广升麻的化学成分研究

唐海姣[1]，范春林[2*]，王贵阳[2]，魏　伟[1]，王　英[2]，叶文才[1,2*]

1. 中国药科大学中药学院 天然药物化学教研室，江苏 南京　210009
2. 暨南大学药学院 中药及天然药物研究所，广东 广州　510632

摘　要：目的　研究麻花头属植物麻花头 *Serratula chinensis* 干燥块根的化学成分。**方法**　采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱和制备 HPLC 等方法进行分离，并通过理化常数和 NMR 等各种波谱学方法鉴定化合物结构。**结果**　从广升麻干燥块根 95%乙醇提取物的正丁醇部位分离得到了 16 个化合物，分别鉴定为 20-羟基蜕皮甾酮（**1**）、polypodine B（**2**）、carthamosterone（**3**）、20, 22-异丙叉基-20-羟基蜕皮甾酮（**4**）、24-*epi*-abutasterone（**5**）、polypodine C（**6**）、coronatasterone（**7**）、20-羟基蜕皮甾酮 2-*O*-β-*D*-葡萄糖苷（**8**）、20-羟基蜕皮甾酮 25-*O*-β-*D*-葡萄糖苷（**9**）、polypodine B 20, 22-acetonide（**10**）、shidasterone（**11**）、2-*O*-乙酰基-20-羟基蜕皮甾酮（**12**）、3-*O*-乙酰基-20-羟基蜕皮甾酮（**13**）、20-羟基蜕皮甾酮-20, 22-缩丁醛（**14**）、24-methylene-shidasterone（**15**）及 ajugasterone D（**16**）。**结论**　化合物 **2**、**4**、**5**、**7**～**10**、**12**、**15**、**16** 为首次从该植物中分离得到，化合物 **5**、**7**～**10**、**16** 为首次从麻花头属植物中分离得到。

关键词：麻花头属；广升麻；20-羟基蜕皮甾酮；20, 22-异丙叉基-20-羟基蜕皮甾酮；20-羟基蜕皮甾酮 2-*O*-β-*D*-葡萄糖苷

中图分类号：R284.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2014)07 - 0906 - 07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.07.003

Chemical constituents from roots tubers of *Serratula chinensis*

TANG Hai-jiao[1], FAN Chun-lin[2], WANG Gui-yang[2], WEI Wei[1], WANG Ying[2], YE Wen-cai[1, 2]

1. Department of Natural Medicinal Chemistry, College of Chinese Materia Medica, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China
2. Institute of Chinese Materia Medica and Natural Products, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Objective　To study the chemical constituents from the roots tubers of *Serratula chinensis*. **Methods**　The chemical constituents were separated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, ODS column chromatographies, and preparative HPLC. Their structures were determined by physicochemical properties and spectral data. **Results**　Sixteen compounds (ecdysteroids) were isolated from the n-butanol fraction of 95% ethanol extract in the root tubers of *S. chinensis*, and their structures were identified as 20-hydroxyecdysone (**1**), polypodine B (**2**), carthamosterone (**3**), 20-hydroxyecdysone-20, 22-monoacetonide (**4**), 24-*epi*-abutasterone (**5**), polypodine C (**6**), coronatasterone (**7**), 20-hydroxyecdysone 2-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**8**), 20-hydroxyecdysone 25-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**9**), polypodine B 20, 22-acetonide (**10**), shidasterone (**11**), 2-*O*-acetyl-20-hydroxyecdysone (**12**), 3-*O*-acetyl-20-hydroxyecdysone (**13**), 20-hyderoxyecdysone-20, 22-butylidene acetal (**14**), 24-methylene-shidasterone (**15**), and ajugasterone D (**16**). **Conclusion**　Compounds **2**, **4**, **5**, **7**—**10**, **12**, **15,** and **16** are isolated from this plant for the first time, and compounds **5**, **7**—**10,** and **16** are found in the plants of genus *Serratula* L. for the first time.

Key words: *Serratula* L.; roots tubers of *Serratula chinensis*; 20-hydroxyecdysone; 20-hydroxyecdysone-20, 22-monoacetonide; 20-hydroxyecdysone 2-*O*-β-*D*-glucopyranoside

广升麻 *Serratulae Chinensis Radix* 为菊科植物麻花头 *Serratula chinensis* S. Moore 的干燥块根，分布于广东、广西、福建、湖南等地区[1]，在岭南地区较为常用，为中药升麻的代用品。该植物具有升阳、散风、解毒、透疹等功能，主治麻疹、斑疹不透、久泻脱肛、子宫脱垂，以及风热引起的牙痛、

收稿日期：2014-01-14

基金项目：国家药品标准提高暨 2015 版药典科研任务项目（YDC-113）

作者简介：唐海姣（1987—），女，在读硕士，研究方向为中药及天然药物活性成分研究。

***通信作者**　范春林　Tel: (020)85222653　E-mail: jnuchunlin@163.com

叶文才　Tel: (020)85221559　E-mail: chyewc@gmail.com

头痛等症[2]。有研究表明，广升麻中主要含有蜕皮甾酮类、植物鞘酯类和挥发油类等成分[3-5]，其中，蜕皮甾酮类化合物是广升麻中的主要活性成分，具有治疗脑血管疾病的作用[6]。为进一步研究广升麻的化学成分，合理开发利用广升麻植物资源，本实验对该植物95%乙醇提取物的正丁醇部位进行了系统的化学成分研究，从中分离得到了 16 个化合物，经理化常数和各种波谱学方法鉴定了结构，分别为 20-羟基蜕皮甾酮（20-hydroxyecdysone，**1**）、polypodine B（**2**）、carthamosterone（**3**）、20, 22-异丙叉基-20-羟基蜕皮甾酮（20-hydroxyecdysone-20, 22-monoacetonide，**4**）、24-*epi*-abutasterone（**5**）、polypodine C（**6**）、coronatasterone（**7**）、20-羟基蜕皮甾酮 2-*O*-β-*D*-葡萄糖苷（20-hydroxyecdysone 2-*O*-β-*D*-glucopyranoside，**8**）、20-羟基蜕皮甾酮 25-*O*-β-*D*-葡萄糖苷（20-hydroxyecdysone 25-*O*-β-*D*-glucopyranoside，**9**）、polypodine B 20, 22-acetonide（**10**）、shidasterone（**11**）、2-*O*-乙酰基-20-羟基蜕皮甾酮（2-*O*-acetyl-20-hydroxyecdysone，**12**）、3-*O*-乙酰基-20-羟基蜕皮甾酮（3-*O*-acetyl-20-hydroxyl-ecdysone，**13**）、20-羟基蜕皮甾酮-20, 22-缩丁醛（20-hyderoxyecdysone-20, 22-butylidene acetal，**14**）、24-methylene-shidasterone（**15**）、ajugasterone D（**16**）。这些成分均为蜕皮甾酮类化合物，其中化合物 **2**、**4**、**5**、**7**～**10**、**12**、**15**、**16** 为首次从该植物中分离得到，化合物 **5**、**7**～**10**、**16** 为首次从麻花头属中分离得到。

1 仪器与材料

X—5 型显微熔点测定仪（北京泰克仪器有限公司）；Jasco FI/IR—480 Plus Fourier Transform 红外光谱仪、Jasco V—550 紫外-可见分光光度仪、Jasco P—1020 旋光仪（日本 Jasco）；Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪；Bruker AV—300、Bruker AV—400、Bruker AV—500 型核磁共振仪（德国 Bruker）；Agilent 1260 系列高效液相色谱仪；Agilent 1260 系列制备高效液相色谱仪（美国 Agilent）；薄层色谱硅胶 GF_{254} 薄层预制板为烟台化学工业研究所产品；柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品；Sephadex LH-20（美国 Pharmacia 公司）；分析用 HPLC 色谱柱为 COSMOSIL $5C_{18}$-MS-II 色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）；制备用 HPLC 色谱柱为 Cosmosil $5C_{18}$-MS-II 色谱柱（250 mm×20 mm，5 μm）。所用试剂均为色谱纯或分析纯。

广升麻药材于 2012 年 10 月收集于广东省清平药材市场，经暨南大学药学院周光雄教授鉴定为菊科麻花头属植物麻花头 *Serratula chinensis* S. Moore 的干燥块根，标本（20121015）保存于暨南大学药学院中药及天然药物研究所。

2 提取与分离

取麻花头干燥块根 20 kg，粉碎（过 10～20 目筛），加 95%乙醇（约 300 L）渗漉提取，渗漉液浓缩至无醇味。浓缩液加水混悬，依次用石油醚（60～90 ℃）、醋酸乙酯、正丁醇萃取。正丁醇部位减压浓缩至干，得浸膏 198 g。取浸膏（190 g）甲醇溶解，用 100～200 目硅胶拌样，经硅胶柱色谱，以氯仿-甲醇（100∶0→0∶100）梯度洗脱，TLC 检识，合并得到 10 个馏份（Fr. 1～10）。Fr. 3（40 g）用 100～200 目硅胶拌样，经硅胶柱色谱，以氯仿-甲醇（100∶0→0∶100）梯度洗脱得到组分 C1～C7，组分 C2（1.65 g）经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、ODS 柱色谱以及制备 HPLC（19%乙腈，体积流量 6 mL/min）分离得到化合物 **1**（50 mg）、**2**（20 mg）、**3**（10 mg）、**4**（20 mg）。Fr. 4（8 g）经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离，用甲醇洗脱，TLC 检识，合并得到组分 D1～D3。D3（5 g）经 ODS 柱色谱、制备 HPLC 分离得到化合物 **5**（15 mg）、**6**（12 mg）和 **7**（4 mg）。Fr. 6（13.1 g）经过 ODS 柱色谱、制备 HPLC 分离得到化合物 **8**（10 mg）和 **9**（7 mg）。Fr. 2（28 g）经硅胶色谱（氯仿-丙酮梯度洗脱）、ODS 柱色谱、制备 HPLC（35%乙腈，体积流量 6 mL/min）得到化合物 **10**（8 mg）、**11**（7 mg）、**12**（5 mg）、**13**（30 mg）、**14**（28 mg）、**15**（4 mg）和 **16**（3 mg）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色粉末（甲醇），mp 243～245 ℃。$[\alpha]_D^{25}$＋49.01° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显紫色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 242。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 389, 1 650, 2 968, 2 926, 1 378。ESI-MS *m*/*z*: 983 $[2M+Na]^+$, 503 $[M+Na]^+$，相对分子质量为 480。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推断该化合物的分子式为 $C_{27}H_{44}O_7$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 5.87 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 1.26 (3H, s, H-21), 1.26 (3H, s, H-27), 1.25 (3H, s, H-26), 1.03 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, s, H-18), 3.90 (1H, dt, J = 11.6, 3.2 Hz, H-2), 4.01 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-3), 2.44 (1H, m, H-5), 3.21 (1H, m, H-9), 2.44 (1H, m, H-17), 3.37 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-22)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 37.3 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.8

(C-4), 51.8 (C-5), 206.5 (C-6), 122.1 (C-7), 167.9 (C-8), 35.1 (C-9), 39.2 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 48.6 (C-13), 85.3 (C-14), 31.8 (C-15), 21.5 (C-16), 50.5 (C-17), 18.1 (C-18), 24.4 (C-19), 77.9 (C-20), 21.0 (C-21), 78.4 (C-22), 27.3 (C-23), 42.3 (C-24), 71.3 (C-25), 28.9 (C-26), 29.7 (C-27)。以上数据与文献报道一致[5]，故鉴定化合物 **1** 为 20-羟基蜕皮甾酮。

化合物 **2**：白色粉末（甲醇），mp 256～257 ℃，$[\alpha]_D^{25}$＋79.5° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显紫色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 242。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 300, 2 965, 2 933, 1 685, 1 471, 1 081。ESI-MS *m*/*z*: 1 015 $[2M+Na]^+$, 519 $[M+Na]^+$，相对分子质量为 496。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推测其分子式为 $C_{27}H_{44}O_8$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 5.93 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-7), 1.26 (3H, s, H-21), 1.27 (3H, s, H-27), 1.26 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-19), 0.96 (3H, s, H-18), 4.03 (1H, m, H-2), 4.07 (1H, m, H-3), 3.25 (1H, m, H-9), 2.46 (1H, t, *J* = 8.6 Hz, H-17), 3.37 (1H, m, H-22)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 34.1 (C-1), 68.3 (C-2), 70.2 (C-3), 36.1 (C-4), 80.3 (C-5), 202.4 (C-6), 120.4 (C-7), 167.6 (C-8), 38.9 (C-9), 45.5 (C-10), 22.5 (C-11), 32.5 (C-12), 48.4 (C-13), 85.0 (C-14), 31.7 (C-15), 21.4 (C-16), 50.4 (C-17), 16.9 (C-18), 18.0 (C-19), 77.9 (C-20), 21.0 (C-21), 78.4 (C-22), 27.3 (C-23), 42.3 (C-24), 71.3 (C-25), 29.0 (C-26), 29.7 (C-27)。以上数据与文献报道一致[7]，故鉴定化合物 **2** 为 polypodine B。

化合物 **3**：白色油状固体，$[\alpha]_D^{25}$＋51.5° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显橙红色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 242。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 420, 2 967, 2 935, 1 732, 1 650, 1 471, 1 081。ESI-MS *m*/*z*: 1 059 $[2M+Na]^+$, 541 $[M+Na]^+$，相对分子质量为 518。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推测其分子式为 $C_{29}H_{42}O_8$。^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD) δ: 5.80 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-7), 1.25 (3H, s, H-21), 1.46 (3H, s, H-27), 1.46 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, s, H-18), 3.81 (1H, dt, *J* = 11.7, 3.0 Hz, H-2), 3.93 (1H, s, H-3), 2.38 (1H, m, H-5), 3.13 (1H, m, H-9), 2.56 (1H, d, *J* = 17.3 Hz, H-17), 3.69 (1H, d, *J* = 9.9 Hz, H-22), 5.91 (1H, s, H-28)；^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3OD) δ: 37.4 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.8 (C-4), 51.8 (C-5), 206.4 (C-6), 122.3 (C-7), 167.6 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.5 (C-11), 32.4 (C-12), 48.5 (C-13), 85.3 (C-14), 31.8 (C-15), 21.6 (C-16), 50.5 (C-17), 18.0 (C-18), 24.5 (C-19), 77.5 (C-20), 21.5 (C-21), 75.5 (C-22), 30.7 (C-23), 174.6 (C-24), 89.7 (C-25), 25.0 (C-26), 24.8 (C-27), 115.5 (C-28), 178.9 (C-29)。以上数据与文献报道一致[5]，故鉴定化合物 **3** 为 carthamosterone。

化合物 **4**：白色无定形粉末，mp 220～222 ℃，$[\alpha]_D^{25}$＋47.5° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显紫色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 220, 245。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 419, 2 966, 2 937, 1 652, 1 374, 1 057。ESI-MS *m*/*z*: 1 063 $[2M+Na]^+$, 543 $[M+Na]^+$，相对分子质量为 520。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推测分子式为 $C_{30}H_{48}O_7$。^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 5.81 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-7), 1.24 (3H, s, H-21), 1.25 (3H, s, H-27), 1.25 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-19), 0.86 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 37.5 (C-1), 66.8 (C-2), 66.5 (C-3), 31.7 (C-4), 50.2 (C-5), 202.9 (C-6), 120.6 (C-7), 164.6 (C-8), 33.2 (C-9), 36.6 (C-10), 20.9 (C-11), 30.6 (C-12), 46.6 (C-13), 83.1 (C-14), 30.2 (C-15), 20.2 (C-16), 48.8 (C-17), 16.8 (C-18), 24.1 (C-19), 81.7 (C-20), 23.4 (C-21), 84.3 (C-22), 26.9 (C-23), 41.1 (C-24), 68.4 (C-25), 29.8 (C-26), 29.0 (C-27), 106.1 (C-28), 29.0 (C-29), 21.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致[8]，故鉴定化合物 **4** 为 20, 22-异丙叉基-20-羟基蜕皮甾酮。

化合物 **5**：白色针晶，mp 160～165 ℃，$[\alpha]_D^{25}$＋60.9° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显紫色（TLC）。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 242。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 386, 2 944, 2 870, 1 614, 1 058, 875。ESI-MS *m*/*z*: 1 015 $[2M+Na]^+$, 519 $[M+Na]^+$，相对分子质量为 496。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推测其分子式为 $C_{27}H_{44}O_8$。^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD) δ: 5.80 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-7), 1.21 (3H, s, H-21), 1.18 (3H, s, H-27), 1.16 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, s, H-18), 3.82 (1H, dt, *J* = 12.0, 3.0 Hz, H-2), 3.94 (1H, s, H-3), 2.35 (1H, m, H-5), 3.14 (1H, m, H-9), 2.38 (1H, m, H-17), 3.55 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-22), 3.68 (1H, dd, *J* = 7.3, 4.8 Hz, H-24)；^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3OD) δ: 37.4 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.6 (C-4), 52.0 (C-5), 206.5 (C-6), 122.4 (C-7), 168.1 (C-8), 34.8 (C-9), 39.3 (C-10), 21.6 (C-11), 32.5 (C-12), 48.5 (C-13), 85.4 (C-14), 31.8

(C-15), 21.3 (C-16), 50.4 (C-17), 18.0 (C-18), 24.4 (C-19), 78.0 (C-20), 20.9 (C-21), 74.2 (C-22), 34.8 (C-23), 76.3 (C-24), 73.7 (C-25), 25.4 (C-26), 25.8 (C-27)。以上数据与文献报道一致[9]，故鉴定化合物 **5** 为 24-*epi*-abutasterone。

化合物 **6**：白色针晶，mp 255～258 ℃，$[\alpha]_D^{25}$＋53.0° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显紫色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 242。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 374, 2 949, 2 880, 1 644, 1 382, 1 061。ESI-MS *m*/*z*: 1 015 $[2M+Na]^+$, 519 $[M+Na]^+$, 495 $[M-H]^-$，相对分子质量为 496。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱推测分子式为 $C_{27}H_{44}O_8$。^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD) δ: 5.81 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-7), 1.18 (3H, s, H-21), 1.19 (3H, s, H-27), 3.36 (2H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, s, H-18), 3.83 (1H, dt, *J* = 12.0, 3.0 Hz, H-2), 3.94 (1H, s, H-3), 3.13 (1H, m, H-9), 2.38 (1H, m, H-17)；^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3OD) δ: 37.4 (C-1), 68.6 (C-2), 68.7 (C-3), 32.6 (C-4), 52.0 (C-5), 206.5 (C-6), 122.4 (C-7), 168.0 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 48.5 (C-13), 85.6 (C-14), 31.8 (C-15), 21.6 (C-16), 50.6 (C-17), 18.1 (C-18), 24.3 (C-19), 78.0 (C-20), 21.1 (C-21), 78.4 (C-22), 26.6 (C-23), 37.1 (C-24), 73.5 (C-25), 70.1 (C-26), 24.4 (C-27)。以上数据与文献报道一致[5]，故鉴定化合物 **6** 为 polypodine C。

化合物 **7**：白色无定形粉末，mp 213～216 ℃，$[\alpha]_D^{25}$＋31.0° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显紫色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 242。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 398, 2 965, 2 937, 1 653, 1 384, 1 065。ESI-MS *m*/*z*: 983 $[2M+Na]^+$, 503 $[M+Na]^+$，相对分子质量为 480。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推测其分子式为 $C_{27}H_{44}O_7$。^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD) δ: 5.81 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-7), 1.19 (3H, s, H-21), 1.20 (3H, s, H-27), 1.20 (3H, s, H-26), 3.30 (1H, m, H-22), 0.96 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, s, H-18), 3.63 (1H, m, H-3), 3.31 (1H, m, H-4), 2.40 (1H, m, H-17)；^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3OD) δ: 33.6 (C-1), 43.0 (C-2), 72.1 (C-3), 75.5 (C-4), 57.4 (C-5), 204.7 (C-6), 121.9 (C-7), 168.1 (C-8), 35.9 (C-9), 39.6 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 48.6 (C-13), 85.1 (C-14), 31.7 (C-15), 21.5 (C-16), 50.5 (C-17), 18.1 (C-18), 23.8 (C-19), 77.9 (C-20), 21.0 (C-21), 78.4 (C-22), 27.4 (C-23), 42.4 (C-24), 71.3 (C-25), 28.9 (C-26), 27.9 (C-27)。以上数据与文献报道一致[10]，故鉴定化合物 **7** 为 coronatasterone。

化合物 **8**：白色无定形粉末，mp 285～287 ℃，$[\alpha]_D^{25}$＋16.8° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显紫色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 242。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 419, 2 964, 2 875, 1 650, 1 384, 1 075。ESI-MS *m*/*z*: 1 307 $[2M+Na]^+$, 665 $[M+Na]^+$，相对分子质量为 642。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推测其分子式为 $C_{33}H_{54}O_{12}$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 5.82 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-7), 1.21 (3H, s, H-21), 1.30 (3H, s, H-27), 1.30 (3H, s, H-26), 3.34 (1H, m, H-22), 0.98 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, s, H-18), 4.05 (1H, dt, *J* = 11.5, 3.5 Hz, H-2), 4.16 (1H, m, H-3), 2.39 (1H, m, H-5), 2.39 (1H, m, H-17), 4.47 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1′), 3.89 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-6′), 3.71 (1H, d, *J* = 11.5 Hz, H-6′)；^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 36.1 (C-1), 76.4 (C-2), 66.0 (C-3), 32.5 (C-4), 51.8 (C-5), 206.5 (C-6), 122.6 (C-7), 168.3 (C-8), 35.0 (C-9), 39.4 (C-10), 21.3 (C-11), 32.0 (C-12), 48.5 (C-13), 85.2 (C-14), 31.7 (C-15), 21.5 (C-16), 50.5 (C-17), 18.1 (C-18), 24.2 (C-19), 77.9 (C-20), 21.0 (C-21), 78.4 (C-22), 27.3 (C-23), 42.3 (C-24), 71.3 (C-25), 28.9 (C-26), 29.7 (C-27), 102.4 (C-1′), 75.1 (C-2′), 77.9 (C-3′), 71.6 (C-4′), 77.8 (C-5′), 62.7 (C-6′)。以上数据与文献报道一致[11]，故鉴定化合物 **8** 为 20-羟基蜕皮甾酮 2-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **9**：白色无定形粉末，mp 296～299 ℃，$[\alpha]_D^{25}$＋17.2° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显紫色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 242。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 419, 2964, 2 875, 1 648, 1 382, 1 074。ESI-MS *m*/*z*: 1 307 $[2M+Na]^+$, 665 $[M+Na]^+$，相对分子质量为 642。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推测其分子式为 $C_{33}H_{54}O_{12}$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 5.82 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-7), 1.21 (3H, s, H-21), 1.30 (3H, s, H-27), 1.30 (3H, s, H-26), 3.35 (1H, m, H-22), 0.99 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, s, H-18), 3.86 (1H, dt, *J* = 11.5, 3.5 Hz, H-2), 3.97 (1H, m, H-3), 2.41 (1H, m, H-5), 2.41 (1H, m, H-17), 4.46 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1′), 3.86 (1H, d, *J* = 10 Hz, H-6′), 3.62 (1H, d, *J* = 11.5 Hz, H-6′)；^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 37.4 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.8 (C-4), 51.8 (C-5), 206.5 (C-6), 122.2 (C-7), 168.0 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 48.5 (C-13), 85.2

(C-14), 31.7 (C-15), 21.5 (C-16), 50.5 (C-17), 18.0 (C-18), 24.4 (C-19), 77.9 (C-20), 21.0 (C-21), 78.4 (C-22), 26.7 (C-23), 40.1 (C-24), 78.7 (C-25), 27.4 (C-26), 27.4 (C-27), 98.6 (C-1′), 75.3 (C-2′), 78.2 (C-3′), 71.8 (C-4′), 77.8 (C-5′), 62.5 (C-6′)。以上数据与文献报道一致[12]，故鉴定化合物 **9** 为 20-羟基蜕皮甾酮 25-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **10**：白色无定形粉末，mp 265～267 ℃，$[\alpha]_D^{25}$＋70.45° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显紫色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 241。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 420, 2 963, 2 937, 1 728, 1 643, 1 382, 1 059。ESI-MS *m*/*z*: 1 095 $[2M+Na]^+$, 559 $[M+Na]^+$，相对分子质量为 536。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推测其分子式为 $C_{30}H_{48}O_8$。^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD) *δ*: 5.90 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-7), 1.23 (3H, s, H-21), 1.25 (3H, s, H-27), 1.22 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-19), 0.87 (3H, s, H-18), 3.98 (1H, dt, *J* = 7.3, 3.8 Hz, H-2), 4.03 (1H, d, *J* = 2.9 Hz, H-3), 3.25 (1H, m, H-9), 2.36 (1H, t, *J* = 8.4 Hz, H-17), 3.73 (1H, m, H-22), 1.36 (3H, s, H-29), 1.45 (3H, s, H-30)；^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3OD) *δ*: 36.2 (C-1), 70.2 (C-2), 68.4 (C-3), 34.2 (C-4), 80.3 (C-5), 202.5 (C-6), 120.5 (C-7), 167.2 (C-8), 39.0 (C-9), 45.4 (C-10), 22.5 (C-11), 32.4 (C-12), 48.5 (C-13), 85.1 (C-14), 31.7 (C-15), 22.4 (C-16), 50.4 (C-17), 17.7 (C-18), 17.0 (C-19), 85.8 (C-20), 22.6 (C-21), 83.3 (C-22), 24.7 (C-23), 42.2 (C-24), 71.1 (C-25), 29.5 (C-26), 29.3 (C-27), 108.0 (C-28), 29.0 (C-29), 27.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致[13]，故鉴定化合物 **10** 为 polypodine B 20, 22-acetonide。

化合物 **11**：白色无定形粉末，mp 280～283 ℃，$[\alpha]_D^{25}$＋15.06° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显紫色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 242。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 447, 2 966, 2 875, 1 728, 1 614, 1 383, 1 059。ESI-MS *m*/*z*: 947 $[2M+Na]^+$, 485 $[M+Na]^+$，相对分子质量为 462。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推测其分子式为 $C_{27}H_{42}O_6$。^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD) *δ*: 5.84 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-7), 1.28 (3H, s, H-21), 1.29 (3H, s, H-27), 1.26 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, s, H-18), 3.94 (1H, m, H-2), 3.99 (1H, m, H-3), 3.19 (1H, m, H-9), 2.40 (1H, d, *J* = 4.6 Hz, H-17), 3.88 (1H, m, H-22)；^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3OD) *δ*: 37.4 (C-1), 68.7 (C-2), 68.7 (C-3), 32.8 (C-4), 51.8 (C-5), 206.5 (C-6), 122.1 (C-7), 167.9 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.5 (C-11), 32.3 (C-12), 48.6 (C-13), 85.2 (C-14), 31.7 (C-15), 21.7 (C-16), 51.7 (C-17), 18.1 (C-18), 24.4 (C-19), 76.9 (C-20), 20.7 (C-21), 85.5 (C-22), 28.4 (C-23), 39.6 (C-24), 81.7 (C-25), 28.9 (C-26), 28.3 (C-27)。以上数据与文献报道一致[5]，故鉴定化合物 **11** 为 shidasterone。

化合物 **12**：白色无定形粉末，mp 263～265 ℃，$[\alpha]_D^{25}$＋52.8° (*c* 0.01, MeOH)，香草醛-浓硫酸反应显紫色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 242。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 418, 2 966, 2 880, 1 717, 1 650, 1 382, 1 049。ESI-MS *m*/*z*: 1 067 $[2M+Na]^+$, 545 $[M+Na]^+$，相对分子质量为 522。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推测其分子式为 $C_{29}H_{46}O_8$。^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD) *δ*: 5.84 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-7), 1.22 (3H, s, H-21), 1.22 (3H, s, H-27), 1.20 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, s, H-18), 4.99 (1H, td, *J* = 11.4, 3.9 Hz, H-2), 4.10 (1H, m, H-3), 3.23 (1H, m, H-9), 2.39 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-17), 3.36 (1H, m, H-22)；^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3OD) *δ*: 33.9 (C-1), 72.6 (C-2), 66.1 (C-3), 32.6 (C-4), 51.5 (C-5), 205.6 (C-6), 122.1 (C-7), 167.9 (C-8), 34.8 (C-9), 39.4 (C-10), 21.4 (C-11), 32.4 (C-12), 48.6 (C-13), 85.1 (C-14), 31.7 (C-15), 21.5 (C-16), 50.4 (C-17), 18.0 (C-18), 24.2 (C-19), 77.8 (C-20), 21.2 (C-21), 78.4 (C-22), 27.2 (C-23), 42.2 (C-24), 71.3 (C-25), 29.0 (C-26), 29.7 (C-27), 172.4 (C=O), 21.1 (-CH_3)。以上数据与文献报道一致[14]，故鉴定化合物 **12** 为 2-*O*-乙酰基-20-羟基蜕皮甾酮。

化合物 **13**：白色无定形粉末，mp 275～278 ℃，$[\alpha]_D^{25}$＋63.46° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显紫色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 243。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 420, 2 965, 2 875, 1 724, 1 649, 1 380, 1 059。ESI-MS *m*/*z*: 1 067 $[2M+Na]^+$, 545 $[M+Na]^+$, 505 $[M+H-H_2O]^+$，相对分子质量为 522。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推测其分子式为 $C_{29}H_{46}O_8$。^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD) *δ*: 5.85 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-7), 1.21 (3H, s, H-21), 1.21 (3H, s, H-27), 1.20 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, s, H-18), 3.99 (1H, dt, *J* = 12.0, 3.9 Hz, H-2), 5.15 (1H, s, H-3), 3.17 (1H, m, H-9), 2.40 (1H, t, *J* = 8.2 Hz, H-17), 3.31 (1H, m, H-22)；^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3OD) *δ*: 38.3 (C-1),

66.8 (C-2), 71.6 (C-3), 30.1 (C-4), 52.3 (C-5), 205.3 (C-6), 121.8 (C-7), 168.3 (C-8), 35.2 (C-9), 39.1 (C-10), 21.5 (C-11), 32.3 (C-12), 48.6 (C-13), 85.0 (C-14), 31.7 (C-15), 21.4 (C-16), 50.4 (C-17), 18.0 (C-18), 24.3 (C-19), 77.8 (C-20), 21.0 (C-21), 77.8 (C-22), 27.2 (C-23), 42.2 (C-24), 71.2 (C-25), 29.0 (C-26), 29.7 (C-27), 172.2 (C=O), 21.2 (-CH_3)。以上数据与文献报道一致[14]，故鉴定化合物 **13** 为 3-*O*-乙酰基-20-羟基蜕皮甾酮。

化合物 **14**：白色无定形粉末，mp 295～297 ℃，$[\alpha]_D^{25}$＋125.1° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显紫色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 241。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 420, 2 937, 2 870, 1 652, 1 385, 1 056。ESI-MS *m*/*z*: 1 091 $[2M+Na]^+$, 557 $[M+Na]^+$，相对分子质量为 534。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推测分子式为 $C_{31}H_{50}O_7$。^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD) δ: 5.86 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-7), 1.19 (3H, s, H-21), 1.26 (3H, s, H-27), 1.25 (3H, s, H-26), 1.01 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, s, H-18), 3.88 (1H, dt, *J* = 11.5, 3.0 Hz, H-2), 3.99 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-3), 2.43 (1H, m, H-5), 3.19 (1H, m, H-9), 2.43 (1H, m, H-17), 3.68 (1H, dd, *J* = 8.5, 3.0 Hz, H-22), 4.96 (1H, t, *J* = 4.6 Hz, H-28)；^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3OD) δ: 37.4 (C-1), 68.8 (C-2), 68.5 (C-3), 32.8 (C-4), 51.7 (C-5), 206.4 (C-6), 122.1 (C-7), 167.4 (C-8), 35.2 (C-9), 39.2 (C-10), 21.5 (C-11), 32.2 (C-12), 48.6 (C-13), 85.2 (C-14), 31.7 (C-15), 22.6 (C-16), 51.3 (C-17), 17.6 (C-18), 24.5 (C-19), 85.4 (C-20), 23.6 (C-21), 85.0 (C-22), 24.6 (C-23), 42.2 (C-24), 71.1 (C-25), 29.5 (C-26), 29.0 (C-27), 105.3 (C-28), 38.7 (C-29), 18.5 (C-30), 14.5 (C-31)。以上数据与文献报道一致[5]，故鉴定化合物 **14** 为 20-羟基蜕皮甾酮-20, 22-缩丁醛。

化合物 **15**：白色无定形粉末，mp 295～297 ℃，$[\alpha]_D^{25}$＋10.97° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显紫色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 244。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 433, 2 964, 2 920, 2 857, 1 654, 1 385, 1 036。ESI-MS *m*/*z*: 971 $[2M+Na]^+$, 497 $[M+Na]^+$，相对分子质量为 474。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推测其分子式为 $C_{28}H_{40}O_6$。^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD) δ: 5.86 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-7), 1.26 (3H, s, H-21), 1.37 (3H, s, H-27), 1.32 (3H, s, H-26), 1.01 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, s, H-18), 3.90 (1H, m, H-2), 3.99 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-3), 2.42 (1H, m, H-5), 3.12 (1H, m, H-9), 2.48 (1H, m, H-17), 3.91 (1H, m, H-22), 4.94 (2H, m, H-28)；^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3OD) δ: 37.4 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.8 (C-4), 51.8 (C-5), 206.4 (C-6), 122.1 (C-7), 168.0 (C-8), 35.1 (C-9), 39.2 (C-10), 21.5 (C-11), 32.3 (C-12), 48.6 (C-13), 85.3 (C-14), 31.7 (C-15), 21.8 (C-16), 51.7 (C-17), 18.2 (C-18), 24.4 (C-19), 76.6 (C-20), 20.6 (C-21), 82.2 (C-22), 27.8 (C-23), 158.1 (C-24), 83.0 (C-25), 27.8 (C-26), 29.1 (C-27), 104.1 (C-28)。以上数据与文献报道一致[15]，故鉴定化合物 **15** 为 24-methylene-shidasterone。

化合物 **16**：白色无定形粉末，mp 257～259 ℃，$[\alpha]_D^{25}$＋100.1° (*c* 0.01, MeOH)。香草醛-浓硫酸反应显紫色。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 241。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 420, 2 967, 2 920, 1 662, 1 385, 1 069。ESI-MS *m*/*z*: 979 $[2M+Na]^+$, 501 $[M+Na]^+$，相对分子质量为 478。结合 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 和 DEPT-135 谱可推测其分子式为 $C_{27}H_{42}O_7$。^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3OD) δ: 5.86 (1H, d, *J* = 2.6 Hz, H-7), 1.21 (3H, s, H-21), 1.24 (3H, s, H-27), 1.25 (3H, s, H-26), 0.91 (3H, s, H-19), 0.85 (3H, s, H-18), 3.95 (1H, d, *J* = 3.3 Hz, H-2), 4.00 (1H, d, *J* = 3.1 Hz, H-3), 2.44 (1H, dd, *J* = 13.0, 4.2 Hz, H-5), 3.20 (1H, m, H-9), 2.16 (1H, t, *J* = 8.8 Hz, H-17), 3.92 (1H, m, H-22)；^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3OD) δ: 34.4 (C-1), 68.5 (C-2), 70.2 (C-3), 36.2 (C-4), 80.4 (C-5), 202.4 (C-6), 120.6 (C-7), 167.6 (C-8), 39.0 (C-9), 45.4 (C-10), 22.5 (C-11), 32.4 (C-12), 48.5 (C-13), 85.1 (C-14), 31.7 (C-15), 21.6 (C-16), 51.7 (C-17), 18.1 (C-18), 16.9 (C-19), 77.0 (C-20), 20.6 (C-21), 85.5 (C-22), 28.4 (C-23), 39.6 (C-24), 81.8 (C-25), 28.4 (C-26), 28.9 (C-27)。以上数据与文献报道一致[16]，故鉴定化合物 **16** 为 ajugasterone D。

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 78 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1987.

[2] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.

[3] Ling T J, Xia T, Wan X C, *et al*. Cerebrosides from the roots of *Serratula chinensis* [J]. *Molecules*, 2006, 11(9): 677-683.

[4] 叶 华, 周 瑾, 张文清. 广升麻挥发油的 GC-MS 联用分析 [J]. 福建中医药, 2006, 37(3): 50-51.

[5] 凌铁军, 马文哲, 魏孝义, 等. 华麻花头根中的蜕皮甾酮类成分 [J]. 热带亚热带植物学报, 2003, 11(2): 143-147.

[6] 黄 驰. 广升麻的提取物、其制备方法及用途: 中国, 200410014710. 6 [P]. 2005-01-12.

[7] Odinokov V N, Galyautdinov I V, Nedopekin D V, *et al*. Phytoecdysteroids from the juice of *Serratula coronata* L. (Asteraceae) [J]. *Insect Biochem Mol Biol*, 2002, 32: 161-165.

[8] 闫竟宇, 程卯生, 何 艳, 等. β-蜕皮甾酮的分离及结构修饰 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(11): 702-704.

[9] Apichart S, Nart P, Bordin C, *et al*. Ecdysteroids of the root bark of *Vitex canescens* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(6): 1149-1152.

[10] Odinokov V N, Galyautdinov I V, Fatykhav A A, *et al*. A new phytoecdysteroid [J]. *Russ Chem Bull*, 2000, 49(11): 1923-1924.

[11] 李泓波, 胡 军, 陈建超, 等. 江西青牛胆的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(2): 125-127.

[12] 李希强, 王金辉, 王素贤, 等. 祁州漏芦中的植物甾酮类成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(4): 260-261.

[13] Jaroslav P, Miloš B, Karel V, *et al*. Ecdysteroids from the roots of *Leuzea carthamoides* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37: 707-711.

[14] Miloš B, Karel V, Juraj H, *et al*. Additional minor ecdysteroid components of *Leuza carthamioides* [J]. *Steroids*, 2008, 73: 502-514.

[15] Andvás S, Gábov T, Erika L, *et al*. Three new steroids from the roots of *Serratula wolffii* [J]. *Steroids*, 2007, 72: 751-755.

[16] András S, Attila V, Zoltán B, *et al*. Ecdysteroids from *Polypodium vulgare* L. [J] *Steroids*, 2011, 76: 1419-1424.