* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(6): 1117-1123.
- [11] Asakawa Y, Kondo K, Tori M, *et al.* Prenyl bibenzyles from the liverwort *Radula kojana* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(1): 219-234.
- [12] Chakraborti A K, Sharma L, Nayak M K. Demand-based thiolate anion generation under virtually neutral conditions: Influence of steric and electronic factors on chemo and regioselective cleavage of aryl alkyl ethers [J]. *J Org Chem*, 2002, 67(18): 6406-6414.
- [13] Wang Y P, Xue X Y, Xiao Y S, *et al.* Purification and preparation of compounds from an extract of *Scutellaria barbata* D. Don using preparative parallel high performance liquid chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2008, 31: 1669-1676.
- [14] Zhu Y, Zhang L X, Zhao Y, *et al.* Unusual sesquiterpene lactones with a new carbon skeleton and new acetylenes from *Ajania przewalskii* [J]. *Food Chem*, 2010, 118: 228-238.