

刘寄奴的化学成分研究

徐瑞兰^{1,2}, 师彦平^{1*}

1. 中国科学院兰州化学物理研究所 中国科学院西北特色植物资源化学重点实验室, 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃兰州 730000

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 目的 对刘寄奴 *Artemisiae Anomalaе Herba* (奇蒿 *Artemisia anomala* 或白苞蒿 *A. actiflora* 的干燥地上部分) 进行化学成分研究。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱和制备高效液相色谱等进行分离纯化, 根据理化性质和波谱分析进行结构鉴定。结果 从刘寄奴中分离得到 15 个化合物, 包括 7 个甾体和 8 个黄酮类化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (1)、 β -胡萝卜苷 (2)、schleicheol 2 (3)、 α -菠甾醇 (4)、3 β -羟基-5 α , 8 α -过氧-6, 22-麦角甾二烯 (5)、3 β -羟基-5 α , 8 α -过氧-6, 9(11), 22-麦角甾三烯 (6)、22E-3 β , 5 α -二羟基-麦角甾-7, 22-二烯-6-酮 (7)、柚皮素 (8)、木犀草素 (9)、山柰酚 (10)、柯伊利素 (11)、香叶木素 (12)、棕矢车菊素 (13)、异鼠李素-3-O-葡萄糖 (14)、橙皮素-7-O- β -D-葡萄糖 (15)。结论 化合物 5、6、12~14 为首次从该植物中分离得到, 化合物 3 为首次从蒿属植物中分离得到, 化合物 7、15 为首次从菊科植物中分离得到。

关键词: 刘寄奴; 奇蒿; 白苞蒿; schleicheol 2; 22E-3 β , 5 α -二羟基-麦角甾-7, 22-二烯-6-酮; 木犀草素; 香叶木素; 橙皮素-7-O- β -D-葡萄糖

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2014)11-1521-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.11.004

Chemical constituents from *Artemisiae Anomalaе Herba*

XU Rui-lan^{1,2}, SHI Yan-ping¹

1. Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from *Artemisiae Anomalaе Herba* (the aerial part of *Artemisia anomala* or *A. actiflora*). **Methods** The chemical constituents from *Artemisiae Anomalaе Herba* were isolated and purified by chromatography on silica gel and Sephadex LH-20 column, as well as preparative HPLC. Their structures were identified on the base of physicochemical properties and spectroscopic data analyses. **Results** Fifteen constituents, including seven steroids and eight flavonoids, were isolated and identified as β -sitosterol (1), β -daucosterol (2), schleicheol 2 (3), α -spinasterol (4), 5 α , 8 α -epidioxy-ergosta-6, 22-dien-3 β -ol (5), 5 α , 8 α -epidioxy-ergosta-6, 9(11), 22-trien-3 β -ol (6), 22E-3 β , 5 α -dihydroxyergosta-7, 22-dien-6-one (7), naringenin (8), luteolin (9), kaempferol (10), chrysoeriol (11), diosmetin (12), jaceosidin (13), isorhamnetin 3-O-glucoside (14), and hesperetin-7-O- β -D-glucopyranoside (15). **Conclusion** Compounds 5, 6, 12—14 are isolated from this plant for the first time, compound 3 is isolated from the plants of *Artemisia* L. for the first time, and compounds 7 and 15 are isolated from the plants in Compositae family for the first time.

Key words: *Artemisiae Anomalaе Herba*; *Artemisia anomala* S. Moore; *Artemisia actiflora* Wall. Ex DC.; schleicheol 2; 22E-3 β , 5 α -ihydroxyergosta-7, 22-dien-6-one; luteolin; diosmetin; hesperetin-7-O- β -D-glucopyranoside

刘寄奴 *Artemisiae Anomalaе Herba*, 别名金寄奴、六月霜、消食草, 为菊科植物奇蒿 *Artemisia anomala* S. Moore 或白苞蒿 *Artemisia actiflora* Wall.

Ex DC. 的干燥地上部分, 收录于《中国药典》2010年版一部附录中; 为多年生直立草本, 生于林边、灌丛中、河岸旁, 主产于江苏、浙江、江西、福建等

收稿日期: 2014-01-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21075127); 中科院重要方向性项目 (KSCX2-EW-R-15)

作者简介: 徐瑞兰 (1987—), 女, 山东枣庄人, 博士研究生, 研究方向为天然药物化学。Tel: (0931)4968094 E-mail: ralonxu@163.com

*通信作者 师彦平 Tel: (0931)4968208 E-mail: shiyp@licp.cas.cn

地,主销华东和华南各地,所以又称南刘寄奴。其全草入药,有止血消肿、破瘀通经、清热解毒和消食化积之功效,常用于治疗经闭、痛经、产后瘀滞腹痛、跌打损伤、金疮出血、烫伤、便血、尿血、风湿痹痛、痈疮肿毒、食积腹痛、泄泻痢疾^[1]。该植物含挥发油,主要成分有倍半萜内酯类、黄酮苷类、酚类、氨基酸等^[2]。据文献报道,刘寄奴氯仿提取物作为其抗真菌活性组分,抗真菌作用已接近临床常规抗真菌药物效果^[3];而刘寄奴醋酸乙酯提取物中的总黄酮则被确定为其抗炎活性组分^[4]。为了更深入地阐明刘寄奴的药效物质基础,本实验对刘寄奴进行了系统的化学成分研究,从中分离得到15个化合物,包括7个甾体和8个黄酮类化合物,分别鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol, **1**)、 β -胡萝卜苷(β -daucosterol, **2**)、schleichol 2 (**3**)、 α -菠甾醇(α -spinasterol, **4**)、3 β -羟基-5 α ,8 α -过氧-6,22-麦角甾二烯(5 α ,8 α -epidioxy-ergosta-6,22-dien-3 β -ol, **5**)、3 β -羟基-5 α ,8 α -过氧-6,9(11),22-麦角甾三烯(5 α ,8 α -epidioxy-ergosta-6,9(11),22-trien-3 β -ol, **6**)、22 E -3 β ,5 α -二羟基-麦角甾-7,22-二烯-6-酮(22 E -3 β ,5 α -dihydroxyergosta-7,22-dien-6-one, **7**)、柚皮素(naringenin, **8**)、木犀草素(luteolin, **9**)、山柰酚(kaempferol, **10**)、柯伊利素(chrysoeriol, **11**)、香叶木素(diosmetin, **12**)、棕矢车菊素(jaceosidin, **13**)、异鼠李素-3-*O*-葡萄糖(isorhamnetin 3-*O*-glucoside, **14**)、橙皮素-7-*O*- β -D-葡萄糖(hesperetin-7-*O*- β -D-glucopyranoside, **15**)。其中化合物**5**、**6**、**12**~**14**为首次从该植物中分离得到,化合物**3**为首次从蒿属植物中分离得到,化合物**7**、**15**为首次从菊科植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance—400 (德国 Bruker 公司) 和 Varian Unity Inova 400 核磁共振仪 (美国 Varian 公司); 制备高效液相色谱仪 (江苏汉邦科技有限公司); WFH—203 (ZF—1) 三用紫外分析仪 (上海精科实业有限公司); GMF—320A 多级闪蒸器 (河南金鼎科技发展有限公司), OKPURE 实验室超纯水器 (上海涿科仪器有限公司)。Sephadex LH-20 (瑞典 GE Healthcare 公司), 薄层色谱硅胶 (GF₂₅₄, 10~40 μ m, 青岛海洋化工厂); 柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂); ODS 柱色谱硅胶 (50 μ m, 日本 YMC 公司)。薄层显色剂为 95% 硫酸-乙醇溶液, 所用试剂为分析纯或化学纯, 制备 HPLC 和 ODS 反相色谱所用水均为超纯水。

刘寄奴饮片于 2012 年购于宁波德康生物制品有限公司, 经中国科学院兰州化学物理研究所齐朝阳副研究员鉴定为菊科 (Compositae) 蒿属 *Artemisia* L. 植物奇蒿 *Artemisia anomala* S. Moore 的干燥地上部分。样本 (ZY2012A001) 存放于中国科学院兰州化学物理研究所西北特色植物资源化学重点实验室。

2 提取与分离

刘寄奴 14 kg, 粉碎后于 55 $^{\circ}$ C 下用 95% 乙醇加热回流提取, 每千克刘寄奴用 5 L 95% 乙醇提取 3 次, 每次 2 h, 减压滤过, 合并提取液, 通过多级闪蒸器减压浓缩得乙醇浸膏 (800 g)。浸膏加适量水混悬后, 依次用等体积的石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚部分 154 g、醋酸乙酯部分 200 g, 正丁醇部分 95 g。石油醚部分以石油醚-醋酸乙酯 (30:1、15:1、8:1、4:1、2:1、0:1) 进行梯度洗脱, 各组分经硅胶柱色谱、ODS 反相柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱和制备 HPLC 等反复洗脱得到化合物 **1** (100 mg)、**3** (4 mg)、**4** (12 mg)、**5** (66 mg)、**6** (24 mg)、**7** (3 mg)。醋酸乙酯部分以石油醚-丙酮 (30:1、15:1、8:1、4:1、2:1、0:1) 梯度洗脱, 经反复硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱得到化合物 **2** (50 mg)、**8** (6 mg)、**9** (44 mg)、**10** (66 mg)、**11** 和 **12** (12 mg)、**13** (10 mg)、**14** (15 mg)、**15** (4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶 (氯仿)。TLC 检测紫外灯 (λ_{254} nm) 下无荧光, 5% 硫酸-乙醇溶液显色呈紫色斑点。与 β -谷甾醇对照品在多个溶剂体系下共薄层, 斑点颜色及 R_f 值均一致, 故鉴定化合物 **1** 为 β -谷甾醇。

化合物 **2**: 白色粉末 (丙酮)。TLC 检测紫外灯 (λ_{254}) 下无荧光, 5% 硫酸-乙醇溶液显紫红色斑点。与 β -胡萝卜苷对照品在多个溶剂体系下共薄层, 其色谱行为一致, 故鉴定化合物 **2** 为 β -胡萝卜苷。

化合物 **3**: 无色油状物 (氯仿)。TLC 检测紫外灯 (λ_{254}) 下无荧光, 5% 硫酸-乙醇溶液显蓝色。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.61 (1H, m, H-3), 5.72 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-6), 3.25 (1H, m, H-7), 0.64 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-21), 0.82 (3H, d, J = 0.8 Hz, H-26), 0.78 (3H, s, H-27), 0.80 (3H, d, J = 2.4 Hz, H-29); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 36.7 (C-1), 31.5 (C-2), 71.4 (C-3), 42.3 (C-4), 146.1 (C-5), 120.7 (C-6), 73.9 (C-7), 37.2

(C-8), 42.7 (C-9), 37.4 (C-10), 20.8 (C-11), 39.0 (C-12), 42.1 (C-13), 49.1 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 55.7 (C-17), 11.5 (C-18), 18.3 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 26.0 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29), 56.8 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 schleicheol 2。

化合物 **4**: 白色粉末 (氯仿)。TLC 检测紫外灯 (λ_{254}) 下无荧光, 5%硫酸-乙醇溶液显紫红色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.57 (1H, m, H-3), 5.13 (1H, m, H-7), 5.13 (1H, dd, J = 8.8, 14.8 Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, J = 8.8, 14.8 Hz, H-23), 0.52 (3H, s, H-18), 0.78 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-21), 0.82 (3H, d, J = 5.6 Hz, H-26), 0.79 (3H, s, H-27), 0.77 (3H, s, H-29); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.1 (C-1), 31.5 (C-2), 71.0 (C-3), 38.0 (C-4), 40.2 (C-5), 29.6 (C-6), 117.4 (C-7), 139.5 (C-8), 49.4 (C-9), 34.2 (C-10), 21.5 (C-11), 39.4 (C-12), 43.3 (C-13), 55.0 (C-14), 23.0 (C-15), 28.5 (C-16), 55.9 (C-17), 12.0 (C-18), 13.0 (C-19), 40.8 (C-20), 21.4 (C-21), 138.1 (C-22), 129.4 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 21.1 (C-26), 19.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 α -菠甾醇。

化合物 **5**: 白色粉末 (氯仿)。TLC 检测紫外灯 (λ_{254}) 下无荧光, 5%硫酸-乙醇溶液显棕灰色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.95 (1H, m, H-3), 6.22 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 6.48 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-7), 5.20 (1H, dd, J = 7.2, 15.2 Hz, H-22), 5.11 (1H, dd, J = 8.4, 15.2 Hz, H-23), 0.78 (3H, s, H-18), 0.79 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-21), 0.86 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-26), 0.81 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-27), 0.88 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-28); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 36.9 (C-1), 30.1 (C-2), 66.3 (C-3), 51.0 (C-4), 79.4 (C-5), 130.7 (C-6), 135.3 (C-7), 82.1 (C-8), 34.7 (C-9), 36.9 (C-10), 20.6 (C-11), 39.3 (C-12), 44.5 (C-13), 51.7 (C-14), 28.6 (C-15), 23.4 (C-16), 56.2 (C-17), 12.9 (C-18), 18.2 (C-19), 39.7 (C-20), 19.6 (C-21), 135.2 (C-22), 132.3 (C-23), 42.7 (C-24), 33.0 (C-25), 20.9 (C-26), 19.9 (C-27), 17.5 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为 3 β -羟基-5 α , 8 α -过氧-6, 22-麦角甾二烯。

化合物 **6**: 白色粉末 (氯仿)。TLC 检测紫外灯

(λ_{254}) 下无荧光, 5%硫酸-乙醇溶液显紫红色。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.01 (1H, m, H-3), 6.29 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-6), 6.60 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-7), 5.43 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-11), 5.24 (1H, dd, J = 7.6, 15.2 Hz, H-22), 5.16 (1H, dd, J = 8.0, 15.2 Hz, H-23), 0.74 (3H, s, H-18), 1.09 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-21), 0.82 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-26), 0.84 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-27), 0.92 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-28); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 32.6 (C-1), 30.6 (C-2), 66.3 (C-3), 36.1 (C-4), 82.7 (C-5), 135.3 (C-6), 130.7 (C-7), 78.3 (C-8), 142.7 (C-9), 40.0 (C-10), 119.7 (C-11), 41.2 (C-12), 43.6 (C-13), 48.2 (C-14), 20.9 (C-15), 28.6 (C-16), 55.9 (C-17), 13.0 (C-18), 25.5 (C-19), 39.9 (C-20), 20.7 (C-21), 135.1 (C-22), 132.5 (C-23), 42.8 (C-24), 33.1 (C-25), 19.6 (C-26), 19.9 (C-27), 17.5 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为 3 β -羟基-5 α , 8 α -过氧-6, 9(11), 22-麦角甾三烯。

化合物 **7**: 白色粉末 (氯仿)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 253。5%硫酸-乙醇溶液显姜黄色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.03 (1H, m, H-3), 5.66 (1H, s, H-7), 5.25 (1H, dd, J = 7.2, 15.2 Hz, H-22), 5.16 (1H, dd, J = 8.4, 15.2 Hz, H-23), 0.61 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-19), 1.04 (3H, s, H-21), 0.83 (3H, s, H-26), 0.83 (3H, s, H-27), 0.92 (3H, s, H-28); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 30.4 (C-1), 30.3 (C-2), 67.5 (C-3), 38.9 (C-4), 77.9 (C-5), 198.2 (C-6), 119.7 (C-7), 165.2 (C-8), 44.0 (C-9), 40.5 (C-10), 22.0 (C-11), 36.6 (C-12), 44.8 (C-13), 55.8 (C-14), 22.5 (C-15), 27.8 (C-16), 56.1 (C-17), 12.7 (C-18), 17.6 (C-19), 40.2 (C-20), 19.7 (C-21), 135.0 (C-22), 132.6 (C-23), 42.9 (C-24), 33.1 (C-25), 21.1 (C-26), 20.0 (C-27), 16.4 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为 22 E -3 β , 5 α -二羟基-麦角甾-7, 22-二烯-6-酮。

化合物 **8**: 橘红色粉末 (甲醇)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 331, 288。5%硫酸-乙醇溶液先显黄色, 后变成桔黄色。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.44 (1H, dd, J = 2.0, 12.8 Hz, H-2), 2.66 (1H, dd, J = 2.4, 17.2 Hz, H-3a), 3.26 (1H, dd, J = 13.2, 17.2 Hz, H-3b), 5.87 (2H, s, H-6, 8), 7.30 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 12.15 (1H, s, 5-OH), 9.61 (1H, s, 4'-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.4 (C-2), 42.0 (C-3), 196.4 (C-4), 163.5 (C-5), 95.0

(C-6), 166.7 (C-7), 95.8 (C-8), 162.9 (C-9), 101.7 (C-10), 128.8 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 157.7 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为柚皮素。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 353, 267, 254。5%硫酸-乙醇溶液显黄色。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.68 (1H, s, H-3), 6.20 (1H, s, H-6), 6.45 (1H, s, H-8), 7.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-5'), 7.41 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 12.99 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.4 (C-2), 103.4 (C-3), 182.1 (C-4), 157.8 (C-5), 99.3 (C-6), 164.6 (C-7), 94.3 (C-8), 162.0 (C-9), 104.2 (C-10), 122.0 (C-1'), 113.9 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.2 (C-4'), 116.5 (C-5'), 119.4 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为木犀草素。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 365, 267。5%硫酸-乙醇溶液显桔黄色。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.20 (1H, s, H-6), 6.45 (1H, s, H-8), 8.06 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-3', 5'), 12.49 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.3 (C-2), 136.1 (C-3), 176.4 (C-4), 156.7 (C-5), 98.7 (C-6), 164.4 (C-7), 94.0 (C-8), 161.2 (C-9), 103.5 (C-10), 122.2 (C-1'), 130.0 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 159.7 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为山柰酚。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 343, 268, 252。5%硫酸-乙醇溶液显浅红色。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.89 (1H, s, H-3), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.50 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.41 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.06 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.75 (1H, s, H-6'), 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.91 (1H, s, 7-OH), 9.51 (1H, s, 4'-OH), 3.88 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.7 (C-2), 103.5 (C-3), 181.7 (C-4), 157.3 (C-5), 98.9 (C-6), 164.2 (C-7), 93.9 (C-8), 161.4 (C-9), 103.2 (C-10), 120.4 (C-1'), 110.2 (C-2'), 150.7 (C-3'), 148.0 (C-4'), 115.8 (C-5'), 121.5 (C-6'), 56.0 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为柯伊利素。

化合物 **12**: 黄色粉末 (甲醇)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 343, 268, 252。5%硫酸-乙醇溶液显浅红色。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.75 (1H, s, H-3), 6.18 (1H,

d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.54 (1H, m, H-2'), 6.90 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.75 (1H, s, H-6'), 12.93 (1H, s, 5-OH), 10.91 (1H, s, 7-OH), 9.51 (1H, s, 3'-OH), 3.85 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.5 (C-2), 103.8 (C-3), 181.8 (C-4), 157.3 (C-5), 98.9 (C-6), 164.2 (C-7), 94.0 (C-8), 161.5 (C-9), 103.7 (C-10), 118.7 (C-1'), 113.0 (C-2'), 146.8 (C-3'), 151.1 (C-4'), 112.1 (C-5'), 123.0 (C-6'), 55.8 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为香叶木素。

化合物 **13**: 黄色油状物 (甲醇)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 339, 274。5%硫酸-乙醇溶液显黄色。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.61 (1H, s, H-3), 6.88 (1H, s, H-8), 7.54 (1H, s, H-2'), 6.90 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 7.55 (1H, s, H-6'), 13.08 (1H, s, 5-OH), 3.74 (3H, s, 6-OCH₃), 3.88 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.7 (C-2), 102.7 (C-3), 182.2 (C-4), 152.7 (C-5), 131.4 (C-6), 152.4 (C-7), 94.3 (C-8), 157.4 (C-9), 104.0 (C-10), 121.5 (C-1'), 110.2 (C-2'), 150.7 (C-3'), 148.0 (C-4'), 115.8 (C-5'), 120.3 (C-6'), 55.9 (6-OCH₃), 59.9 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为棕矢车菊素。

化合物 **14**: 黄色颗粒状固体 (甲醇)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 348, 266, 257。5%硫酸-乙醇溶液显黄色。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.94 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.91 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.48 (1H, dd, $J = 2.0, 8.4$ Hz, H-6'), 5.56 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 12.61 (1H, s, 5-OH), 10.87 (1H, s, 7-OH), 9.81 (1H, s, 4'-OH), 3.83 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.4 (C-2), 132.9 (C-3), 177.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.8 (C-6), 164.2 (C-7), 93.7 (C-8), 156.3 (C-9), 104.1 (C-10), 121.1 (C-1'), 115.2 (C-2'), 149.4 (C-3'), 146.9 (C-4'), 113.5 (C-5'), 122.0 (C-6'), 100.7 (C-1''), 74.3 (C-2''), 77.5 (C-3''), 69.8 (C-4''), 76.4 (C-5''), 60.6 (C-6''), 55.7 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为异鼠李素-3-*O*-葡萄糖。

化合物 **15**: 白色颗粒状固体 (甲醇)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 331, 284。5%硫酸-乙醇溶液不显色。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.50 (1H, dd, $J = 3.2, 12.4$ Hz, H-2), 2.77 (1H, dd, $J = 3.2, 17.2$ Hz, H-3a), 3.19

(1H, m, H-3b), 6.13 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.15 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.93 (1H, s, H-2'), 6.88 (1H, d, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-5'), 6.95 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 4.97 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 12.05 (1H, s, 5-OH), 9.13 (1H, s, 3'-OH), 3.77 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.4 (C-2), 42.1 (C-3), 197.0 (C-4), 162.9 (C-5), 96.4 (C-6), 165.3 (C-7), 95.4 (C-8), 162.6 (C-9), 103.2 (C-10), 130.9 (C-1'), 114.1 (C-2'), 146.5 (C-3'), 147.9 (C-4'), 112.0 (C-5'), 117.8 (C-6'), 55.7 (4'-OCH₃), 99.6 (C-1''), 73.0 (C-2''), 77.1 (C-3''), 69.5 (C-4''), 76.3 (C-5''), 60.5 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为橙皮素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [3] 刘运德, 朱元元. 奇蒿抗真菌成分研究 [J]. 天津医科大学学报, 1995, 1(4): 5-7.
- [4] 章丹丹, 潘一峰, 唐宁, 等. 刘寄奴抗炎组分筛选及其机制研究 [J]. 上海中医药杂志, 2009, 43(7): 67-71.
- [5] Pettit G R, Numata A, Cragg G M, *et al.* Isolation and structures of schleicherastatins 1-7 and schleicheols 1 and 2 from the teak forest medicinal tree *Schleichera oleosa* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(1): 72-78.
- [6] 王玉萍, 杨峻山, 张聿梅, 等. 远志的化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(9): 1291-1293.
- [7] Bok J W, Lerner L, Chilton J, *et al.* Antitumor sterols from the mycelia of *Cordyceps sinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(7): 891-898.
- [8] Ioannou E, Abdel-Razik A F, Zervou M, *et al.* 5 α , 8 α -Epidioxysterols from the gorgonian *Eunicella cavolini* and the ascidian *Trididemnum inarmatum*: Isolation and evaluation of their antiproliferative activity [J]. *Steroids*, 2009, 74(1): 73-80.
- [9] 董丁, 王淮滨, 李广义. 石灰菌代谢产物的化学研究 (I) [J]. 天然产物研究与开发, 1992, 4(2): 44-47.
- [10] 陈胡兰, 董小萍, 张梅, 等. 紫花地丁化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 874-877.
- [11] 仲浩, 薛晓霞, 姚庆强. 半枝莲化学成分的研究 [J]. 中草药, 2008, 39(1): 21-23.
- [12] Liu C, Chen J, Wang J. A novel kaempferol triglycoside from flower buds of *Panax quinquefolium* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(6): 808-810.
- [13] 谢韬, 刘净, 梁敬钰, 等. 滨蒿炔类和黄酮类成分研究 II [J]. 中国天然药物, 2005, 3(2): 86-89.
- [14] 李胜华, 牛友芽. 鸭儿芹的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(12): 2365-2368.
- [15] Martínez V, Barberá O, Sanchez-Parareda J, *et al.* Phenolic and acetylenic metabolites from *Artemisia assoana* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(9): 2619-2624.
- [16] Son K H, Kwon S Y, Kim H P, *et al.* Constituents from *Syzgium aromaticum* Merr. et Perry [J]. *Nat Prod Sci*, 1998, 4(4): 263-267.
- [17] Shimoda K, Hamada H, Hamada H. Glycosylation of hesperetin by plant cell cultures [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(5): 1135-1140.