

## 飞机草化学成分研究

王 韵<sup>1</sup>, 司马硕丹<sup>1</sup>, 李继霞<sup>1</sup>, 赵 廷<sup>1</sup>, 李 鹭<sup>2</sup>, 王于方<sup>1</sup>, 张嫚丽<sup>1\*</sup>, 史清文<sup>1\*</sup>

1. 河北医科大学药学院, 河北 石家庄 050017

2. 安徽大学化学化工学院, 安徽 合肥 230601

**摘要:** 目的 研究飞机草 *Eupatorium odoratum* 地上部分的化学成分。方法 通过色谱技术进行分离纯化, 利用质谱、核磁共振等波谱技术鉴定化合物的结构。结果 从飞机草地上部分分离得到7个木脂素类化合物及6个其他类型化合物, 分别鉴定为(-)-松脂素(1)、7-甲氧基松脂素(2)、(-)-橄榄脂素(3)、臭矢菜素C(4)、(-)-杜仲树脂酚(5)、(-)-丁香树脂酚(6)、臭矢菜素A(7)、金色酰胺醇酯(8)、天师酸(9)、 $\beta$ -谷甾醇(10)、3 $\beta$ -乙酰基齐墩果酸(11)、乌苏酸(12)和 $\beta$ -胡萝卜苷(13)。结论 化合物1~9、11、12为首次从该属中分离得到, 同时化合物1~7也是该属中首次分得的木脂素类化合物。

**关键词:** 飞机草; (-)-松脂素; 臭矢菜素C; (-)-杜仲树脂酚; 3 $\beta$ -乙酰基齐墩果酸

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2012)12-2351-05

## Study on chemical constituents of *Eupatorium odoratum*

WANG Yun<sup>1</sup>, SIMA Shuo-dan<sup>1</sup>, LI Ji-xia<sup>1</sup>, ZHAO Ting<sup>1</sup>, LI Zhi<sup>2</sup>, WANG Yu-fang<sup>1</sup>, ZHANG Man-li<sup>1</sup>, SHI Qing-wen<sup>1</sup>

1. School of Pharmaceutical Sciences, Hebei Medical University, Shijiazhuang 050017, China

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents in the aerial parts of *Eupatorium odoratum*. **Methods** The chemical constituents in the aerial parts of *E. odoratum* were isolated by chromatography and identified by a comprehensive analysis of the spectral data. **Results** From the ethanol extract in the aerial parts of *E. odoratum*, seven lignans and six other types of compounds were isolated. The compounds were identified as (-)-pinoselinol (1), 7-methoxy-pinoselinol (2), (-)-olivil (3), cleomiscosin C (4), (-)-medioreselinol (5), (-)-syringaresinol (6), cleomiscosin A (7), aurantiamide acetate (8), tianshic acid (9),  $\beta$ -sitosterol (10), 3 $\beta$ -acetyloleanolic acid (11), ursolic acid (12), and  $\beta$ -daucosterol (13). **Conclusion** Compounds 1-9 and 11-12 are isolated from the plants in *Eupatorium* L. for the first time, and compounds 1-7 are also the isolated lignans first from plants of *Eupatorium* L.

**Key words:** *Eupatorium odoratum* L.; (-)-pinoselinol; cleomiscosin C; (-)-medioreselinol; 3 $\beta$ -acetyloleanolic acid

飞机草 *Eupatorium odoratum* L. 为菊科泽兰属多年生草本植物, 在我国主要分布于广东、海南、广西、云南、贵州(西南部)等地。飞机草全草入药, 在我国亦是民间常用草药, 具有散瘀消肿、解毒、止血和杀虫功效, 主要用于跌打肿痛、疮疡肿毒、皮炎和外伤出血<sup>[1]</sup>。现代药理学研究表明飞机草叶的提取物具有抑制绿脓杆菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、淋球菌的活性, 并可促进伤口的愈合<sup>[2-3]</sup>。但是深入系统的化学成分研究及药理活性研究国内外未见报道。故深入系统阐明飞机草的化学成分,

寻找该植物中具有生物活性的成分, 对于已被列为外来入侵植物的飞机草的开发利用、变害为利、变废为宝具有深远的意义。

### 1 仪器与材料

Bruker Avance-500(德国Bruker公司)和Varian Unity Inova 500核磁共振仪(美国Varian公司); Vacuum Generators ZAB-HS型质谱仪(英国VG公司); 薄层色谱和柱色谱用硅胶(300~400目)均为青岛海洋化工厂生产。薄层显色剂为10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>乙醇溶液, 喷雾后加热显色。

收稿日期: 2012-08-10

基金项目: 河北省教育厅青年基金资助项目(2011172); 河北医科大学大学生创新性实验计划项目(2011403)

作者简介: 王 韵(1991-), 女, 山东济南人, 河北医科大学2010级本科生, 从事天然产物化学成分的分离纯化及结构鉴定研究。

\*通讯作者 史清文 Tel: (0311)86265634 E-mail: shiqingwen@hebm.edu.cn

张嫚丽 Tel: (0311)86265634 E-mail: zhang-manli@163.com

飞机草 2011 年采自海南省文昌市, 经河北医科大学王建华教授鉴定为 *Eupatorium odoratum* L. 全草, 样品 (2011-7) 现保存于河北医科大学药学院生药标本室。

## 2 提取与分离

干燥的飞机草地上部分 12 kg, 粉碎后用 95% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩得到浸膏。萃取后得石油醚、二氯甲烷和醋酸乙酯提取物 30、50 和 20 g。石油醚部位经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱 (9:1、9:2、8:2、6:4、1:1), 得组份 Fr. 1~20。其中 Fr. 10 和 Fr. 18 分别经 2 次硅胶柱色谱分离, 得到化合物 **10** (30 mg)、**11** (15 mg)、**12** (10 mg)、**8** (7 mg)。二氯甲烷部位经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-丙酮梯度洗脱 (8:2、7:3、6:4、1:1), 得组份 Fr. 1~10。将 Fr. 7 进行硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (3:2) 等度洗脱, 得到流分 Fr. 7-1~7-13。其中 Fr. 7-9 析出白色固体, 经 Sephadex LH-20 纯化, 得化合物 **1** (20 mg); Fr. 7-12 析出化合物 **9** (15 mg)。Fr. 8 进行硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 (3:2) 等度洗脱, 得到 12 个流分 Fr. 8-1~8-12。分别得到化合物 **2** (10 mg)、**3** (15 mg)、**4** (25 mg)。流分 Fr. 10 进行硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (4:3、1:1、3:4) 梯度洗脱, 得到 11 个流分 Fr. 10-1~10-11。分别得到化合物 **5** (40 mg)、**6** (30 mg) 及 **7** (20 mg)。于醋酸乙酯部位得到化合物 **13** (15 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末状固体 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 357 [M-H]<sup>+</sup>, 339 [M-Me]<sup>+</sup>, 281, 265, 255。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.89 (2H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-2, 2'), 6.88 (2H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5, 5'), 6.81 (2H, dd,  $J = 8.1, 2.2$  Hz, H-6, 6'), 4.73 (2H, d,  $J = 4.2$  Hz, H-7, 7'), 3.09 (2H, m, H-8, 8'), 4.24 (2H, dd,  $J = 9.2, 6.9$  Hz, H-9a, 9'a), 3.87 (2H, dd,  $J = 9.2, 3.8$  Hz, H-9b, 9'b), 3.90 (6H, s, 3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 5.57 (2H, brs, 4, 4'-OH); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 132.8 (C-1, 1'), 108.4 (C-2, 2'), 146.5 (C-3, 3'), 145.4 (C-4, 4'), 114.0 (C-5, 5'), 118.8 (C-6, 6'), 85.7 (C-7, 7'), 54.0 (C-8, 8'), 71.5 (C-9, 9'), 55.7 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[4]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为 (-)-松脂素。

化合物 **2**: 白色粒状结晶 (丙酮)。ESI-MS  $m/z$ : 387 [M-H]<sup>+</sup>, 373 [M-Me]<sup>+</sup>, 355 [M-Me-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.01 (1H, brs, H-2),

6.90 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5), 6.99 (1H, brd,  $J = 7.8$  Hz, H-6), 3.30 (1H, q,  $J = 9.0$  Hz, H-8), 4.09 (1H, dd,  $J = 9.0, 6.6$  Hz, H-9a), 4.03 (1H, dd,  $J = 9.0, 1.8$  Hz, H-9b), 6.92 (1H, brs, H-2'), 6.88 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5'), 6.83 (1H, dd,  $J = 7.8, 1.8$  Hz, H-6'), 4.45 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-7'), 3.02 (1H, ddd,  $J = 9.6, 6.6, 1.8$  Hz, H-8'), 3.79 (1H, t,  $J = 9.0$  Hz, H-9'a), 3.06 (1H, dd,  $J = 9.6, 6.4$  Hz, H-9'b), 3.93 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.90 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 5.64 (1H, s, 4-OH), 5.58 (1H, s, 4'-OH), 2.96 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 7-甲氧基松脂素。

化合物 **3**: 白色粒状结晶 (丙酮)。ESI-MS  $m/z$ : 375 [M-H]<sup>+</sup>, 360 [M-H-Me]<sup>+</sup>, 345 [M-H-2Me]<sup>+</sup>, 327 [M-H-2Me-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.00 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-2), 6.86 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5), 6.85 (1H, dd,  $J = 7.8, 1.2$  Hz, H-6), 4.69 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-7), 2.48 (1H, dd,  $J = 7.5, 5.8$  Hz, H-8), 3.95 (1H, ddd,  $J = 11.0, 7.2, 4.3$  Hz, H-9a), 3.82 (1H, ddd,  $J = 11.0, 5.2, 5.1$  Hz, H-9b), 6.81 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2'), 6.87 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5'), 6.77 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.9$  Hz, H-6'), 3.05 (1H, d,  $J = 13.8$  Hz, H-7'a), 2.94 (1H, d,  $J = 13.8$  Hz, H-7'b), 3.91 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-9'a), 3.67 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-9'b), 3.89 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.88 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 5.61 (1H, s, 4-OH), 1.64 (1H, brt,  $J = 4.3$  Hz, 9-OH), 5.57 (1H, s, 4'-OH), 2.22 (1H, s, 8'-OH); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 133.8 (C-1), 108.7 (C-2), 146.8 (C-3), 145.4 (C-4), 114.1 (C-5), 119.3 (C-6), 83.2 (C-7), 59.0 (C-8), 60.7 (C-9), 128.2 (C-1'), 112.8 (C-2'), 146.6 (C-3'), 144.7 (C-4'), 114.5 (C-5'), 122.9 (C-6'), 39.2 (C-7'), 81.3 (C-8'), 77.0 (C-9'), 55.9 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.0 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 (-)-橄榄脂素。

化合物 **4**: 白色针晶 (丙酮)。ESI-MS  $m/z$ : 417 [M+H]<sup>+</sup>, 399 [M-OH]<sup>+</sup>, 387 [M-H-CO]<sup>+</sup>, 367。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.33 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-3), 7.63 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-4), 6.54 (1H, s, H-5), 6.68 (2H, s, H-2', 6'), 5.04 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-7'), 4.10 (1H, dt,  $J = 8.3, 3.8$  Hz, H-8'), 3.58 (1H, brt,  $J = 10.0$  Hz, H-9'a), 3.96 (1H, brd,  $J = 11.3$  Hz, H-9'b), 2.15 (1H, brt,  $J = 7.6$  Hz, 9'-OH), 5.61 (1H, s, 4'-OH), 3.89 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.91 (6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 160.6 (C-2),

114.2 (C-3), 143.8 (C-4), 100.3 (C-5), 146.0 (C-6), 137.4 (C-7), 131.8 (C-8), 138.3 (C-9), 111.7 (C-10), 126.1 (C-1'), 104.4 (C-2', 6'), 147.4 (C-3', 5'), 135.7 (C-4'), 76.8 (C-7'), 78.3 (C-8'), 61.2 (C-9'), 56.5 (3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 56.3 (6-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为臭矢菜素 C。

化合物 **5**: 白色粒状结晶 (丙酮)。ESI-MS  $m/z$ : 389 [M+H]<sup>+</sup>, 371 [M-OH]<sup>+</sup>, 353 [M+H-2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 265, 235, 205。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.58 (2H, s, H-2, 6), 4.71 (1H, d,  $J = 4.7$  Hz, H-7), 3.09 (2H, m, H-8, 8'), 4.27 (1H, dd,  $J = 8.9, 6.8$  Hz, H-9a), 3.89 (1H, m, H-9b), 6.89 (1H, brs, H-2'), 6.88 (1H, d, H-5'), 6.81 (1H, dd,  $J = 8.0, 0.9$  Hz, H-6'), 4.74 (1H, d,  $J = 4.3$  Hz, H-7'), 3.09 (2H, m, H-8, 8'), 4.24 (1H, dd,  $J = 8.7, 6.6$  Hz, H-9'a), 3.89 (1H, m, H-9'b), 3.89 (9H, s, 3, 5, 3'-OCH<sub>3</sub>), 5.48 (1H, s, 4-OH), 5.58 (1H, s, 4'-OH); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 132.1 (C-1), 102.7 (C-2, 6), 147.2 (C-3, 5), 134.3 (C-4), 85.8 (C-7), 54.4 (C-8), 71.9 (C-9), 132.9 (C-1'), 108.6 (C-2'), 146.7 (C-3'), 145.3 (C-4'), 114.3 (C-5'), 118.9 (C-6'), 86.1 (C-7'), 54.1 (C-8'), 71.6 (C-9'), 56.4 (3, 5-OCH<sub>3</sub>), 56.0 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 (-)-杜仲树脂酚。

化合物 **6**: 白色粒状结晶 (丙酮)。ESI-MS  $m/z$ : 419 [M+H]<sup>+</sup>, 401 [M-OH]<sup>+</sup>, 383 [M+H-2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 265, 235, 205。其离子碎片与化合物 **5** 很相似, 相对分子质量仅相差 1 个甲氧基。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.56 (2H, brs, H-2, 2'), 4.71 (2H, d,  $J = 4.2$  Hz, H-7, 7'), 3.08 (2H, m, H-8, 8'), 4.26 (2H, dd,  $J = 9.2, 6.8$  Hz, H-9a, 9'a), 3.89 (2H, dd,  $J = 9.2, 3.6$  Hz, H-9b, 9'b), 3.87 (-OCH<sub>3</sub>), 5.56 (2H, s, 4, 4'-OH); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 131.2 (C-1, 1'), 102.6 (C-2, 2'), 147.1 (C-3, 3'), 134.2 (C-4, 4'), 86.0 (C-7, 7'), 54.2 (C-8, 8'), 71.7 (C-9), 56.3 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[4]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 (-)-丁香树脂酚。

化合物 **7**: 白色针晶 (丙酮)。ESI-MS  $m/z$ : 387 [M+H]<sup>+</sup>, 409 [M+Na]<sup>+</sup>, 425 [M+K]<sup>+</sup>, 362 [M+H-Me]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.30 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-3), 7.92 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-4), 6.88 (1H, s, H-5), 6.99 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 6.78 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.84 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, H-6'), 4.95 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-7'), 4.28 (1H, m, H-8'),

3.34 (1H, m, H-9'a), 3.64 (1H, m, H-9'b), 3.75 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.74 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 5.04 (1H, s, 9'-OH), 9.17 (1H, s, 4'-OH); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 160.4 (C-2), 113.6 (C-3), 145.2 (C-4), 101.2 (C-5), 145.7 (C-6), 137.5 (C-7), 132.1 (C-8), 138.5 (C-9), 111.7 (C-10), 127.1 (C-1'), 112.4 (C-2'), 148.0 (C-3'), 147.7 (C-4'), 115.8 (C-5'), 121.2 (C-6'), 76.7 (C-7'), 78.3 (C-8'), 60.3 (C-9'), 56.2 (6-OCH<sub>3</sub>), 56.3 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为臭矢菜素 A。

化合物 **8**: 白色羽状结晶 (丙酮)。ESI-MS  $m/z$ : 445 [M+H]<sup>+</sup>, 467 [M+Na]<sup>+</sup>, 483 [M+K]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.01 (3H, s, H-1), 3.91 (1H, dd,  $J = 11.4, 4.8$  Hz, H-3a), 3.79 (1H, dd,  $J = 11.4, 4.2$  Hz, H-3b), 4.33 (1H, m, H-4), 5.87 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-5), 4.74 (1H, dd,  $J = 7.8, 1.8$  Hz, H-7), 6.70 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-8), 3.21 (1H, dd,  $J = 6.0, 7.8$  Hz, H-10a), 2.73 (1H, dd,  $J = 13.8, 6.4$  Hz, H-10b), 2.73 (2H, dd,  $J = 13.8, 7.2$  Hz, H-11), 7.69 (2H, brd,  $J = 7.2$  Hz, H-2', 6'), 7.27 (2H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-3', 5'), 7.43 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-4'), 7.22 (2H, brd,  $J = 8.4$  Hz, H-2'', 6''), 7.15 (3H, m, H-3'', 4'', 5''), 7.05 (2H, brd,  $J = 6.6$  Hz, H-2''', 6'''), 7.13 (3H, m, H-3''', 4''', 5'''); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 20.8 (C-1), 170.7 (C-2), 64.5 (C-3), 49.4 (C-4), 170.1 (C-6), 54.9 (C-7), 167.0 (C-9), 38.4 (C-10), 37.4 (C-11), 133.6 (C-1'), 128.6 (C-2', 6'), 128.7 (C-3', 5'), 131.9 (C-4'), 136.6 (C-1''), 129.2 (C-2'', 6''), 128.7 (C-3'', 4'', 6''), 136.6 (C-1'''), 129.1 (C-2''', 6'''), 128.7 (C-3''', 5'''), 126.7 (C-4''')。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为金色酰胺醇酯。

化合物 **9**: 白色针晶 (丙酮)。ESI-MS  $m/z$ : 329 [M-H]<sup>+</sup>, 229, 211。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 2.27 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-2), 1.58 (2H, q,  $J = 7.5$  Hz, H-3), 1.31 (2H, m, H-4), 1.30 (2H, m, H-5), 1.49 (4H, m, H-6, 7), 4.05 (1H, q,  $J = 5.9$  Hz, H-8), 5.72 (1H, dd,  $J = 15.5, 5.7$  Hz, H-9), 5.66 (1H, ddd,  $J = 15.5, 6.2, 0.7$  Hz, H-10), 3.84 (1H, t,  $J = 6.2$  Hz, H-11), 3.34 (1H, ddd,  $J = 8.2, 6.2, 2.1$  Hz, H-12), 1.40~1.60 (10H, m, H-13~17), 0.87 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz, 18-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 174.6 (C-1), 34.1 (C-2), 25.6 (C-3), 29.7 (C-4), 30.2 (C-5, 6), 38.4 (C-7), 72.1 (C-8), 136.6 (C-9), 130.5

(C-10), 76.2 (C-11), 75.2 (C-12), 33.5 (C-13), 32.7 (C-14~16), 23.3 (C-17), 14.3 (C-18)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为天师酸。

化合物 **10**: 白色针晶 (丙酮)。与  $\beta$ -谷甾醇对照品共薄层, 3 种展开系统下斑点颜色及 Rf 值均相同, 故鉴定化合物 **10** 为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 **11**: 白色粉末状固体 (醋酸乙酯)。ESI-MS  $m/z$ : 499  $[M+H]^+$ , 456。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.61 (1H, m, H-1e), 1.05 (1H, m, H-1a), 1.63 (2H, m, H-2), 4.50 (1H, brdd,  $J = 8.6, 7.1$  Hz, H-3), 0.84 (1H, d,  $J = 11.0$  Hz, H-5), 1.52 (1H, m, H-6a), 1.38 (1H, m, H-6e), 1.47 (1H, m, H-7a), 1.30 (1H, m, H-7e), 1.57 (1H, m, H-9), 1.89 (2H, m, H-11), 5.29 (1H,  $J = 3.3$  Hz, H-12), 1.72 (1H, d,  $J = 13.6, 3.8$  Hz, H-15a), 1.08 (1H, m, H-15e), 2.00 (1H, d,  $J = 13.6, 3.8$  Hz, H-16a), 1.63 (1H, m, H-16e), 2.82 (1H, dd,  $J = 13.6, 4.1$  Hz, H-18), 1.63 (1H, m, H-19a), 1.16 (1H, m, H-19e), 1.35 (1H, m, H-21a), 1.22 (1H, m, H-21e), 1.78 (1H, m, H-22a), 1.58 (1H, m, H-22e), 0.86 (3H, s, 4a-CH<sub>3</sub>), 0.84 (3H, s, 4e-CH<sub>3</sub>), 0.78 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 0.95 (3H, s, 10-CH<sub>3</sub>), 1.14 (3H, s, 14-CH<sub>3</sub>), 0.92 (3H, s, 20-CH<sub>3</sub>), 0.94 (3H, s, 20-CH<sub>3</sub>), 2.05 (3H, s, 3-Ac); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 37.9 (C-1), 27.7 (C-2), 81.0 (C-3), 37.4 (C-4), 55.1 (C-5), 17.9 (C-6), 32.4 (C-7), 39.2 (C-8), 47.4 (C-9), 36.7 (C-10), 23.1 (C-11), 122.6 (C-12), 143.3 (C-13), 41.3 (C-14), 27.3 (C-15), 22.7 (C-16), 46.4 (C-17), 40.9 (C-18), 45.5 (C-19), 30.4 (C-20), 33.5 (C-21), 32.1 (C-22), 16.2 (4a-CH<sub>3</sub>), 27.9 (4e-CH<sub>3</sub>), 16.6 (8-CH<sub>3</sub>), 15.2 (10-CH<sub>3</sub>), 25.7 (14-CH<sub>3</sub>), 32.8 (20-CH<sub>3</sub>), 23.3 (20-CH<sub>3</sub>), 21.0, 170.9 (3H, s, 3-Ac), 182.4 (17-COOH)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为 3 $\beta$ -乙酰基齐墩果酸。

化合物 **12**: 白色粉末状固体 (丙酮)。ESI-MS  $m/z$ : 457  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.64 (1H, m, H-1e), 0.99 (1H, m, H-1a), 1.58 (2H, m, H-2), 3.22 (1H, brdd,  $J = 11.3, 4.2$  Hz, H-3), 0.72 (1H, d,  $J = 11.0$  Hz, H-5), 1.53 (1H, m, H-6a), 1.36 (1H, m, H-6e), 1.74 (1H, m, H-7a), 1.67 (1H, m, H-7e), 1.50 (1H, m, H-9), 1.92 (2H, m, H-11), 5.25 (1H,  $J = 3.5$  Hz, H-12), 1.87 (1H, m, H-15a), 1.09 (1H, m, H-15e), 2.01 (1H, m, H-16a), 1.66 (1H, m, H-16e), 2.19 (1H, d,  $J = 11.0$  Hz, H-18), 1.33 (1H, m, H-19), 1.01 (1H,

m, H-20), 1.51 (1H, m, H-21a), 1.31 (1H, m, H-21e), 1.728 (1H, m, H-22a), 1.67 (1H, m, H-22e), 0.77 (3H, s, 4a-CH<sub>3</sub>), 0.99 (3H, s, 4e-CH<sub>3</sub>), 0.79 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>), 0.93 (3H, s, 10-CH<sub>3</sub>), 1.08 (3H, s, 14-CH<sub>3</sub>), 0.86 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 0.94 (3H, s, 20-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.6 (C-1), 27.2 (C-2), 79.1 (C-3), 38.7 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 33.0 (C-7), 39.5 (C-8), 47.5 (C-9), 37.0 (C-10), 23.3 (C-11), 125.9 (C-12), 137.5 (C-13), 42.0 (C-14), 28.0 (C-15), 24.0 (C-16), 47.9 (C-17), 52.7 (C-18), 39.1 (C-19), 38.8 (C-20), 30.6 (C-21), 36.7 (C-22), 15.6 (4a-CH<sub>3</sub>), 28.1 (4e-CH<sub>3</sub>), 17.1 (8-CH<sub>3</sub>), 15.5 (10-CH<sub>3</sub>), 23.6 (14-CH<sub>3</sub>), 17.0 (19-CH<sub>3</sub>), 21.2 (20-CH<sub>3</sub>), 182.4 (17-COOH)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为乌苏酸。

化合物 **13**: 白色粉末状固体 (醋酸乙酯)。Molish 反应阳性, 10% 硫酸乙醇溶液喷雾加热显紫红色。与  $\beta$ -胡萝卜素对照品共薄层, 3 种展开系统下斑点颜色及 Rf 值均相同, 故鉴定化合物 **13** 为  $\beta$ -胡萝卜素。

#### 4 生物活性筛选

将化合物 **1**~**7**、**11**、**12** 在质量浓度为 1、10、100  $\mu\text{g/mL}$  下, 进行了人宫颈癌细胞株 (HeLa)、人卵巢透明癌细胞株 (HOC-21)、人脑神经胶质瘤细胞株 (U251SP 和 T-98)、人肺癌细胞株 (PC-6)、人肺扁平上皮癌细胞株 (QG-56)、人肝癌细胞株 (HLE)、人黑色素瘤细胞株 (MM1-CB 和 HMV-1) 等人肿瘤细胞株的增殖抑制活性筛选。结果, 化合物 **11** 在终质量浓度为 100  $\mu\text{g/mL}$  与阳性对照顺铂处理上述细胞 48 h, 显示了一定的抑制细胞增殖的活性, 其肿瘤细胞存活率为 3.73%~7.48% (同等浓度下顺铂处理存活率为 24.71%~83.61%), 但此增殖抑制活性无剂量依赖性, 推测可能为细胞毒活性。

#### 参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1979.
- [2] Phan T T, Hughes M A, Cherry G W. Effects of an aqueous extract from the leaves of *Chromolaena odorata* on the proliferation of human keratinocytes and on their migration in an *in vitro* model of reepithelialization [J]. *Wound Repair Regen*, 2001, 9(4): 305-313.
- [3] Thang P T, Patrick S, Teik L S, et al. Anti-oxidant effects of the extracts from the leaves of *Chromolaena odorata* on human dermal fibroblasts and epidermal keratinocytes [J]. *Wound Repair Regen*, 2001, 9(4): 305-313.

- cytes against hydrogen peroxide and hypoxanthine-xanthine oxidase induced damage [J]. *Burns*, 2001, 27(4): 319-327.
- [4] 张强, 孙隆儒. 白马骨根的化学成分研究 [J]. *中药材*, 2006, 29(8): 786-788.
- [5] Archard M A, Gill M, Strauch R J. Anthraquinones from the genus *Cortinarius* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(11): 2755-2758.
- [6] Liu L H, Pu J X, Zhao J F, et al. A new lignan from *Boschniakia himalaica* [J]. *Chin Chem Lett*, 2004, 15(1): 43-45.
- [7] Yoshikawa K, Kawahara Y, Arihara S, et al. Aromatic compounds and their antioxidant activity of *Acer saccharum* [J]. *J Nat Med*, 2011, 65(1): 191-193.
- [8] 李丹, 刘明生, 李占林. 海南裂叶山龙眼化学成分的研究 II [J]. *中国中药杂志*, 2008, 33(4): 409-411.
- [9] Kan S, Chen G Y, Han C R, et al. Chemical constituents from the roots of *Xanthium sibiricum* [J]. *Nat Prod Res*, 2011, 25(13): 1243-1249.
- [10] 郑飞龙, 罗跃华, 魏孝义, 等. 千金子中非萜类化学成分的研究 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2009, 17(3): 298-301.
- [11] 相宇, 姚源璋, 周秋香, 等. 猪毛菜中一新黄酮苷 [J]. *中草药*, 2009, 40(12): 1858-1860.
- [12] 王安伟, 陈光英, 尹文清, 等. 大叶鱼骨木茎的化学成分研究 [J]. *林业化学与工业*, 2008, 28(2): 124-126.
- [13] 刘坤, 公维镇, 王俊丽, 等. 银莲花化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(3): 448-451.

## 《中草药》杂志最新佳绩

《中草药》杂志2011年荣获**第二届中国出版政府奖**，中国出版政府奖是国家新闻出版行业的最高奖，第二届中国出版政府奖首次设立期刊奖，《中草药》等10种科技期刊获此殊荣。2011年3月18日于北京举行了盛大的颁奖典礼。

《中国科技期刊引证报告》2011年12月2日发布：《中草药》杂志2010年总被引频次6178，名列我国科技期刊第14名，中医学与中药类期刊**第1名**；**影响因子0.904**，基金论文比0.680，权威因子2269.200；综合评价总分76.6，位列中医学与中药学类期刊第1名。连续7年（2005—2011年）荣获“百种中国杰出学术期刊”，再次荣获“中国精品科技期刊”（2008年首次设立，每3年一届），荣获天津市第十届优秀期刊评选特别奖。

中国知网（CNKI）《中国学术期刊影响因子年报》2011年12月22日发布：《中草药》杂志总被引频次16359，影响因子1.453，位列中医学与中药学期刊第1名，基金论文比0.74，WEB下载量39.1万次。

注册商标“**中草药**®”2011年被评为天津市著名商标。