

## · 化学成分 ·

## 三裂蜚螞菊化学成分的研究

武美兰, 张德志\*, 徐庆军, 谢蓉蓉, 李前琼

(广东药学院, 广东 广州 510006)

**摘要:**目的 研究三裂蜚螞菊 *Wedelia trilobata* 的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱技术分离成分, 根据理化性质和光谱分析鉴定结构。结果 从三裂蜚螞菊地上部分分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为大花蜚螞菊烯酸 (grandiflorenic acid, 4 $\alpha$ -kaur-9(11), 16-dien-19-oic acid, 1)、1 $\alpha$ -acetoxy-6 $\alpha$ , 9 $\beta$ -dihydroxy-4, 10 $\alpha$ -dimethyl-5 $\alpha$ H, 7 $\alpha$ H, 8 $\alpha$ H-endesm-3-en-8, 12-olide (2)、1 $\beta$ -乙酰氧基-4 $\alpha$ -羟基-6 $\beta$ -异丁酰氧基-9 $\alpha$ -异戊酰氧基卤地菊内酯 (1 $\beta$ -acetoxy-4 $\alpha$ -hydroxy-6 $\beta$ -isobutyryloxy-9 $\alpha$ -isovaleryloxyprostatolide, 3)、16 $\alpha$ -羟基对映贝壳杉烷-19-羧酸 (16 $\alpha$ -hydroxy-*ent*-kauran-19-oic acid, 4)、(3*R*, 4*R*, 6*S*)-3, 4-二羟基薄荷烯 [ (3*R*, 4*R*, 6*S*)-3, 4-dihydroxy-1-menthene, 5]、6-异丁酰基三裂蜚螞菊内酯 (trilobolide-6-*O*-isobutyrate, 6)、1 $\beta$ -acetoxy-4 $\alpha$ , 9 $\alpha$ -dihydroxy-6 $\beta$ -isobutyroxyprostatolide (7)、16 $\beta$ , 17-二羟基对映贝壳杉烷-19-羧酸 (16 $\beta$ , 17-dihydroxy-*ent*-kauran-19-oic acid, 8)、胡萝卜苷 (daucosterol, 9)、原儿茶醛 (protocatechualdehyde, 10)、咖啡酸 (caffeic acid, 11)。结论 除化合物 6, 7 外, 其他 9 个化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 2 和 3 均为新的倍半萜内酯类化合物, 分别命名为三裂蜚螞菊内酯 A (trilobolide A) 和 1 $\beta$ -乙酰氧基-4 $\alpha$ -羟基-6 $\beta$ -异丁酰氧基-9 $\alpha$ -异戊酰氧基卤地菊内酯。

**关键词:** 三裂蜚螞菊; 三裂蜚螞菊内酯 A; 1 $\beta$ -乙酰氧基-4 $\alpha$ -羟基-6 $\beta$ -异丁酰氧基-9 $\alpha$ -异戊酰氧基卤地菊内酯

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)05-0681-05

Chemical constituents of *Wedelia trilobata*

WU Mei-lan, ZHANG De-zhi, XU Qing-jun, XIE Rong-rong, LI Qian-qiong

(Guangdong Pharmaceutical College, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** **Objective** To investigate the chemical constituents of *Wedelia trilobata*. **Methods** The chemical constituents were separated by chromatography and their structures were determined by physicochemical constants and spectral analyses. **Results** Eleven compounds were isolated and identified as grandiflorenic acid (1), 1 $\alpha$ -acetoxy-6 $\alpha$ , 9 $\beta$ -dihydroxy-4, 10 $\alpha$ -dimethyl-5 $\alpha$ H, 7 $\alpha$ H, 8 $\alpha$ H-endesm-3-en-8, 12-olide (2), 1 $\beta$ -acetoxy-4 $\alpha$ -hydroxy-6 $\beta$ -isobutyryloxy-9 $\alpha$ -isovaleryloxyprostatolide (3), 16 $\alpha$ -hydroxy-*ent*-kauran-19-oic acid (4), (3*R*, 4*R*, 6*R*)-3, 4-dihydroxy-1-menthene (5), trilobolide-6-*O*-isobutyrate (6), 1 $\beta$ -acetoxy-4 $\alpha$ , 9 $\alpha$ -dihydroxy-6 $\beta$ -isobutyroxyprostatolide (7), 16 $\beta$ , 17-dihydroxy-*ent*-kauran-19-oic acid (8), daucosterol (9), protocatechualdehyde (10), and caffeic acid (11). **Conclusion** All the compounds are isolated from *W. trilobata* for the first time except compounds 6 and 7. Compounds 2 and 3 are new sesquiterpene lactones, named as trilobolide A and 1 $\beta$ -acetoxy-4 $\alpha$ -hydroxy-6 $\beta$ -isobutyryloxy-9 $\alpha$ -isovaleryloxyprostatolide, respectively.

**Key words:** *Wedelia trilobata* (L.) A. S. Hitchc.; trilobolide A; 1 $\beta$ -acetoxy-4 $\alpha$ -hydroxy-6 $\beta$ -isobutyryloxy-9 $\alpha$ -isovaleryloxyprostatolide

三裂蜚螞菊 *Wedelia trilobata* (L.) A. S. Hitchc. 为菊科蜚螞菊属植物, 广泛分布于我国沿海地区。民间主要用其来治疗蛇伤、鱼伤、腹泻、肾结石、感冒等疾病<sup>[1]</sup>, 现代药理研究表明其具有杀虫、抗菌、抗癌、抗肝毒性和神经抑制作用<sup>[2]</sup>。为了

探索其有效成分, 笔者对三裂蜚螞菊地上部分进行了化学成分的研究, 从中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为大花蜚螞菊烯酸 (grandiflorenic acid, 4 $\alpha$ -kaur-9(11), 16-dien-19-oic acid, 1)、1 $\alpha$ -acetoxy-6 $\alpha$ , 9 $\beta$ -dihydroxy-4, 10 $\alpha$ -dimethyl-5 $\alpha$ H, 7 $\alpha$ H, 8 $\alpha$ H-

收稿日期: 2009-11-20

作者简介: 武美兰 (1982—), 女, 在读硕士, 主要从事天然产物的活性成分研究工作。E-mail: wumeilan1982@163.com

\*通讯作者 张德志 E-mail: dz-zhang@tom.com

endesm-3-en-8,12-olide (2)、1 $\beta$ -乙酰氧基-4 $\alpha$ -羟基-6 $\beta$ -异丁酰氧基-9 $\alpha$ -异戊酰氧基卤地菊内酯 (1 $\beta$ -acetoxy-4 $\alpha$ -hydroxy-6 $\beta$ -isobutyryloxy-9 $\alpha$ -isovaleryloxyprostatolide, 3)、16 $\alpha$ -羟基对映贝壳杉烷-19-羧酸 (16 $\alpha$ -hydroxy-*ent*-kauran-19-oic acid, 4)、(3*R*,4*R*,6*S*)-3,4-二羟基薄荷烯 [(3*R*,4*R*,6*S*)-3,4-dihydroxy-1-menthene, 5]、6-异丁酰基三裂蜚蜚菊内酯 (trilobolide-6-*O*-isobutyrate, 6)、1 $\beta$ -acetoxy-4 $\alpha$ -, 9 $\alpha$ -dihydroxy-6 $\beta$ -isobutyroxyprostatolide (7)、16 $\beta$ -, 17-二羟基对映贝壳杉烷-19-羧酸 (16 $\beta$ -, 17-dihydroxy-*ent*-kauran-19-oic acid, 8)、胡萝卜苷 (daucosterol, 9)、原儿茶醛 (protocatechualdehyde, 10)、咖啡酸 (caffeic acid, 11)。除化合物 6, 7 外, 其余 9 个化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 2 和 3 均为新的倍半萜内酯类化合物, 分别命名为三裂蜚蜚菊内酯 A (trilobolide A) 和 1 $\beta$ -乙酰氧基-4 $\alpha$ -羟基-6 $\beta$ -异丁酰氧基-9 $\alpha$ -异戊酰氧基卤地菊内酯。

## 1 仪器和材料

Kafler 显微熔点仪; PerkinElmer Spectrum-100 型傅立叶变换红外光谱仪; Bruker AV-400 型核磁共振仪; 柱色谱硅胶 (100 ~ 200 目)、薄层色谱硅胶 (GF<sub>254</sub>) 均为青岛海洋化工厂产品; 所用试剂均为分析纯。

三裂蜚蜚菊于 2008 年 7 月采于广州大学城, 由广东药学院药用植物与中药鉴定学教研室刘基柱老师鉴定为 *Wedelia trilobata* (L.) A. S. Hitchc.。

## 2 提取与分离

新鲜的三裂蜚蜚菊地上部分 100 kg, 粉碎, 用水加热提取 3 次, 每次 4 h, 水提液浓缩至 16 L, 加食用乙醇配制成 70% 的醇溶液, 放置 24 h 沉淀除去蛋白质类杂质, 回收乙醇得水提物浸膏, 分别用氯仿、醋酸乙酯萃取。回收溶剂得氯仿萃取物 20 g, 醋酸乙酯萃取物 120 g。氯仿萃取物 20 g 过硅胶柱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱 (20 : 1 ~ 0 : 1), TLC 检识合并相似流份, 经反复硅胶柱色谱和重结晶得化合物 1 (26 mg, 20 : 1), 2 (11 mg, 20 : 3), 3 (8 mg, 20 : 3), 4 (61 mg, 20 : 3), 5 (21 mg, 20 : 3), 6 (31 mg, 20 : 5), 7 (112 mg, 20 : 5), 8 (23 mg, 20 : 6), 9 (29 mg, 0 : 1), 醋酸乙酯萃取物 60 g 过硅胶柱, 氯仿-甲醇 (100 : 3) 洗脱得到化合物 10 (78 mg) 和 11 (126 mg)。

## 3 结构鉴定

3.1 新化合物的结构鉴定: 化合物 2: 无色针晶, mp 252 ~ 254。分子式 C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, IR 光谱中在 3 549, 3 408, 1 662, 1 768, 1 708, 1 273 cm<sup>-1</sup> 的吸收

峰显示该化合物含有羟基、双键和羰基。ESI-MS  $m/z$ : 345. 128 3 [M + Na]<sup>+</sup>, 相对分子质量为 322。<sup>1</sup>H-NMR 在  $\delta$  1. 98, 1. 80 和 1. 02 处显示出 3 个单峰甲基质子信号, 在  $\delta$  5. 97, 5. 88 和 5. 43 显示 3 个烯氢质子信号, <sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT 谱显示 17 个碳信号: 2 个羰基碳信号, 4 个烯碳信号 (C, C, CH, CH<sub>2</sub>), 4 个连氧叔碳信号, 2 个次甲基, 1 个季碳, 1 个亚甲基, 3 个甲基 ( $\delta$  24. 3, 19. 4 和 16. 8), 推算该化合物的分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, 结构为含有不饱和键的  $\alpha$ -亚甲基- $\gamma$ -内酯环的桉烷型倍半萜内酯类化合物<sup>[3]</sup>。COSY 谱中显示  $\delta$  3. 15 与  $\delta$  5. 97 (H-13a) 和  $\delta$  5. 88 (H-13b) 有偶合, 说明  $\delta$  3. 15 为 H-7; 通过 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, HMBC 谱确定了各碳与氢的相连和相关 (表 1)。化合物 2 的构型确定是通过 NOE 和偶合常数完成的。H-5 ( $\delta$  1. 80, d,  $J$  = 11. 3 Hz), H-6 ( $\delta$  4. 08, dd,  $J$  = 11. 3, 8. 4 Hz), 说明 H-5 与 H-6 处于反式, 即 H-5 为  $\alpha$  构象, H-6 为  $\beta$  构象; H-14 ( $\delta$  1. 02) 与 H-5 ( $\delta$  1. 80), H-8 ( $\delta$  4. 88), H-9 ( $\delta$  3. 67) 有 NOE 效应说明 14 位 CH<sub>3</sub>, H-5, H-8, H-9 同处于  $\alpha$  构象; H-8 ( $\delta$  4. 88) 与 H-9 ( $\delta$  3. 67), H-7 ( $\delta$  3. 15), H-5 ( $\delta$  1. 80) 有 NOE 相关, 说明 H-7 为  $\alpha$  构象; H-1 ( $\delta$  5. 25) 与 H-2a ( $\delta$  2. 46) 和 H-6 ( $\delta$  4. 08) 有 NOE 相关说明 H-1 为  $\beta$  构象, 1-OAc 为  $\alpha$  构象; 综上解析确定化合物 2 为 1 $\alpha$ -acetoxy-6 $\alpha$ -, 9 $\beta$ -dihydroxy-4-, 10 $\alpha$ -dimethyl-

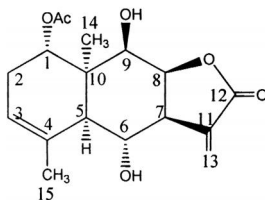


图 1 化合物 2 的化学结构

Fig 1 Structure of compound 2

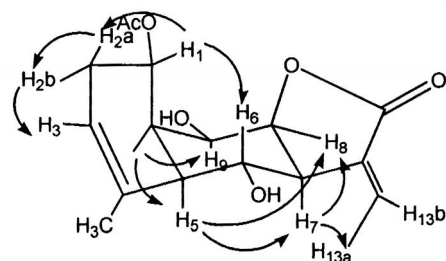


图 2 化合物 2 的相对构型

Fig 2 Relative configuration of compound 2

化合物 3: 无色结晶 (石油醚-醋酸乙酯), 分子式 C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>9</sub>, ESI-MS  $m/z$ : 517. 242 7 [M + Na]<sup>+</sup>, 相对分子质量 494, mp 195 ~ 197。IR 光谱显示有羟基 (3 484 cm<sup>-1</sup>) 和羰基 (1 765, 1 743, 1 716 cm<sup>-1</sup>)

表 1 化合物 2 的  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz),  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz), DEPT、NOESY 和 HMBC 谱数据

Table 1  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz),  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz), DEPT, NOESY, and HMBC spectral data for compound 2

| 碳位    | $^1\text{H-NMR}$              | $^{13}\text{C-NMR}$ | DEPT            | HMBC(H $\rightarrow$ C)     | NOESY       |
|-------|-------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------------------|-------------|
| 1     | 5.25, dd, $J = 6.2, 10.2$ Hz  | 69.1                | CH              | C-1OAc, 2, 3, 5, 9, 10, 15  | 2b, 6       |
| 2a    | 2.46, dt, $J = 10.2, 16.8$ Hz | 26.9                | CH <sub>2</sub> | C-1, 3, 4, 10               | 1, 2b, 3    |
| 2b    | 1.94, m                       |                     |                 | C-1, 3, 4                   | 2a, 3, 14   |
| 3     | 5.43, br t, $J = 2.9$ Hz      | 119.9               | CH              | C-1, 2, 5, 15               | 2a, 2b      |
| 4     |                               | 132.4               | C               |                             |             |
| 5     | 1.80, d, $J = 11.3$ Hz        | 53.8                | CH              | C-1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 15  | 7, 8, 14    |
| 6     | 4.08, dd, $J = 8.4, 11.3$ Hz  | 73.6                | CH              | C-11, 5, 7, 10              | 1, 13b      |
| 7     | 3.15, tt, $J = 8.9, 3.3$ Hz   | 47.2                | CH              | C-5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13 | 5, 8        |
| 8     | 4.88, dd, $J = 9.4, 2.4$ Hz   | 75.9                | CH              | C-7, 9, 11, 12              | 5, 7, 9     |
| 9     | 3.67, d, $J = 2.4$ Hz         | 72.1                | CH              | C-5, 7, 8, 10, 14           | 8, 14       |
| 10    |                               | 38.3                | C               |                             |             |
| 11    |                               | 139.4               | C               |                             |             |
| 12    |                               | 171.8               | C               |                             |             |
| 13a   | 5.97, d, $J = 3.9$ Hz         | 117.0               | CH <sub>2</sub> | C-6, 7, 11, 13              | 13b         |
| 13b   | 5.88, d, $J = 3.9$ Hz         |                     |                 |                             | 6, 7, 13a   |
| 14    | 1.02, s                       | 16.8                | CH <sub>3</sub> | C-1, 5, 9, 10               | 2b, 5, 8, 9 |
| 15    | 1.89, s                       | 24.3                | CH <sub>3</sub> | C-1, 3, 4, 5, 6             | 3           |
| 1-OAc |                               | 170.9               | C               |                             |             |
|       | 1.98, s                       | 19.4                | CH <sub>3</sub> | 1-C=O                       |             |

吸收峰。 $^1\text{H-NMR}$ 中显示分子中含有 7 个甲基; $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱中显示分子中含有 26 个碳,包括 7 个季碳,4 个  $\text{CH}_2$ ,15 个  $\text{CH}$ (或  $\text{CH}_3$ )。除去氢谱中显示的甲基个数, $\text{CH}$  应为 8 个,由此碳谱中显示 37 个与碳直接相连的氢。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱  $\delta$  168.8,170.2,171.1 和 177.8 为 4 个羰基碳信号; $\delta$  122.7 和 135.8 处的吸收峰提示分子中含有一对双键(桉烷内酯类化合物的 11,13 位双键); $\delta$  68.8,70.1,71.3,72.9 和 73.1 处的吸收峰显示分子中含有 5 个烷氧碳,以上信息与从本属植物中发现的桉烷内酯类化合物结构特征完全一致,即 1,6,9 位为含氧取代基,4 位为羟基,14,15 位为甲基,11,13 位为双键( $\text{C}=\text{CH}_2$ )的  $\alpha$ -亚甲基- $\gamma$  内酯环。4 个羰基碳连接 8 个氧原子,说明分子中含有一个羟基( $3484\text{ cm}^{-1}$ ),所以该化合物的分子式为  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_9$ 。该化合物碳谱数据与参考文献中化合物 1 $\beta$ ,9 $\alpha$ -diacetoxy-4 $\alpha$ -hydroxy-6 $\beta$ -isobutyroxyprostatolide(化合物 3)(图 3)的碳谱数据相比<sup>[4]</sup>,多出了一组  $\text{CH}_2$ (42.7), $\text{CH}$ (24.8), $2\text{CH}_3$ (22.43,22.46)信号,少了一个 9 位乙酰氧基上的甲基信号(20.5),其余各母核和取代基碳氢信号化学位移值与化合物 1 $\beta$ ,9 $\alpha$ -diacetoxy-4 $\alpha$ -hydroxy-6 $\beta$ -isobutyroxyprostatolide 基本相同(表 2),初步推断该化合物与化合物 1 $\beta$ ,9 $\alpha$ -diacetoxy-4 $\alpha$ -hydroxy-6 $\beta$ -isobutyroxyprostatolide 只是 9 位的取代基不同,该化合物 9 位可能为异戊酰氧基取代,而化合物 1 $\beta$ ,9 $\alpha$ -diacetoxy-4 $\alpha$ -hydroxy-6 $\beta$ -isobutyroxyprostatolide 为乙酰氧基取代。

$^1\text{H-NMR}$ 谱中提示分子中含有 7 个甲基,其中 1-OAc 甲基信号在  $\delta$  1.98 与文献报道一致<sup>[4]</sup>,14,15 位甲基和 6 位异丁酰基上的 2 个甲基与文献对照分别位于  $\delta$  1.32,1.25,1.23 和 1.26,剩余的 2 个甲基在  $\delta$  0.91 ( $\text{d}$ ,  $2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.0$  Hz)。HMBC 谱显示  $\delta$  0.91( $\text{CH}_3$ )与 24.8( $\text{CH}$ ),42.7( $\text{CH}_2$ ),171.0( $\text{C}=\text{O}$ )有远程相关,进一步证实分子中多的一组峰为异戊酰氧基基团,另外, $\delta$  5.46( $\text{H}-1$ )与 170.2(乙酰氧基上的羰基)相关, $\delta$  5.36( $\text{H}-9$ )与 171.1(异戊酰氧基上的羰基)相关, $\delta$  5.80( $\text{H}-6$ )与 177.8(异丁酰氧基上的羰基)相关,说明 1 位为乙酰氧基取代,6 位为异丁酰氧基取代,9 位为异戊酰氧基取代。

经  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DEPT、HMBC 方法及文献推定化合物的结构见图 4,命名为 1 $\beta$ -乙酰氧基-4 $\alpha$ -羟基-6 $\beta$ -异丁酰氧基-9 $\alpha$ -异戊酰氧基卤地菊内酯。

3.2 已知化合物的结构鉴定:化合物 1:无色结晶,分子式  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2$ ; mp  $135 \sim 136$ , IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):

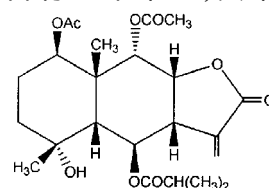


图 3 参考文献<sup>[4]</sup>中的化合物 3 化学结构

Fig 3 Structure of compound 3 in reference<sup>[4]</sup>

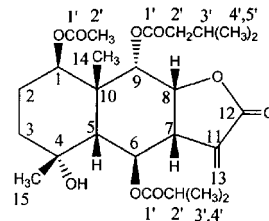


图 4 化合物 3 的化学结构

Fig 4 Structure of compound 3

表 2 化合物 3 与参考文献<sup>[4]</sup>中化合物 3 的波谱数据对照表(CDCl<sub>3</sub>)Table 2 Comparison of spectral data between compounds 3 and 3' in reference<sup>[4]</sup>

| 碳位      | <sup>1</sup> H-NMR                |                                   | <sup>13</sup> C-NMR |        | HMBC                    |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|--------|-------------------------|
|         | 化合物 3                             | 化合物 3'                            | 化合物 3               | 化合物 3' |                         |
| 1       | 5.46, t, <i>J</i> = 8.0 Hz        | 5.51, dd, <i>J</i> = 7.9, 8.9 Hz  | 68.8                | 68.4   | C1-1', 2, 5, 9, 10      |
| 2       | 2.25, m                           | 2.20, m                           | 21.9                | 21.9   | C1, 3, 10               |
|         | 1.43, m                           | 1.44, m                           |                     |        | C1, 3                   |
| 3       | 1.77, m                           | 1.78, m                           | 34.9                | 34.9   | C2                      |
|         | 1.76, m                           | 1.25, m                           |                     |        | C2                      |
| 4       |                                   |                                   | 70.1                | 70.4   |                         |
| 5       | 1.73, d, <i>J</i> = 10.5 Hz       | 1.73, d, <i>J</i> = 10.6 Hz       | 54.5                | 54.2   | C1, 10, 4, 5, 6, 15     |
| 6       | 5.80, dd, <i>J</i> = 10.2, 8.5 Hz | 5.77, dd, <i>J</i> = 10.6, 8.3 Hz | 73.1                | 73.1   | C6-1', 4, 5, 7, 11      |
| 7       | 3.41, m                           | 3.40, m                           | 42.8                | 42.8   | C5, 6, 8, 11, 12, 13    |
| 8       | 4.97, dd, <i>J</i> = 10.0, 3.0 Hz | 4.96, dd, <i>J</i> = 9.7, 3.1 Hz  | 72.9                | 73.0   | C7, 9, 11, 12           |
| 9       | 5.36, d, <i>J</i> = 2.5 Hz        | 5.30, d, <i>J</i> = 3.1 Hz        | 71.3                | 71.8   | C9-1', 8, 1, 5, 7, 10   |
| 10      |                                   |                                   | 40.7                | 40.5   |                         |
| 11      |                                   |                                   | 135.8               | 135.8  |                         |
| 12      |                                   |                                   | 168.8               | 169.0  |                         |
| 13      | 6.26, d, <i>J</i> = 3.5 Hz        | 6.25, d, <i>J</i> = 3.2 Hz        | 122.7               | 122.6  | C11, 12, 7, 8           |
|         | 5.59, d, <i>J</i> = 3.0 Hz        | 5.57, d, <i>J</i> = 2.7 Hz        |                     |        | C11, 12, 7, 8           |
| 14      | 1.30, s                           | 1.32, s                           | 22.4                | 22.3   | C1, 5, 9, 10            |
| 15      | 1.25, s                           | 1.25, s                           | 31.7                | 31.7   | C4, 5                   |
| 1-OAc   |                                   |                                   | 170.2               | 170.4  |                         |
|         | 1.98, s                           | 1.99, s                           | 21.2                | 21.2   | C1-1'                   |
| 6-ester |                                   |                                   | 177.8               | 177.8  |                         |
| 6-2'    | 2.63, m                           | 2.63, sept, <i>J</i> = 7.0 Hz     | 34.7                | 34.6   | C6-1', 6-3', 6-4'       |
| 6-3'    | 1.24, d, <i>J</i> = 7.0 Hz        | 1.23, d, <i>J</i> = 7.0 Hz        | 18.9                | 18.9   | C6-1', 6-2'             |
| 6-4'    | 1.26, d, <i>J</i> = 7.0 Hz        | 1.26, d, <i>J</i> = 7.0 Hz        | 18.5                | 18.5   | C6-1', 6-2'             |
| 9-ester |                                   |                                   | 171.1               | 169.0  |                         |
| 9-2'    | 2.15, dd, <i>J</i> = 16.0, 7.0 Hz | 1.98, s                           | 42.7                | 20.5   | C9-1', 9-3', 9-4', 9-5' |
|         | 2.06, dd, <i>J</i> = 16.0, 7.0 Hz |                                   |                     |        |                         |
| 9-3'    | 1.99, m                           |                                   | 24.8                |        | C9-1', 9-2', 9-4', 9-5' |
| 9-4'    | 0.91, d, <i>J</i> = 7.0 Hz        |                                   | 22.46               |        | C9-1', 9-2', 9-3'       |
| 9-5'    | 0.91, d, <i>J</i> = 7.0 Hz        |                                   | 22.43               |        |                         |

2 600 ~ 3 200 (br), 1 695, 875; <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz) δ: 42.2 (C-1), 21.4 (C-2), 39.7 (C-3), 45.6 (C-4), 47.7 (C-5), 19.6 (C-6), 30.9 (C-7), 43.5 (C-8), 159.5 (C-9), 40.0 (C-10), 116.0 (C-11), 39.0 (C-12), 42.6 (C-13), 46.2 (C-14), 51.3 (C-15), 157.4 (C-16), 106.0 (C-17), 181.4 (C-18), 28.8 (C-19), 24.3 (C-20)。与文献数据对照一致<sup>[5]</sup>, 鉴定为 grandifloreneic acid。

化合物 4: 无色结晶, 分子式 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>; mp 279 ~ 280; IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3 458, 2 989, 2 924, 2 951, 2 865, 2 841, 1 700, 1 250; ESFMS *m/z*: 343 [M + Na]<sup>+</sup>, 274, 218; 与文献数据对照一致<sup>[6,7]</sup>, 鉴定为 16α-羟基-对映贝壳杉烷-19-羧酸。

化合物 5: 无色柱状结晶, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, mp 168 ~ 170; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz) δ: 5.47 (br s, H-2), 3.85 (br d, *J* = 9.5 Hz, H-3), 1.60 (m, H-4), 1.72 (dt, *J* = 13.5, 2.7 Hz, H-5a), 1.39 (td, *J* = 13.5, 4.0 Hz, H-5b), 3.92 (t, *J* = 3.0 Hz, H-6),

1.77 (br s, H-7), 2.10 (m, H-8), 0.97 (d, *J* = 7.0 Hz, H-9), 0.83 (d, *J* = 7.0 Hz, H-10); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz) δ: 137.5 (C-1), 131.1 (C-2), 70.1 (C-3), 42.9 (C-4), 31.0 (C-5), 68.5 (C-6), 17.2 (C-7), 27.1 (C-8), 20.8 (C-9), 21.5 (C-10)。以上数据与文献报道的 (3*R*, 4*R*, 6*S*)-3, 4-二羟基薄荷烯对照一致<sup>[8,9]</sup>。

化合物 6: 白色针晶, 分子式 C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>9</sub>; mp 223 ~ 225; ESFMS *m/z*: 475 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz) δ: 75.0 (C-1), 25.1 (C-2), 42.7 (C-3), 71.8 (C-4), 45.9 (C-5), 69.7 (C-6), 44.8 (C-7), 74.0 (C-8), 72.6 (C-9), 42.8 (C-10), 136.6 (C-11), 170.8 (C-12), 119.3 (C-13), 14.8 (C-14), 26.3 (C-15), 6-ester (18.8, 19.3, 35.6, 177.5), 1-OAc (20.43, 171.7), 9-OAc (21.0, 172.5)。与文献数据对照一致<sup>[10]</sup>, 鉴定为 6-异丁酰基-三裂蜉蝣菊内酯。

化合物 7: 无色晶体, mp 190 ~ 192, 分子式

$C_{21}H_{30}O_8$ , ESIMS  $m/z$ : 433  $[M + Na]^+$ ; IR  $\nu_{max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3 284, 3 115, 1 771, 1 731, 1 242;  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3OD$ , 100 MHz)  $\delta$ : 76. 6 (C-1), 24. 7 (C-2), 34. 3 (C-3), 68. 7 (C-4), 51. 4 (C-5), 71. 2 (C-6), 43. 1 (C-7), 74. 6 (C-8), 71. 8 (C-9), 41. 2 (C-10), 134. 1 (C-11), 170. 6 (C-12), 122. 8 (C-13), 22. 0 (C-14), 30. 0 (C-15), 6-ester (18. 9, 19. 0, 34. 4, 176. 2), 1-OAc (21. 4, 170. 7)。与参考文献数据对照一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定为 1 $\beta$ -acetoxy-4 $\alpha$ , 9 $\alpha$ -dihydroxy-6 $\beta$ -isobutyroxy-prostatolide。

化合物 8: 白色粉末, mp 253 ~ 255 ; 分子式  $C_{20}H_{32}O_4$ ; ESIMS  $m/z$ : 359  $[M + Na]^+$ , 318, 274, 218; IR  $\nu_{max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3 428, 3 258, 2 944, 2 870, 1 697; 氢谱和碳谱数据与文献对照一致<sup>[11]</sup>, 鉴定为对映 16 $\beta$ , 17-二羟基贝壳杉烷-19-羧酸。

化合物 9: 白色粉末, mp > 300 , 在多种溶剂中不易溶解, 10 % 的硫酸-乙醇溶液显紫色, 与胡萝卜苷对照品共薄层展开, R<sub>f</sub> 值一致, 混合熔点不下降, 故鉴定为胡萝卜苷。

化合物 10: 黄色簇状结晶, mp 160 ~ 162 , 氢谱和碳谱数据与文献对照一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定为原儿茶醛。

化合物 11: 黄色粉末, mp 189 ~ 192 , 氢谱和碳谱数据与文献对照一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定咖啡酸。

致谢: 暨南大学药学院叶文才老师和张晓琪老师给予了极大的帮助。

#### 参考文献:

[1] Phytochemical composition of *Wedelia trilobata* (kaisnipata)

[D]. San Diego, CA, United States, 229<sup>th</sup> ACS National Meeting, 2005.

[2] 武美兰, 张德志. 入侵植物三裂蜆蛄菊研究进展 [J]. 今日药学, 2008, 18(6): 21-23.

[3] Maria K, Anastasia K, Spyros S, et al. Sesquiterpene lactones from *Anthemis altissima* and their anti-helicobacterpylori activity [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66: 699-702.

[4] Consolacion Y R, William G P. New eudesmanolids sesquiterpenes from a Philippines collection of *Wedelia prostrata* [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(30): 386-393.

[5] Raul G E, Julie B, Benjamin O, et al. Comparison of crystal and solution structures and  $^1H$ -NMR and  $^{13}C$ -NMR chemical shifts for grandiflorenic acid, and monogoinic acid [J]. *Can J Chem*, 1997, 75: 342-347.

[6] Olha K, Victor C, Renato M, et al. Ent-kaurane glycosides and sesquiterpene lactones of the hirsutinolide type from *Vernonia triflosculosa* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(1): 62-69.

[7] Hong Q D, Takaishi Y, Momota H, et al. Immunosuppressive diterpenoids from *Tripterygium wilfordii* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(11): 1522-1525.

[8] Maria D R C, Cesar A N C. Monoterpenes and lignans from *Mikania saltensis* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(4): 1162-1164.

[9] Li X Q, Gao K, Jia Z J. Eremophilenolides and other constituents from the roots of *Ligularia sagitta* [J]. *Planta Med*, 2003, 69: 356-360.

[10] 张玉虎, 刘梅芳, 凌铁军, 等. 三裂蜆蛄菊中的倍半萜内酯成分及其化感作用 [J]. 热带亚热带植物学报, 2004, 12(6): 533-537.

[11] 俞桂新, 王峥涛. 豨薟草化学成分研究 [J]. 中国药杂志, 2006, 41(24): 1854.

[12] 高广春, 漆淑华, 张 偲, 等. 山石榴的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1031-1033.

[13] 刘文慧, 成则丰, 乔文涛, 等. 山核桃外果皮化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(9): 1359-1361.

## 野雉尾金粉蕨化学成分研究

李明潺<sup>1</sup>, 唐生安<sup>2</sup>, 段宏泉<sup>2\*</sup>

(1. 天津医科大学总医院药剂科, 天津 300052; 2. 天津医科大学药学院 基础医学研究中心, 天津 300070)

摘要: 目的 研究野雉尾金粉蕨 *Onychium japonicum* 的化学成分。方法 以硅胶、凝胶等多种柱色谱分离, 制备高效液相色谱纯化, 有机波谱方法鉴定结构。结果 分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 4, 3', 4'-trihydroxy-2, 6-dimethoxychalcone (1)、金圣草酚 (chrysoeriol, 2)、木犀草素 (3)、紫柳素 (butin, 4)、原儿茶酸 (5)、3, 4'-dihydroxy-acetophenone (6)、咖啡酸 (7)、香草酸 (8)、对羟基水杨醛 (9)、丁香酸 (10)、 $\beta$ -谷甾醇 (11)。结论 化合物 1 为新的化合物, 命名为野鸡尾酮 D (japonicone D), 化合物 2 ~ 10 为首次从金粉蕨属植物中分离得到。

关键词: 野雉尾金粉蕨; 野鸡尾酮 D; 查耳酮; 黄酮; 酚酸

中图分类号: R284. 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)05-00685-04