

宽叶兔儿风的化学成分研究

董雪云, 文 波, 沈云亨*

福建中医药大学药学院, 福建 福州 350108

摘 要: 目的 对宽叶兔儿风 *Ainsliaea latifolia* 全草的化学成分进行研究。方法 采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、中压制备液相、高压制备液相等方法进行分离纯化, 通过核磁共振、质谱等波谱手段对化合物进行结构鉴定。结果 从宽叶兔儿风 80%乙醇提取物中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为木栓酮 (1)、蒲公英萜醇乙酸酯 (2)、3 β -hydroxy-11 α , 12 α -epoxy-friedoolean-14-ene (3)、careborin (4)、*cis*-careborin (5)、3 α -*E*-feruloyltaraxerol (6)、3 α -*Z*-feruloyltaraxerol (7)、3-oxo-11 α -methoxyolean-12-ene (8)、diaspanolide A (9)、diaspanolide B (10)、ainsliaolide A (11)、豆甾醇 (12)、 β -谷甾醇 (13)。结论 13 个化合物中包括 8 个三萜类化合物 (1~8), 3 个倍半萜类化合物 (9~11), 2 个甾体类化合物 (12~13)。化合物 1~13 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 宽叶兔儿风; 菊科; 木栓酮; 蒲公英萜醇乙酸酯; 豆甾醇; β -谷甾醇

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)15-2148-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.15.006

Chemical constituents of *Ainsliaea latifolia*

DONG Xue-yun, WEN Bo, SHEN Yun-heng

College of Pharmacy, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350108, China

Abstract: **Objective** To isolate and identify the chemical constituents of *Ainsliaea latifolia*. **Methods** Compounds were isolated by various kinds of column chromatographies on silica gel, Sephadex LH-20, MPLC, and HPLC, and their structures were elucidated by the physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Thirteen chemical constituents were obtained and identified as friedelin (1), taraxeryl acetate (2), 3 β -hydroxy-11 α , 12 α -epoxy-friedoolean-14-ene (3), careborin (4), *cis*-careborin (5), 3 α -*E*-feruloyltaraxerol (6), 3 α -*Z*-feruloyltaraxerol (7), 3-oxo-11 α -methoxyolean-12-ene (8), diaspanolide A (9), diaspanolide B (10), ainsliaolide A (11), stigmaterol (12), and β -sitosterol (13). **Conclusion** Among the isolated 13 compounds, there are 8 triterpenoids (1—8), 3 sesquiterpenoids (9—11), and 2 steroidal (12—13). All the compounds are isolated from *A. latifolia* for the first time.

Key words: *Ainsliaea latifolia* (D. Don) Sch. -Bip.; Compositae; friedelin; taraxeryl acetate; stigmaterol; β -sitosterol

兔儿风属 *Ainsliaea* DC. 隶属于菊科 (Compositae) 帚菊木族 (Mutisieae Cass.), 全世界约有 70 种, 分布于亚洲东南部。我国有 44 种 4 个变种, 除 1 种产于东北外, 其余均产于长江流域及其以南各省^[1]。到目前为止, 从本属植物分到的化合物主要有倍半萜内酯及其苷、三萜、甾体和黄酮等^[2]。宽叶兔儿风 *Ainsliaea latifolia* (D. Don) Sch. -Bip. 为菊科兔儿风属植物, 分布于我国西藏、云南、四川、贵州、广西及海南等地, 民间主要用于治疗风寒咳嗽、肠炎、痢疾、跌打损伤等^[3]。目前尚未有关于该植物化学成分及生物活性方面的研究报道。

为了从中寻找更多结构新颖的生物活性成分, 本实验对宽叶兔儿风的化学成分进行了研究, 从其全草 80%乙醇提取物中得到了 13 个化合物, 分别鉴定为木栓酮 (friedelin, 1)、蒲公英萜醇乙酸酯 (taraxeryl acetate, 2)、3 β -hydroxy-11 α , 12 α -epoxy-friedoolean-14-ene (3)、careborin (4)、*cis*-careborin (5)、3 α -*E*-feruloyltaraxerol (6)、3 α -*Z*-feruloyltaraxerol (7)、3-oxo-11 α -methoxyolean-12-ene (8)、diaspanolide A (9)、diaspanolide B (10)、ainsliaolide A (11)、豆甾醇 (stigmaterol, 12)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 13)。化合物 1~13 均为首次从该植物中分离得到,

收稿日期: 2014-04-18

作者简介: 董雪云, 硕士在读, 研究方向为天然药物化学。E-mail: 506622731@qq.com

*通信作者 沈云亨, 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事结构新颖天然产物小分子的发现及功能研究, 生物活性小分子结构修饰及构效关系研究。E-mail: shenyunheng@hotmail.com

其中包括 8 个三萜类 (1~8), 3 个倍半萜类 (9~11), 2 个甾体类化合物 (12~13)。部分结构见图 1。

1 仪器与材料

Bruker DRX-500 型核磁共振谱仪(德国 Bruker 公司); Agilent LC/MSD Trap XCT 质谱仪(美国 Agilent 公司); SK5200H 型超声发生器(上海科导超声仪器有限公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 反相硅胶 C₁₈ (Merck 公司); 薄层色谱硅胶

和 HSGF₂₅₄ 硅胶预制板(烟台江友硅胶开发有限公司); 提取用乙醇为工业级, 质谱用试剂为色谱级, 其余试剂均为分析纯。

宽叶兔儿风全草于 2013 年 9 月采自贵州贵阳, 经贵阳医学院生药教研室龙庆德教授鉴定为宽叶兔儿风 *Ainsliaea latifolia* (D. Don) Sch. -Bip., 植物标本(20130905)现保存在第二军医大学药学院天然药化教研室。

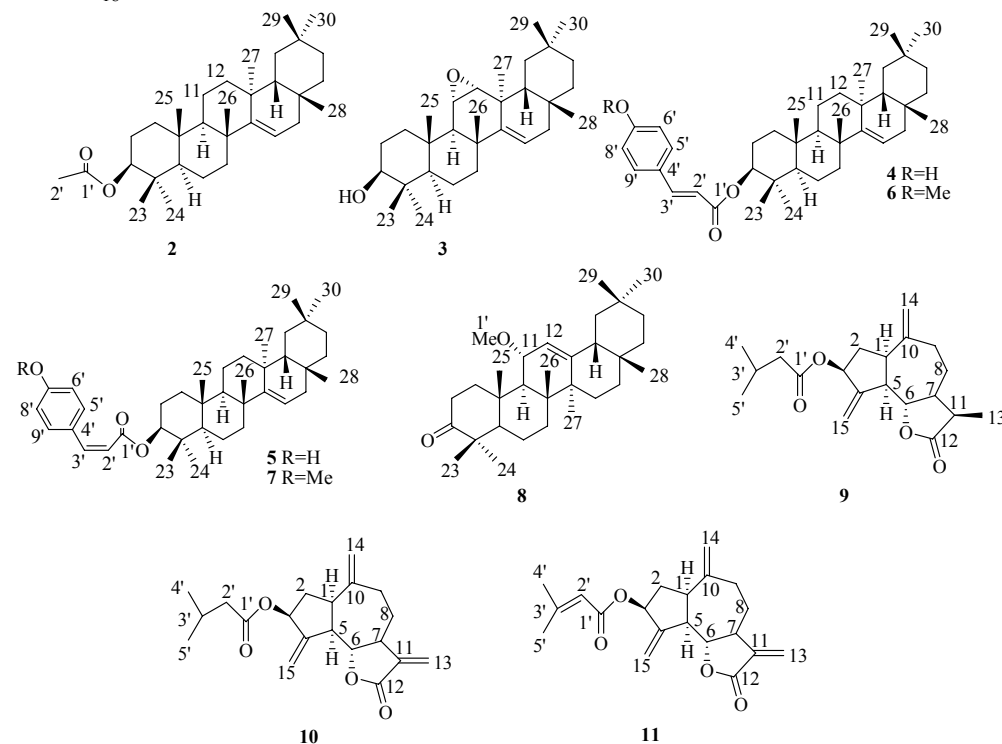


图 1 化合物 2~11 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 2-11

2 提取与分离

宽叶兔儿风全草(15 kg)粉碎后用 80%乙醇浸泡 4 次, 每次 48 h, 提取液回流蒸干后得 80%乙醇提取物 2 kg。依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、甲醇进行固相萃取, 取氯仿部位(105 g)进行硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(100:1→50:1→30:1→10:1→5:1→0:1)梯度洗脱, 得到 7 个流分(Fr. 1~7)。其中 Fr. 2(21 g)经硅胶柱分离, 以石油醚-丙酮(50:1→0:1)梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 柱色谱与制备薄层分离纯化得到化合物 1(1.6 g)、2(24.5 mg)、12(75.6 mg)、13(43.8 mg)。Fr. 3(17 g)用硅胶柱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(50:1→0:1)进行梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 柱色谱与制备薄层分离纯化得到化合物 9(43.6 mg)、10(350 mg)、11(11.6 mg)。Fr. 5(13 g)用开放硅胶柱

分离, 以石油醚-醋酸乙酯(50:1→0:1)进行梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 柱色谱、制备薄层分离纯化得到化合物 3(2.3 mg)、8(2.4 mg)。Fr. 6(26 g)用 ODS 柱色谱分离, 以甲醇-水进行梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 柱色谱、制备薄层、高压液相制备分离纯化得到化合物 4(6.6 mg)、5(6.0 mg)、6(15 mg)、7(44 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色固体, ESI-MS m/z : 449 $[M+Na]^+$, 425 $[M-H]^-$, 分子式为 C₃₀H₅₀O。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 2.39 (1H, m, H-2), 2.26 (2H, m, H-2, 4), 1.95 (1H, m, H-1), 1.75 (1H, m, H-6), 1.66 (1H, m, H-1), 1.17 (3H, s, H-28), 1.04 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-27), 0.94 (3H, s, H-29), 0.87 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-23), 0.86 (3H, s,

H-25), 0.71 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 22.2 (C-1), 41.5 (C-2), 213.1 (C-3), 58.2 (C-4), 42.1 (C-5), 41.3 (C-6), 18.2 (C-7), 53.1 (C-8), 37.4 (C-9), 59.4 (C-10), 35.6 (C-11), 30.5 (C-12), 39.7 (C-13), 38.3 (C-14), 32.4 (C-15), 36.0 (C-16), 30.0 (C-17), 42.8 (C-18), 35.3 (C-19), 28.1 (C-20), 32.7 (C-21), 39.2 (C-22), 6.8 (C-23), 14.6 (C-24), 17.9 (C-25), 20.2 (C-26), 18.6 (C-27), 32.1 (C-28), 35.0 (C-29), 31.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为木栓酮。

化合物 **2**: 白色固体, ESI-MS m/z : 491 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 467 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.52 (1H, dd, $J = 8.2, 3.2$ Hz, H-15), 4.45 (1H, dd, $J = 10.6, 5.6$ Hz, H-3), 2.04 (3H, s, H-2'), 1.09 (3H, s, H-26), 0.95 (6H, s, H-24, 29), 0.91 (6H, s, H-30, 27), 0.87 (3H, s, H-23), 0.86 (3H, s, H-25), 0.82 (3H, s, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.9 (C-1), 25.9 (C-2), 81.0 (C-3), 37.7 (C-4), 55.6 (C-5), 18.7 (C-6), 33.1 (C-7), 39.0 (C-8), 49.2 (C-9), 37.5 (C-10), 17.5 (C-11), 35.8 (C-12), 36.6 (C-13), 158.0 (C-14), 116.9 (C-15), 33.3 (C-16), 35.1 (C-17), 48.7 (C-18), 41.2 (C-19), 29.7 (C-20), 33.7 (C-21), 37.4 (C-22), 28.8 (C-23), 16.6 (C-24), 15.5 (C-25), 28.0 (C-26), 29.8 (C-27), 29.9 (C-28), 23.4 (C-29), 21.3 (C-30), 171.0 (C-1'), 21.3 (C-2')。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为蒲公英萜醇乙酸酯。

化合物 **3**: 白色固体; ESI-MS m/z : 463 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 439 $[\text{M} - \text{H}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.55 (1H, dd, $J = 8.1, 3.0$ Hz, H-15), 4.12 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-3), 3.25 (1H, m, H-11), 3.12 (1H, t, $J = 5.1$ Hz, H-12), 2.81 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-9), 1.08 (6H, s, H-25, 26), 1.01 (3H, s, H-24), 0.99 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-27), 0.86 (3H, s, H-23), 0.82 (3H, s, H-28, 30); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 38.2 (C-1), 26.8 (C-2), 79.0 (C-3), 38.6 (C-4), 54.6 (C-5), 18.9 (C-6), 33.1 (C-7), 38.9 (C-8), 52.0 (C-9), 37.5 (C-10), 53.6 (C-11), 58.3 (C-12), 36.6 (C-13), 157.1 (C-14), 118.9 (C-15), 35.2 (C-16), 35.4 (C-17), 48.1 (C-18), 40.3 (C-19), 28.7 (C-20), 36.5 (C-21), 38.2 (C-22), 27.9 (C-23), 16.9 (C-24), 15.4 (C-25), 27.0 (C-26), 30.2 (C-27), 29.9 (C-28), 33.6 (C-29), 19.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 3 β -hydroxy-11 α , 12 α -

epoxy-friedoolean-14-ene。

化合物 **4**: 白色固体, ESI-MS m/z : 595 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 571 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.60 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3'), 7.43 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6', 8'), 6.84 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5', 9'), 6.30 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2'), 5.54 (1H, dd, $J = 8.1, 3.1$ Hz, H-15), 4.60 (1H, dd, $J = 10.9, 5.4$ Hz, H-3), 1.10 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-25), 0.95 (6H, s, H-24, 29), 0.91 (6H, s, H-30, 27), 0.90 (3H, s, H-23), 0.82 (3H, s, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.5 (C-1), 23.6 (C-2), 81.0 (C-3), 39.0 (C-4), 55.6 (C-5), 18.7 (C-6), 33.1 (C-7), 37.7 (C-8), 49.2 (C-9), 37.4 (C-10), 17.5 (C-11), 36.6 (C-12), 37.9 (C-13), 158.0 (C-14), 116.9 (C-15), 33.7 (C-16), 35.8 (C-17), 48.7 (C-18), 41.2 (C-19), 28.8 (C-20), 35.1 (C-21), 37.9 (C-22), 28.0 (C-23), 16.8 (C-24), 15.5 (C-25), 25.9 (C-26), 29.9 (C-27), 29.8 (C-28), 33.3 (C-29), 21.3 (C-30), 167.4 (C-1'), 116.2 (C-2'), 144.0 (C-3'), 127.3 (C-4'), 129.9 (C-5', 9'), 115.8 (C-6', 8'), 157.6 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 careborin。

化合物 **5**: 白色固体, ESI-MS m/z : 595 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 571 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.61 (2H, d, $J = 7.4$ Hz, H-6', 8'), 6.84 (1H, d, $J = 12.7$ Hz, H-3'), 6.77 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5', 9'), 5.84 (1H, dd, $J = 8.1, 12.6$ Hz, H-2'), 5.54 (1H, dd, $J = 8.1, 3.2$ Hz, H-15), 4.52 (1H, dd, $J = 11.0, 4.9$ Hz, H-3), 1.09 (3H, s, H-26), 0.96 (6H, s, H-24, 29), 0.91 (6H, s, H-30, 27), 0.87 (3H, s, H-25), 0.85 (3H, s, H-23), 0.82 (3H, s, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.5 (C-1), 23.4 (C-2), 81.2 (C-3), 39.0 (C-4), 55.6 (C-5), 18.7 (C-6), 33.1 (C-7), 37.7 (C-8), 49.1 (C-9), 37.4 (C-10), 17.5 (C-11), 36.6 (C-12), 37.9 (C-13), 158.0 (C-14), 116.9 (C-15), 33.7 (C-16), 35.8 (C-17), 48.8 (C-18), 41.2 (C-19), 28.8 (C-20), 35.1 (C-21), 37.9 (C-22), 28.0 (C-23), 16.6 (C-24), 15.5 (C-25), 25.9 (C-26), 29.9 (C-27), 29.8 (C-28), 33.3 (C-29), 21.3 (C-30), 166.7 (C-1'), 116.9 (C-2'), 143.4 (C-3'), 127.4 (C-4'), 132.2 (C-5', 9'), 115.1 (C-6', 8'), 156.8 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 *cis*-careborin。

化合物 **6**: 白色固体, ESI-MS m/z : 625 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 601 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR

(500 MHz, CDCl_3) δ : 7.59 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3'), 7.08 (1H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-9'), 7.06 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-5'), 6.91 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8'), 6.29 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2'), 5.57 (1H, dd, $J = 8.1, 3.2$ Hz, H-15), 4.52 (1H, dd, $J = 11.0, 4.9$ Hz, H-3), 3.92 (3H, s, H-10'), 1.10 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-25), 0.95 (6H, s, H-24, 29), 0.91 (6H, s, H-30, 27), 0.90 (3H, s, H-23), 0.82 (3H, s, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.5 (C-1), 23.5 (C-2), 80.7 (C-3), 39.0 (C-4), 55.7 (C-5), 18.7 (C-6), 33.1 (C-7), 37.7 (C-8), 49.1 (C-9), 37.4 (C-10), 17.5 (C-11), 36.6 (C-12), 37.9 (C-13), 158.0 (C-14), 116.9 (C-15), 33.7 (C-16), 35.8 (C-17), 48.8 (C-18), 41.2 (C-19), 28.8 (C-20), 35.1 (C-21), 37.9 (C-22), 28.0 (C-23), 16.6 (C-24), 15.5 (C-25), 25.9 (C-26), 29.9 (C-27), 29.8 (C-28), 33.3 (C-29), 21.3 (C-30), 167.1 (C-1'), 116.9 (C-2'), 143.3 (C-3'), 127.1 (C-4'), 109.2 (C-5'), 146.7 (C-6'), 147.8 (C-7'), 114.6 (C-8'), 123.0 (C-9'), 56.0 (C-10'). 以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为 3 α -*E*-feruloyltaraxerol。

化合物 **7**: 白色固体, ESI-MS m/z : 625 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 601 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.78 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-5'), 7.10 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-9'), 6.87 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-8'), 6.77 (1H, d, $J = 13$ Hz, H-3'), 5.82 (1H, d, $J = 14.7$ Hz, H-2'), 5.54 (1H, dd, $J = 8.1, 3.2$ Hz, H-15), 4.52 (1H, dd, $J = 11.0, 4.9$ Hz, H-3), 3.92 (3H, s, H-10'), 1.10 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-25), 0.95 (6H, s, H-24, 29), 0.91 (6H, s, H-30, 27), 0.90 (3H, s, H-23), 0.82 (3H, s, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.5 (C-1), 23.5 (C-2), 80.7 (C-3), 39.0 (C-4), 55.7 (C-5), 18.7 (C-6), 33.1 (C-7), 37.7 (C-8), 49.1 (C-9), 37.4 (C-10), 17.5 (C-11), 36.6 (C-12), 37.9 (C-13), 158.0 (C-14), 116.9 (C-15), 33.7 (C-16), 35.8 (C-17), 48.8 (C-18), 41.2 (C-19), 28.8 (C-20), 35.1 (C-21), 37.9 (C-22), 28.0 (C-23), 16.6 (C-24), 15.5 (C-25), 25.9 (C-26), 29.9 (C-27), 29.8 (C-28), 33.3 (C-29), 21.3 (C-30), 166.5 (C-1'), 116.9 (C-2'), 143.3 (C-3'), 127.3 (C-4'), 112.8 (C-5'), 145.9 (C-6'), 146.9 (C-7'), 113.8 (C-8'), 125.5 (C-9'), 56.0 (C-10')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为 3 α -*Z*-feruloyltaraxerol。

化合物 **8**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 477 $[\text{M} +$

$\text{Na}]^+$, 453 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.36 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-12), 3.93 (1H, dd, $J = 9.4, 3.1$ Hz, H-11), 3.24 (3H, s, H-1'), 1.22 (3H, s, H-27), 1.15 (3H, s, H-25), 1.11 (3H, s, H-23), 1.07 (3H, s, H-24), 1.06 (3H, s, H-26), 0.90 (3H, s, H-30), 0.89 (3H, s, H-29), 0.84 (3H, s, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 40.3 (C-1), 34.4 (C-2), 218.1 (C-3), 47.7 (C-4), 55.5 (C-5), 19.7 (C-6), 32.9 (C-7), 42.9 (C-8), 50.3 (C-9), 37.7 (C-10), 76.3 (C-11), 121.6 (C-12), 149.3 (C-13), 42.0 (C-14), 26.2 (C-15), 26.8 (C-16), 32.4 (C-17), 47.2 (C-18), 46.4 (C-19), 31.1 (C-20), 34.7 (C-21), 36.9 (C-22), 26.7 (C-23), 21.5 (C-24), 16.4 (C-25), 18.1 (C-26), 25.1 (C-27), 28.5 (C-28), 33.2 (C-29), 23.6 (C-30), 53.7 (C-1')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 3-oxo-11 α -methoxyolean-12-ene。

化合物 **9**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 355 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 331 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.54 (1H, m, H-3), 5.39 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-15), 5.25 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-15), 4.89 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-14), 4.08 (1H, t, $J = 9.8$ Hz, H-6), 2.89 (1H, m, H-1), 2.83 (1H, m, H-5), 2.67 (1H, m, H-7), 2.46 (3H, m, H-2, 9), 1.15 (3H, d, $J = 7.8$ Hz, H-13), 0.96 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, H-4', 5'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 43.7 (C-1), 36.2 (C-2), 74.4 (C-3), 148.9 (C-4), 50.1 (C-5), 83.7 (C-6), 45.7 (C-7), 28.7 (C-8), 36.2 (C-9), 148.4 (C-10), 39.2 (C-11), 179.6 (C-12), 11.4 (C-13), 113.4 (C-14), 113.2 (C-15), 172.8 (C-1'), 43.6 (C-2'), 25.7 (C-3'), 22.4 (C-4'), 22.4 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为 diaspanolide A。

化合物 **10**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 353 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 329 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.21 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-13), 5.56 (1H, m, H-3), 5.49 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-13), 5.45 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-15), 5.27 (1H, t, $J = 2.1$ Hz, H-15), 4.97 (2H, d, $J = 6.4$ Hz, H-14), 4.06 (1H, dd, $J = 16.9, 7.6$ Hz, H-6), 2.94 (1H, m, H-1), 2.85 (2H, m, H-5, 7), 2.46 (2H, m, H-9), 1.78 (1H, m, H-2), 0.96 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, H-4', 5'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 44.6 (C-1), 34.6 (C-2), 74.3 (C-3), 147.8 (C-4), 50.2 (C-5), 83.9 (C-6), 45.2 (C-7), 30.6 (C-8), 36.6 (C-9), 148.2 (C-10), 139.5 (C-11), 170.0 (C-12), 120.3

(C-13), 114.3 (C-14), 113.4 (C-15), 172.8 (C-1'), 43.6 (C-2'), 25.8 (C-3'), 22.4 (C-4'), 22.4 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 diaspanolide B。

化合物 **11**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 351 $[M+Na]^+$, 327 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{20}H_{24}O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.22 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-13), 5.72 (1H, m, H-2'), 5.59 (1H, m, H-3), 5.49 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-13), 5.47 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-15), 5.30 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-15), 4.97 (2H, d, $J = 12.7$ Hz, H-14), 4.07 (1H, dd, $J = 16.9, 7.6$ Hz, H-6), 2.94 (1H, m, H-1), 2.85 (2H, m, H-5, 7), 2.46 (2H, m, H-9), 2.19 (3H, d, $J = 0.9$ Hz, H-5'), 1.91 (3H, d, $J = 1.0$ Hz, H-4'), 1.78 (1H, m, H-2), 0.96 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, H-4', 5'); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 44.7 (C-1), 34.6 (C-2), 73.7 (C-3), 147.9 (C-4), 50.3 (C-5), 84.0 (C-6), 45.2 (C-7), 30.7 (C-8), 36.8 (C-9), 148.4 (C-10), 139.6 (C-11), 170.0 (C-12), 120.3 (C-13), 114.4 (C-14), 113.2 (C-15), 166.3 (C-1'), 115.9 (C-2'), 157.4 (C-3'), 20.3 (C-4'), 27.4 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为 ainsliaolide A。

化合物 **12**: 白色固体, ESI-MS m/z : 435 $[M+Na]^+$, 411 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{29}H_{48}O$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.36 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6), 5.14 (1H, m, H-22), 5.01 (1H, m, H-23), 3.53 (1H, m, H-3), 0.82 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-29), 0.71 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.2 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.7 (C-12), 42.2 (C-13), 55.9 (C-14), 24.4 (C-15), 28.9 (C-16), 56.9 (C-17), 12.0 (C-18), 19.4 (C-19), 40.5 (C-20), 21.2 (C-21), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 19.0 (C-26), 21.1 (C-27), 25.4 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为豆甾醇。

化合物 **13**: 白色固体, ESI-MS m/z : 437 $[M+Na]^+$, 413 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{29}H_{50}O$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.36 (1H, m, H-6), 3.53 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.2 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14),

24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 11.8 (C-18), 19.4 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 26.1 (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)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为 β -谷甾醇。

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 [M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [2] 徐希科, 柳润辉, 李慧梁, 等. 兔耳风属植物的化学和药理研究进展 [J]. 药学实践杂志, 2009, 27(4): 245-247.
- [3] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [4] Toshihiro A, Kazuhiro Y, Toshitake T, *et al.* Triterpenoid ketones from *Lingnania chungii* McClure: arborinone, friedin and glutinone [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(3): 789-791.
- [5] 汪毅, 李锐, 孟大利, 等. 蓝刺头化学成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(2): 189-190.
- [6] Syed A I, Muhammad S A. Constituents of *Nepeta crassifolia* [J]. *Fitoterepia*, 1989, 60: 351-352.
- [7] Talapatra B, Basak A, Talapatra S K. Terpenoids and related compounds: part XX. careaborin, a new triterpene ester from the leaves of *Careya arborea* [J]. *J Indian Chem Soc*, 1981, 58: 814-815.
- [8] Kokplo U, Chavasiri W, Chittawong V, *et al.* Taraxery 1 *cis-p*-hydroxy cinnamate, a novel taraxery 1 from *Rhizophora apiculata* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(4): 953-955.
- [9] Surat L, Chatchanok K, Chanita P, *et al.* Pentacyclic triterpenoid esters from the fruits of *Bruguiera cylindrica* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67: 886-888.
- [10] Maria T R de A, Carla R L, Jose M P, *et al.* Antiproliferative terpenoids and alkaloids from the roots of *Maytenus vitisidaea* and *Maytenus spinosa* [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(14/15): 1741-1748.
- [11] Adegawa S, Miyase T, Ueno A. Sesquiterpene lactones from *Diaspananthus uniflorus* (Sch. -Bip.) Kitam [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35: 1479-1485.
- [12] Rachel M, Isabel R C, Blanca R C, *et al.* Sesquiterpene lactones and phenylpropanoids from *Cosmos pringlei* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65: 1030-1032.
- [13] Pu J X, Zhan J F, Yang X D, *et al.* A new sesquiterpene lactones from *Ainsliaea bonatii* [J]. *Chin Chem Lett*, 2004, 15(12): 1451-1456.
- [14] 肖炳坤, 黄荣清, 杨建云, 等. 山梔茶化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(10): 1948-1951.
- [15] 周先礼, 秦长红, 梅莹, 等. 髯花杜鹃叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 41(2): 206-208.