

苍耳化学成分分离与鉴定

胡冬燕¹, 杨顺义¹, 袁呈山², 韩广田², 沈慧敏^{1*}

1. 甘肃农业大学草业学院, 甘肃 兰州 730070

2. 兰州大学 功能有机分子化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000

摘要: 目的 对苍耳 *Xanthium sibiricum* 地上部分的化学成分进行分离和鉴定。方法 采用硅胶柱色谱、制备薄层色谱、MCI 凝胶色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱等方法对其化学成分进行分离纯化, 应用现代波谱技术 ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 对化合物的结构进行鉴定。结果 从苍耳中分离得到了 7 个倍半萜类化合物, 分别为苍耳农(1)、苍耳亭(2)、3-cycloheptene-1-acetic acid (3)、xanthinosin (4)、inusioniolide (5)、5-azuleneacetic acid (6)、2-hydroxy xanthinosin (7)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为苍耳农, 化合物 3、6、7 为首次从苍耳植物中分离得到, 化合物 5 为首次从苍耳属植物中分离得到, 其中化合物 2 的量较丰富 (0.1%), 为开发新型植物源杀菌剂奠定了基础。

关键词: 苍耳; 倍半萜; 苍耳农; 苍耳亭; inusioniolide

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)04-0640-05

Isolation and identification of chemical constituents in *Xanthium sibiricum*

HU Dong-yan¹, YANG Shun-yi¹, YUAN Cheng-shan², HAN Guang-tian², SHEN Hui-min¹

1. College of Pratacultural Science, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China

2. State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the aerial part of *Xanthium sibiricum*. **Methods** Compounds were isolated by repeated silica gel, preparative TLC, MCI, and Sephadex LH-20 column chromatography. Their structures were identified by their spectroscopic data. **Results** Seven compounds of sesquiterpene were isolated and identified as xanthnon (1), xanthatin (2), 3-cycloheptene-1-acetic acid (3), xanthinosin (4), inusioniolide (5), 5-azuleneacetic acid (6), and 2-hydroxy xanthinosin (7), respectively. **Conclusion** Compound 1 is a new compound named xanthnon, compounds 3, 6, and 7 are obtained from this plant for the first time, and compound 5 is yielded from the plants in *Xanthium* L. for the first time. Among them, compound 1 accounts for 0.1% of the aerial part of *X. sibiricum* and has the potential to be exploited as a novel bactericide.

Key words: *Xanthium sibiricum* Patr. ex Widder; sesquiterpene; xanthnon; xanthatin; inusioniolide

苍耳 *Xanthium sibiricum* Patr. ex Widder 为菊科 (Compositae) 苍耳属植物, 苍耳属植物全世界约有 25 种, 我国有 3 种及 1 个变种^[1]。苍耳具有很强的抗逆性和强适应性, 为农牧业生产中的防除对象, 而且在我国分布广泛, 尤其是在我国北方资源丰富^[1]。近年来, 冯俊涛^[2-3]、李玉平^[4]、何静^[5]等相继对其抑菌活性进行了初步研究, 发现在离体条件下苍耳提取物对部分重要农作物病原菌有较强的活性, 但没有做进一步的研究。杨顺义^[6]、张帆^[7]、王旭^[8]等发现苍耳植株丙酮提取物对植物病原菌番茄灰霉、辣椒丝核、黄瓜枯萎、黄瓜黑星等病菌具

有较强的抑制作用, 并且苍耳提取物对菜青虫、蚜虫、玉米象等农业害虫也有很好的灭虫效果^[9], 具有较高的研究价值和开发利用前景。

许多学者对苍耳植物进行了化学成分研究, 发现该植物所含化学成分主要为挥发油、倍半萜内酯和苷类, 果实还富含不饱和脂肪油, 其中倍半萜内酯类为主要活性成分, 苷类、毒蛋白、氢醌为毒性成分^[10]。前期对苍耳的研究中已经明确了苍耳丙酮提取物对常见植物病原真菌具有很强的抑菌活性, 尤其对番茄灰霉病菌, 但一直未明确具体的活性成分。本实验主要对含有抑菌活性物质的苍耳丙酮提

收稿日期: 2012-01-05

基金项目: 甘肃省农业生物技术研究与应用开发项目 (GNSW-2004-08); 甘肃省教育厅基金项目(032-06)

作者简介: 胡冬燕 (1984—), 女, 硕士研究生, 研究方向为生物农药的开发与应用。

*通讯作者 沈慧敏 Tel: (0931)7632260 E-mail: ndshmi@gsau.edu.cn

取物进行分离纯化, 从中得到7个化合物, 分别鉴定为苍耳农(xanthnon, **1**)、苍耳亭(xanthatin, **2**)、3-cycloheptene-1-acetic acid (**3**)、xanthinosin (**4**)、inusoniolide (**5**)、5-azuleneacetic acid (**6**)、2-hydroxy xanthinosin (**7**)。其中, 化合物**1**为新化合物, 命名为苍耳农, 化合物**3**、**6**、**7**为首次从苍耳植物中分离得到, 化合物**5**为首次从苍耳属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-400 型核磁共振仪; 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄、柱色谱硅胶(200~300、300~400 目)均为青岛海洋化工厂产品; MCI(日本三菱化学品公司); Sephadex LH-20(德国默克公司); 实验所用试剂均为分析纯。

苍耳 2010 年 7 月采集于甘肃农业大学试验地, 由甘肃农业大学草业学院袁继承实验师鉴定为菊科植物苍耳 *Xanthium sibiricum* Patr. ex Widder, 标本(编号 201007XA)保存于甘肃农业大学草业学院农药学实验室。

2 提取与分离

称取自然干燥的苍耳地上部分 8 kg, 适当粉碎后, 用丙酮冷浸提取 3 次, 每次 3 d, 浓缩得 400 g 浸膏。将该浸膏用水混悬后氯仿萃取 3 次, 回收溶剂得氯仿部分 260 g。

取氯仿萃取物经硅胶(200~300 目)柱色谱, 石油醚-丙酮(100:1→2:1)梯度洗脱, TLC 检测合并得到 6 个组分 Fr. 1(42 g)、Fr. 2(37 g)、Fr. 3(25 g)、Fr. 4(28 g)、Fr. 5(40 g)、Fr. 6(35 g)。Fr. 1~3 主要为小极性的蜡状物和谷甾醇, 故未分离。Fr. 4 先经硅胶(200~300 目)柱色谱, 石油醚-丙酮(60:1→2:1)梯度洗脱, 合并相同流分后经 Sephadex LH-20 柱色谱, 再经 MCI 凝胶色谱, 水-甲醇(2:1→1:4)梯度洗脱, 合并相同流分, 最后分别进行反复硅胶(300~400 目)柱色谱分离得到化合物**3**(200 mg)、**4**(63 mg)和**5**(70 mg); Fr. 5 经硅胶(200~300 目)柱色谱后, 析出固体, 用石油醚-丙酮重结晶, 得化合物**2**(8 g), Fr. 5 剩下的部分经 TLC 检测并合并相同流分, 先用 Sephadex LH-20 柱色谱, 然后分别用 MCI 凝胶色谱(水-甲醇 2:1→1:3)进行梯度洗脱, 合并相同流分, 最后经反复硅胶(300~400 目)柱色谱得化合物**1**(9 mg)、**6**(5 mg)和**7**(6 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 无色油状物, 在紫外(254 nm)灯

下呈暗荧光, 遇 5%硫酸-乙醇溶液加热氧化时显土黄色斑点, HR-ESI-MS 给出其分子式为 C₁₅H₂₂O₄ (m/z 计算值 267.159 1, 实测值 267.158 6 [M+H]⁺), 不饱和度为 5。红外光谱显示在 3 378 cm⁻¹ 处的 -OH 特征吸收峰, 1 760 cm⁻¹ 处的共轭五元内酯环的羰基吸收峰。化合物**1**的 ¹H-NMR 谱给出 2 个双峰甲基信号 δ_H 1.17 (H-14), 1.23 (H-15); 1 个环外双键亚甲基信号 δ_H 5.45 (H-13), 6.17 (H-13); 3 个连氧的次甲基信号 δ_H 3.47 (H-3), 3.63 (H-4), 4.28 (H-8)。¹³C-NMR 谱和 DEPT 谱给出下列信息: 2 个甲基信号 δ_C 18.6 (C-14), 19.8 (C-15); 4 个亚甲基信号 δ_C 25.9 (C-6), 36.6 (C-9), 45.2 (C-2), 118.5 (C-13); 6 个次甲基信号 δ_C 34.4 (C-10), 48.1 (C-7), 70.3 (C-4), 74.3 (C-3), 82.1 (C-8), 124.9 (C-5); 3 个季碳信号包括 1 个不饱和内酯的羰基碳 δ_C 170.0 (C-12), 2 个双键季碳 δ_C 139.7 (C-11), 144.7 (C-1)。根据 ¹H-¹H COSY 谱, H-14 与 H-10 相关, H-10 与 H-9 相关, H-9 与 H-8 相关, H-8 与 H-7 相关, H-7 与 H-6 相关, H-6 与 H-5 相关, 可以得到如下片段: ¹⁴CH₃-¹⁰CH-⁹CH₂-⁸CH-⁷CH-⁶CH₂-⁵CH; 根据 HSQC 谱进行 C、H 归属, δ_C 74.3 为 C-3, δ_C 70.3 为 C-4, 又因 H-15 与 H-4 相关, H-4 与 H-3 相关, H-3 与 H-2 相关, 可以得到以下片段: ¹⁵CH₃-⁴CH-³CH-²CH₂。结合 HMBC 谱, H-13 与 C-12, 7 相关, H-5 与 C-2, 10, 7 相关, H-8 与 C-6 相关, H-9 与 C-7, 1, 14 相关; H-10 与 C-2, 8, 5 相关; H-15 与 C-3 相关; H-14 与 C-1 相关。根据这些相关, 可以将化合物**1**的几个片段连接, 另外, 根据分子式将 C-8 与 C-12 以内酯相连, 从而化合物**1**的平面结构得以确定为裂环的愈创木烷型倍半萜^[11-12]。H-7 与 H-8 较大的耦合常数 12.5 Hz 表明 H-7 与 H-8 位于环的不同侧, 即若 H-7 为 α-取向, 则 H-8 为 β-取向; 在 NOE 实验中, 照射 H-8 时 H-14, H-9 有增益且 H-14>H-9, 说明 H-14 与 H-8 在同侧为 β-取向, 至此化合物**1**的结构被确定(图 1), 命名为 xanthnon, 相关光谱数据见表 1。

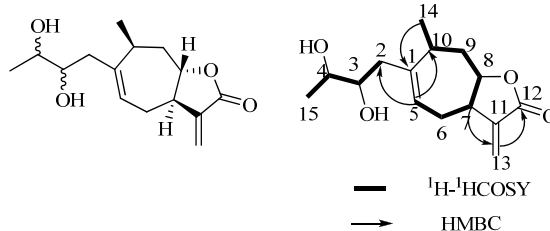


图 1 化合物**1**的结构和主要相关

Fig. 1 Structure and key correlations of compound 1

表 1 化合物 1 的 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR 和 HMBC 数据 (CD_3OD)
Table 1 ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, and HMBC data of compound 1 (CD_3OD)

位置	δ_{C}	δ_{H}	HMBC
1	144.7	—	
2	45.2	2.15 (1H, m, H-2a); 2.30 (1H, m, H-2b)	4
3	74.3	3.47 (1H, m, H-3)	
4	70.3	3.63 (1H, m, H-4)	
5	124.9	5.68 (1H, dd, $J = 3.3, 8.7$ Hz, H-5)	2, 7, 10
6	25.9	2.09 (1H, m, H-6a), 2.54 (1H, m, H-6b)	1, 8, 11
7	48.1	2.53 (1H, m, H-7)	5
8	82.1	4.28 (1H, dt, $J = 3.0, 12.5$ Hz, H-8)	6
9	36.6	1.81 (1H, dt, $J = 3.8, 12.3$ Hz, H-9a), 2.26 (1H, m, H-9b)	1, 7, 14
10	34.4	2.65 (1H, m, H-10)	2, 5, 8
11	139.7	—	
12	170.0	—	
13	118.5	5.45, 6.17 (2H, d, $J = 3.1$ Hz, H-13)	12, 7
14	18.6	1.17 (3H, d, $J = 7.5$ Hz, H-14)	1
15	19.8	1.23 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-15)	3

化合物 2: 无色块状晶体(石油醚-丙酮), $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 。mp 114 $^{\circ}\text{C}$, ESI-MS m/z : 247.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 144.4 (C-1), 148.3 (C-2), 124.4 (C-3), 198.2 (C-4), 138.0 (C-5), 26.9 (C-6), 47.2 (C-7), 81.2 (C-8), 36.4 (C-9), 28.9 (C-10), 139.0 (C-11), 169.5 (C-12), 118.6 (C-13), 18.6 (C-14), 27.6 (C-15); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.07 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-2), 6.20 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-3), 6.29 (1H, dd, $J = 9.1, 3.3$ Hz, H-5), 2.80 (1H, ddd, $J = 16.7, 9.1, 2.5$ Hz, H-6a), 2.20 (1H, ddd, $J = 16.7, 12.2, 3.3$ Hz, H-6b), 2.56 (1H, dt, $J = 12.2, 2.6$ Hz, H-7), 4.29 (1H, dt, $J = 12.2, 2.6$ Hz, H-8), 2.38 (1H, ddd, $J = 12.8, 3.9, 2.6$ Hz, H-9b), 1.85 (1H, dt, $J = 12.8, 3.9$ Hz, H-9a), 3.08 (1H, m, H-10), 6.20 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-13a), 5.49 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-13b), 1.16 (3H, d, $J = 7.4$ Hz, H-14), 2.30 (3H, s, H-15)。以上光谱数据与文献报道一致^[13-14], 故鉴定化合物 2 为苍耳亭。

化合物 3: 无色油状物, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 。ESI-MS m/z : 251.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.42 (1H, dd, $J = 3.5, 9.3$ Hz, H-5), 2.26 (1H, m, H-6a), 2.09 (1H, dd, $J = 9.3, 14.5$ Hz, H-6b), 2.54 (1H, m, H-7), 2.30 (1H, m, H-10), 6.29 (1H, brs, H-13a), 5.65 (1H, brs, H-13b), 1.11 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-14), 2.17 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 147.3

(C-1), 33.4 (C-2), 42.7 (C-3), 209.0 (C-4), 122.6 (C-5), 32.7 (C-6), 39.4 (C-7), 31.5 (C-8), 33.8 (C-9), 37.1 (C-10), 146.2 (C-11), 172.4 (C-12), 124.7 (C-13), 16.3 (C-14), 30.0 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[14-15], 故鉴定化合物 3 为 3-cycloheptene-1-acetic acid。

化合物 4: 无色油状物, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 。ESI-MS: m/z 271.3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.52 (1H, dd, $J = 8.7, 3.1$ Hz, H-5), 2.47 (1H, m, H-6a), 2.02 (1H, m, H-6b), 4.24 (1H, dt, $J = 12.4, 2.8$ Hz, H-8), 1.77 (1H, m, H-9a), 2.30 (1H, m, H-9b), 5.45 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-13a), 6.16 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-13b), 1.14 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-14), 2.17 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 146.3 (C-1), 34.4 (C-2), 42.7 (C-3), 208.0 (C-4), 121.6 (C-5), 26.0 (C-6), 48.2 (C-7), 82.0 (C-8), 37.0 (C-9), 34.0 (C-10), 139.8 (C-11), 170.1 (C-12), 118.5 (C-13), 18.5 (C-14), 30.0 (C-15)。以上光谱数据与文献报道一致^[14,16], 故鉴定化合物 4 为 xanthinosin。

化合物 5: 无色油状物, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 。ESI-MS m/z : 249.4 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 146.0 (C-1), 33.1 (C-2), 41.7 (C-3), 207.7 (C-4), 123.7 (C-5), 81.4 (C-6), 47.7 (C-7), 30.8 (C-8), 23.9 (C-9), 37.5 (C-10), 140.0 (C-11), 170.2 (C-12), 118.7 (C-13), 15.7 (C-14), 30.0 (C-15); ^1H -NMR (400 MHz,

CDC1₃) δ : 2.32 (2H, m, H-2), 2.56 (2H, m, H-3), 5.65 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-5), 4.71 (1H, dd, J = 10.3, 2.2 Hz, H-6), 2.50 (1H, m, H-7), 6.12 (1H, d, J = 3.2 Hz, H-13a), 5.43 (1H, d, J = 3.1 Hz, H-13b), 1.06 (3H, d, J = 7.5 Hz, H-14), 2.14 (3H, s, H-15)。以上光谱数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **5** 为 inusoniolide。

化合物 **6**: 无色油状物, C₁₅H₂₄O₃。ESI-MS m/z : 253.4 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDC1₃) δ : 1.92 (1H, m, H-1), 1.72 (1H, m, H-2a), 1.46 (1H, m, H-2b), 2.05 (1H, m, H-3a), 1.37 (1H, m, H-3b), 3.72 (1H, t, J = 8.8 Hz, H-4), 1.76 (1H, dd, J = 14.5, 2.5 Hz, H-6a), 1, 50 (1H, dd, J = 14.5, 12.0 Hz, H-6b), 2.82 (1H, m, H-7), 1.87 (1H, m, H-8a), 1.62 (1H, m, H-8b), 1.65 (2H, m, H-9), 1.89 (1H, m, H-10), 6.26 (1H, brs, H-13a), 5.63 (1H, brs, H-13b), 0.98 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-14), 0.92 (1H, s, H-15); ¹³C-NMR (100 MHz, CDC1₃) δ : 44.4 (C-1), 23.4 (C-2), 29.0 (C-3), 78.9 (C-4), 44.8 (C-5), 40.3 (C-6), 34.2 (C-7), 31.2 (C-8), 33.6 (C-9), 34.5 (C-10), 147.0 (C-11), 172.0 (C-12), 124.4 (C-13), 16.8 (C-14), 16.9 (C-15)。以上光谱数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **6** 为 5-azuleneacetic acid。

化合物 **7**: 无色油状物, C₁₅H₂₀O₄。ESI-MS m/z : 265.3 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDC1₃) δ : 4.50 (1H, dd, J = 9.6, 1.4 Hz, H-2), 2.73 (1H, dd, J = 17.2, 9.6 Hz, H-3a), 2.62 (1H, dd, J = 17.2, 2.7 Hz, H-3b), 5.86 (1H, dd, J = 9.2, 3.2 Hz, H-5), 2.55 (1H, ddd, J = 15.1, 9.2, 2.2 Hz, H-6a), 2.11 (1H, ddd, J = 15.1, 12.0, 3.2 Hz, H-6b), 2.44 (1H, m, H-7), 4.31 (1H, dt, J = 12.5, 2.9 Hz, H-8), 2.32 (1H, dt, J = 13.1, 3.4 Hz, H-9b), 1.71 (1H, dt, J = 12.4, 3.4 Hz, H-9a), 2.82 (1H, m, H-10), 6.16 (1H, d, J = 3.3 Hz, H-13a), 5.45 (1H, d, J = 3.3 Hz, H-13b), 1.19 (3H, d, J = 7.4 Hz, H-14), 2.22 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (100 MHz, CDC1₃) δ : 148.3 (C-1), 73.9 (C-2), 48.7 (C-3), 209.1 (C-4), 123.7 (C-5), 25.2 (C-6), 48.2 (C-7), 82.2 (C-8), 36.9 (C-9), 29.8 (C-10), 139.4 (C-11), 169.9 (C-12), 118.5 (C-13), 19.3 (C-14), 30.9 (C-15)。以上光谱数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 2-hydroxy xanthosin。

4 讨论

本实验对含有抑菌活性物质的苍耳丙酮提取物的化学成分进行了分离鉴定, 共得到 7 个倍半萜类化合物。其中, 化合物 **2** 苍耳亭的量较丰富, Benoit 等^[19]以两性霉素 B 为阳性对照, 证实了苍耳亭对白

色念珠菌 (ATCC 66-390), 光滑念珠菌 (LMA 9061085) 和烟曲霉菌 (CBS 113-26) 的抑制活性。初步的构效关系研究表明, α , β 不饱和 γ 内酯是抑菌的重要官能团, 边链的亲水亲油性质可能通过影响该化合物对真菌细胞壁的通透性而影响其活性的大小。化合物 **4**、**7** 也具有抗 *Candida albicans*、*C. glabrata*、*Aspergillus fumigatus* 等真菌活性^[20], 而对化合物 **5** 和 **6** 的活性研究报道较少。除化合物 **3** 外, 都含有 α , β 不饱和 γ 内酯官能团, 研究表明它是生物活性的一个主要功能团^[19, 21], 因此推测苍耳抑菌活性物质中抗植物病原真菌的活性物质可能是含有 α , β 不饱和 γ 内酯的倍半萜类物质, 但具体物质基础仍有待深入研究。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 75 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] 冯俊涛, 石勇强, 张 兴. 56 种植物抑菌活性筛选试验 [J]. 西北农林科技大学学报, 2001, 29(4): 65-68.
- [3] 冯俊涛, 祝木金, 于平儒, 等. 西北地区植物源杀菌剂初步筛选 [J]. 西北农林科技大学学报, 2002, 30(6): 129-137.
- [4] 李玉平, 慕小倩, 冯俊涛, 等. 几种菊科植物杀菌活性的初步研究 [J]. 西北农林科技大学学报, 2002, 30(1): 68-72.
- [5] 何 静, 沈慧敏, 张新虎. 七种植物粗提物对常见植物病菌的抑菌作用研究 [J]. 甘肃农业大学学报, 2006, 41(5): 67-70.
- [6] 杨顺义, 郭东艳, 沈慧敏, 等. 苍耳抑菌成分提取工艺 [J]. 甘肃农业大学学报, 2006, 41(5): 67-70.
- [7] 张 帆, 杨顺义, 张新虎, 等. 苍耳素 III-1 的分离纯化及鉴定 [J]. 甘肃农业大学学报, 2008, 43(4): 77-81.
- [8] 王 旭, 杨顺义, 张新虎, 等. 苍耳提取物 II 中抑菌成分的分离纯化及其成分鉴定 [J]. 甘肃农业大学学报, 2008, 43(5): 117-121.
- [9] 许玉娟, 柳韶华, 徐 亮, 等. 苍耳中的活性物质在植物保护上的应用 [J]. 农药, 2008, 47(8): 551-553.
- [10] 谭道鹏, 吴志瑰, 褚小兰, 等. 苍耳属植物化学成分研究进展 [J]. 时珍国医国药, 2007, 18(2): 501-502.
- [11] Abdei M M, Dawidar A M, Metwally M A, et al. Xanthanolides from *Xanthium spinosum* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(10): 3461-3462.
- [12] Bohlmann F, Knoll K H, El-Emary N A, et al. Naturally occurring terpene derivatives. Part 214. New type of sesquiterpene lactone from *Pulicaria crispa* [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18(7): 1231-1233.
- [13] Adriana K, Andrea V, Peter F, et al. Xanthanolides with

- antitumour activity from *Xanthium italicum* [J]. *J Biosci*, 2009, 64(5/6): 343-350.
- [14] Marco A J, Juan F S, Julia C, *et al.* Xanthanolides from *Xanthium*: absolute configuration of xanthanol, isoxanthanol and their C-4 epimers [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(6): 1569-1576.
- [15] Bohlmann F, Le Van N. Naturally-occurring terpene derivatives. Part 142. New sesqui- and diterpenes from *Bedfordia salicina* [J]. *Phytochemistry*, 1978, 17: 1173-1178.
- [16] Jong W A, Zaesung N, Shi Y R, *et al.* Isolation of cytotoxic compounds from the leaves of *Xanthium strumarium* L. [J]. *Nat Prod Sci*, 1995, 1(1): 1-4.
- [17] Jose C, Nikolaus H F. Biomimetic transformations of parthenolide [J]. *J Nat Prod*, 1993, 6(1): 90-98.
- [18] Ahmed A A, Jakupovic J, Bohlmann F, *et al.* Sesquiterpene lactones from *Xanthium pungens* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2211-2215.
- [19] Benoit P, Anne L, Denis S, *et al.* Synthesis of reduced xanthatin derivatives and *in vitro* evaluation of their antifungal activity [J]. *J Enzyme Inhib Med Chem*, 2005, 20(6): 575-579.
- [20] Marie L, Anne L, Gerald L, *et al.* Antileishmanial and antifungal activities of xanthanolides isolated from *Xanthium macrocarpum* [J]. *Fitoterapia*, 2005, 76: 363-366.
- [21] 徐任生. 天然产物化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.