

## 马兰化学成分及生物活性研究

徐 菁, 高鸿悦, 马淑丽, 李慧慧, 白丽明\*

齐齐哈尔大学化学与化工学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

**摘要:** 目的 研究马兰 *Kalimeris indica* 全草的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱等方法分离纯化, 根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从马兰全草 95%乙醇中分离得到了 15 个化合物, 分别鉴定为木栓酮(1)、表木栓醇(2)、甾甾醇(3)、 $\beta$ -谷甾醇(4)、 $\alpha$ -菠甾醇(5)、古柯二醇(6)、十八烷酸(7)、桉酮(8)、 $\beta$ -胡萝卜素(9)、二十六烷醇(10)、麦角甾醇(11)、牛防风素(12)、邻苯二甲酸二丁酯(13)、羽扇豆醇乙酸酯(14)、达玛二烯醇乙酸酯(15)。结论 化合物 5、8~13 均为该植物中首次分离得到。化合物 1、3、5、8、12 对苹果腐烂病菌和水稻纹枯病菌均有抑制作用。

**关键词:** 马兰; 木栓酮; 桉酮; 麦角甾醇; 牛防风素; 邻苯二甲酸二丁酯;  $\alpha$ -菠甾醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)22-3246-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.22.006

## Chemical constituents and bioactivity of *Kalimeris indica*

XU Jing, GAO Hong-yue, MA Shu-li, LI Hui-hui, BAI Li-ming

School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihaer University, Qiqihaer 161006, China

**Abstract:** **Objective** To study the chemical constituents from *Kalimeris indica*. **Methods** Chemical constituents were isolated by column chromatography and semi-prepared HPLC, and the structures were elucidated by spectral data and physical-chemical properties. **Results** Fifteen compounds were isolated and respectively identified as friedelin (1), epifriedelanol (2), stigmasterol (3),  $\beta$ -sitosterol (4),  $\alpha$ -spinasterol (5), erythodiol (6), octadecanoic acid (7), fraxinellone (8),  $\beta$ -daucosterol (9), hexacosanol (10), ergosterol (11), sphondin (12), dibutyl phthalate (13), oleanic acid (14), and dammaric diene acetate (15). **Conclusion** Compounds 5, 8—13 are isolated from *K. indica* for the first time. Compounds 1, 3, 5, 8, and 12 have inhibitory effects on *Cytospora* sp. and *Rhizoctonia solani*. **Key words:** *Kalimeris indica* (L.) Sch. -Bip.; friedelin; fraxinellone; ergosterol; sphondin; dibutyl phthalate;  $\alpha$ -spinasterol

马兰 *Kalimeris indica* (L.) Sch. -Bip. 属于菊科马兰草属一年生草药, 其资源丰富, 亦常作野菜食用, 主要分布在我国的湖北、江苏、浙江、黑龙江等地。马兰具有清热利湿、凉血解毒、活血散瘀的功效。近期研究表明, 马兰中主要含有三萜类、黄酮类、生物碱类、苯酚衍生物类以及挥发油等成分<sup>[1-2]</sup>。其中含有的 4-羟基 3-[1-(甲氧基羰基)-乙基]-苯甲酸和 5-(1-羧基乙烯氧基)-2-羟基苯甲酸对肝癌细胞和表皮癌细胞有一定的抑制作用, 槲皮素具有抗氧化活性, 马兰的乙醇提取液具有抗炎、镇痛和镇咳作用<sup>[3-4]</sup>。本实验对马兰全草进行了化学成分研究, 并对分离得到的化合物进行了抑菌活性研究, 从中

得到 15 个化合物, 分别鉴定为木栓酮(friedelin, 1)、表木栓醇(epifriedelanol, 2)、甾甾醇(stigmasterol, 3)、 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, 4)、 $\alpha$ -菠甾醇( $\alpha$ -spinasterol, 5)、古柯二醇(erythodiol, 6)、十八烷酸(octadecanoic acid, 7)、桉酮(fraxinellone, 8)、 $\beta$ -胡萝卜素( $\beta$ -daucosterol, 9)、二十六烷醇(hexacosanol, 10)、麦角甾醇(ergosterol, 11)、牛防风素(sphondin, 12)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, 13)、羽扇豆醇乙酸酯(oleanic acid, 14)、达玛二烯醇乙酸酯(dammerdienly acetate, 15)。其中化合物 5、8~13 均为该植物中首次分离得到。对化合物 1、3~6、8、10~12 进行了植物致病菌

收稿日期: 2014-08-01

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(B201314); 黑龙江省教育厅资助项目(12521595)

作者简介: 徐 菁(1988—), 黑龙江孙吴人, 硕士研究生, 主要从事天然产物化学研究。Tel: 18714322486 E-mail: 1037871967@qq.com

\*通信作者 白丽明(1968—), 黑龙江齐齐哈尔人, 教授, 主要从事天然产物化学研究。Tel: 13796332988 E-mail: blm68@163.com

的抑菌活性筛选, 其中化合物 **1**、**3**、**5**、**8**、**12** 对苹果腐烂病菌和水稻纹枯病菌均有抑制作用。

### 1 仪器与材料

美国 Varian Unity—plus-500 (600 MHz) 核磁共振仪, Waters 2489 高效液相色谱系统, FTIR—4200 Shimadzu 红外光谱仪; Yanako 熔点仪。除高效液相色谱使用的溶剂为色谱纯外, 其他溶剂均为分析纯。苹果腐烂病菌 *Cytospora* sp.、水稻纹枯病菌 *Rhizoctonia solani*, 菌种均购于中国农业大学, 葡萄糖购于天津市凯通化学试剂有限公司, 琼脂购于北京博兴生物技术有限责任公司。

实验用植物 2012 年 8 月采自齐齐哈尔嫩江边。经齐齐哈尔大学生命学院杨晓杰教授鉴定为菊科植物马兰 *Kalimeris indica* (L.) Sch. -Bip.。

### 2 提取与分离

取干燥的马兰全草 20.0 kg, 用 95%乙醇浸泡回流提取 4 次, 合并提取液减压回收溶剂, 加适量水分散溶解, 分别用正己烷、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取。对正己烷萃取部分进行柱色谱分离, 用正己烷-醋酸乙酯 (10:1→0:10) 梯度洗脱, 得到 6 个流分。第 1 流分经硅胶柱色谱, 用正己烷-醋酸乙酯 (100:1→1:1) 梯度洗脱, 得化合物 **7** (11.2 mg)、**10** (2.3 mg); 第 3 流分经硅胶柱色谱, 用正己烷-醋酸乙酯 (30:1→0:1) 梯度洗脱, 得化合物 **1** (30.2 mg), **2** (5.3 mg); 第 4 流分经硅胶柱色谱, 用正己烷-醋酸乙酯 (20:1→1:1) 梯度洗脱, 得化合物 **4** (14.3 mg); 第 5 流分经硅胶柱色谱, 用正己烷-醋酸乙酯 (15:1→0:1) 梯度洗脱, 得化合物 **3** (22.5 mg)、**5** (42.7 mg); 第 6 流分合并经硅胶柱色谱, 用正己烷-醋酸乙酯 (7:3→0:1) 梯度洗脱, 得化合物 **6** (15.5 mg)、**8** (17.6 mg)。醋酸乙酯部分, 用正己烷-醋酸乙酯 (10:1→0:10) 梯度洗脱, 得到 4 个流分。第 1 流分先用正己烷-醋酸乙酯 (10:1→0:10) 梯度洗脱, 再经 HPLC, 以正己烷-醋酸乙酯 (5:1、4:1、6:2、7:3) 纯化, 得化合物 **11** (15.9 mg)、**12** (17.4 mg)、**13** (19.8 mg); 第 2 流分先用正己烷-醋酸乙酯 (4:1→0:1) 分离后, 再用 HPLC, 以正己烷-醋酸乙酯 (3:1、7:3、1:1) 分离纯化, 得化合物 **9** (12.2 mg)、**14** (15.5 mg)、**15** (24.6 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针状晶体 (醋酸乙酯), mp 254~256 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.72 (3H, s,

H-24), 0.87 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-25), 0.95 (3H, s, H-29), 1.02 (3H, s, H-30), 1.01 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-27), 1.18 (3H, s, H-28); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 22.2 (C-1), 41.5 (C-2), 213.3 (C-3), 58.2 (C-4), 42.1 (C-5), 41.2 (C-6), 18.2 (C-7), 53.0 (C-8), 37.4 (C-9), 59.4 (C-10), 35.6 (C-11), 30.6 (C-12), 39.7 (C-13), 38.3 (C-14), 32.4 (C-15), 36.0 (C-16), 30.1 (C-17), 42.8 (C-18), 35.3 (C-19), 28.2 (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), 32.0 (C-28), 35.0 (C-29), 37.1 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为木栓酮。

化合物 **2**: 无色晶体 (正己烷-醋酸乙酯), mp 263~265 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.74 (1H, brs, H-3), 1.17 (3H, s, H-28), 1.01 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-30), 0.94 (3H, s, H-24), 0.93 (3H, s, H-23), 0.86 (3H, s, H-25); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 15.8 (C-1), 36.1 (C-2), 72.8 (C-3), 49.2 (C-4), 39.3 (C-5), 41.8 (C-6), 17.6 (C-7), 53.2 (C-8), 37.1 (C-9), 61.4 (C-10), 35.4 (C-11), 30.7 (C-12), 37.8 (C-13), 38.4 (C-14), 32.4 (C-15), 35.6 (C-16), 30.0 (C-17), 42.8 (C-18), 35.2 (C-19), 28.2 (C-20), 32.8 (C-21), 39.7 (C-22), 11.6 (C-23), 16.4 (C-24), 18.2 (C-25), 18.7 (C-26), 20.1 (C-27), 32.1 (C-28), 31.8 (C-29), 35.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为表木栓醇。

化合物 **3**: 无色针晶 (正己烷-醋酸乙酯), mp 167~168 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.14 (1H, m, H-6), 5.02 (1H, dd, *J* = 8.4, 15.0 Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, *J* = 15.0, 8.4 Hz, H-23), 3.57 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, s, H-21), 1.01 (3H, s, H-19), 0.81 (3H, t, *J* = 2.8 Hz, H-29), 0.79 (3H, s, H-27), 0.54 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.1 (C-1), 31.9 (C-2), 71.8 (C-3), 43.3 (C-4), 121.7 (C-5), 140.1 (C-6), 40.2 (C-7), 31.9 (C-8), 50.2 (C-9), 36.4 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.2 (C-13), 32.1 (C-14), 25.4 (C-15), 28.5 (C-16), 55.9 (C-17), 12.4 (C-18), 19.2 (C-19), 40.2 (C-20), 21.5 (C-21), 138.2 (C-22), 129.4 (C-23), 51.2 (C-24), 31.8 (C-25), 21.4 (C-26), 19.2 (C-27), 25.3 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为豆甾醇。

化合物 **4**: 白色针晶 (正己烷-醋酸乙酯), mp

169~171 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.68 及 1.02 (3H, s, H-18, 19), 0.92 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-21), 0.81 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-27), 0.82 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-26), 0.84 (3H, t, *J* = 7.3 Hz, H-29), 3.52 (1H, dd, *J* = 8.5, 8.5 Hz, H-3), 5.35 (1H, dd, *J* = 5.0, 2.0 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.2 (C-1), 31.6 (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), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.8 (C-11), 39.7 (C-12), 42.3 (C-13), 56.7 (C-14), 24.3 (C-15), 26.0 (C-16), 56.1 (C-17), 11.8 (C-18), 19.3 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 28.2 (C-23), 45.4 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.1 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为 β-谷甾醇。

化合物 **5**: 无色针晶 (正己烷-醋酸乙酯), mp 169~171 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.97 (1H, m, H-7), 5.18 (1H, dd, *J* = 15.0, 8.5 Hz, H-23), 5.35 (1H, dd, *J* = 15.0, 8.5 Hz, H-23), 3.53 (1H, m, H-3); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.3 (C-1), 31.6 (C-2), 71.1 (C-3), 38.22 (C-4), 40.4 (C-5), 29.8 (C-6), 177.5 (C-7), 139.6 (C-8), 49.7 (C-9), 34.3 (C-10), 21.7 (C-11), 39.6 (C-12), 43.4 (C-13), 55.2 (C-14), 23.1 (C-15), 28.4 (C-16), 56.2 (C-17), 12.1 (C-18), 13.1 (C-19), 40.7 (C-20), 21.2 (C-21), 138.1 (C-22), 129.7 (C-23), 51.3 (C-24), 31.9 (C-25), 19.2 (C-26), 21.4 (C-27), 25.4 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 α-菠甾醇。

化合物 **6**: 白色针晶 (正己烷-醋酸乙酯), mp 230~231 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.19 (1H, t, *J* = 3.6 Hz, H-12), 3.56 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-28), 3.23 (1H, t, *J* = 6.0 Hz, H-3), 3.21 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-28), 1.16 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-24), 0.94 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-25), 0.88 (3H, s, H-30), 0.86 (3H, s, H-29), 0.78 (3H, s, H-23); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 23.2 (C-30), 33.1 (C-29), 69.8 (C-28), 25.9 (C-27), 16.8 (C-26), 15.5 (C-25), 15.6 (C-24), 28.0 (C-23), 31.2 (C-22), 34.1 (C-21), 30.9 (C-20), 46.4 (C-19), 42.3 (C-18), 47.5 (C-17), 21.8 (C-16), 25.4 (C-15), 41.6 (C-14), 144.2 (C-13), 122.4 (C-12), 23.5 (C-11), 36.9 (C-10), 47.5 (C-9), 39.7 (C-8), 32.5 (C-7), 18.3 (C-6), 55.1 (C-5), 38.7 (C-4), 79.3 (C-3), 27.1 (C-2), 38.5 (C-1)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为古柯二醇。

化合物 **7**: 白色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.34 (1H, t, *J* = 7.5 Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.26 (28H, m, H-4~17), 0.88 (3H, t, *J* = 6.5 Hz, H-18)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为十八烷酸。

化合物 **8**: 白色结晶 (正己烷-醋酸乙酯), mp 115~116 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.47 (1H, brs, H-2'), 7.43 (1H, brs, H-5'), 6.34 (1H, s, H-4'), 4.87 (1H, s, H-9), 1.85 (3H, s, H-8), 0.88 (3H, s, H-9); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 169.8 (C-1), 83.4 (C-3), 43.0 (C-4), 20.3 (C-5), 31.7 (C-6), 148.5 (C-7), 127.4 (C-8), 32.1 (C-9), 139.8 (C-2'), 120.6 (C-3'), 108.6 (C-4'), 143.4 (C-5'), 18.2 (7-CH<sub>3</sub>), 18.5 (9-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为桉酮。

化合物 **9**: 白色颗粒状结晶 (甲醇), mp 277~279 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 5.53 (1H, dd, *J* = 5.2, 2.0 Hz, H-6), 4.23 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, Glc-H-1), 3.52 (1H, dddd, *J* = 8.4, 8.4, 4.4, 4.4 Hz, H-3), 2.89 (1H, dd, *J* = 8.3, 8.3 Hz, Glc-H-2), 3.12 (1H, dd, *J* = 8.6, 8.3 Hz, Glc-H-3), 3.01 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, Glc-H-4), 3.06 (1H, m, Glc-H-5), 3.47 (1H, m, Glc-H-6a), 3.64 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, Glc-H-6b), 2.29 (1H, ddd, *J* = 13.0, 4.5, 2.0 Hz, H-4), 1.26 (1H, m, H-23), 0.96 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-21), 0.84 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-29), 0.83 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-26), 0.81 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-27), 0.65 (3H, s, H-18)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 β-胡萝卜素。

化合物 **10**: 白色鳞状结晶 (正己烷-醋酸乙酯), mp 76~78 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.64 (1H, t, *J* = 6.8 Hz, H-1), 1.58 (2H, m, H-2), 1.34~1.25 (46H, brs, H-3~25), 0.88 (3H, t, *J* = 6.7 Hz, H-26); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 62.2 (C-1), 32.1 (C-2), 14.2 (C-26)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为二十六烷醇。

化合物 **11**: 白色粉末, mp 148~150 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.63 (1H, s, H-18), 0.82 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, 26-CH<sub>3</sub>), 0.84 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, 27-CH<sub>3</sub>), 0.92 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 28-CH<sub>3</sub>), 0.95 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 1.03 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 3.96 (1H, m, H-30), 5.14 (1H, dd, *J* = 15.0, 7.8 Hz, H-23), 5.22 (1H, dd, *J* = 15.0, 7.8 Hz, H-22), 6.23

(1H, m, H-6), 6.51 (1H, m, H-7);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 38.4 (C-1), 28.3 (C-2), 79.3 (C-3), 33.1 (C-4), 39.8 (C-5), 19.6 (C-6), 130.2 (C-7), 135.3 (C-8), 46.3 (C-9), 37.1 (C-10), 21.1 (C-11), 39.1 (C-12), 42.8 (C-13), 54.6 (C-14), 23.0 (C-15), 28.2 (C-16), 55.8 (C-17), 12.1 (C-18), 16.3 (C-19), 40.4 (C-20), 19.7 (C-21), 132.3 (C-22), 135.2 (C-23), 42.8 (C-24), 33.1 (C-25), 20.0 (C-26), 21.1 (C-27), 17.6 (C-28)。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为麦角甾醇。

化合物 **12**: 淡黄色粉末, mp 188~190 °C。  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.76 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-4), 7.71 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-2'), 7.15 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-3'), 6.77 (1H, s, H-5), 6.37 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-3), 4.30 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为牛防风素。

化合物 **13**: 无色油状液体。  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.30 (1H, dd,  $J = 5.3, 3.5$  Hz, H-4), 7.54 (1H, dd,  $J = 5.3, 3.5$  Hz, H-3), 4.32 (2H, t,  $J = 6.7$  Hz, H-9), 1.72 (4H, m, H-11), 1.44 (4H, m, H-10), 0.96 (6H, t,  $J = 7.4$  Hz, H-12)。以上数据与文献报道一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为邻苯二甲酸丁酯。

化合物 **14**: 无色针状晶体 (正己烷-醋酸乙酯), mp 213~215 °C。  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.68 (1H, s, H-29), 4.61 (1H, s, H-29), 4.51 (1H, dd,  $J = 12.9, 6.4$  Hz, H-3), 2.22 (3H, s, COCH<sub>3</sub>), 1.67 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-30), 0.99 (3H, s, H-27), 0.93 (3H, s, H-22), 0.88 (3H, s, H-23), 0.87 (3H, s, H-25), 0.86 (3H, s, H-24), 0.85 (3H, s, H-28);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 38.4 (C-1), 23.3 (C-2), 80.8 (C-3), 37.7 (C-4), 55.4 (C-5), 18.2 (C-6), 34.5 (C-7), 39.3 (C-8), 50.4 (C-9), 37.0 (C-10), 21.4 (C-11), 25.5 (C-12), 38.3 (C-13), 42.8 (C-14), 27.6 (C-15), 36.3 (C-16), 42.8 (C-17), 48.7 (C-18), 48.6 (C-19), 150.5 (C-20), 29.5 (C-21), 40.8 (C-22), 27.9 (C-23), 16.3 (C-24), 16.8 (C-25), 16.5 (C-26), 14.7 (C-27), 18.2 (C-28), 109.4 (C-29), 19.2 (C-30), 170.8 (CO), 21.4 (CH<sub>3</sub>COO)。以上数据与文献报道一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为羽扇豆醇乙酸酯。

化合物 **15**: 无色针状晶体 (正己烷-醋酸乙酯), mp 264~265 °C。  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.11 (1H, t,  $J = 8.8$  Hz, H-24), 4.68 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-21), 4.48 (1H, m, H-3), 2.03 (3H, m, H-23), 1.67

(3H, s, H-26), 1.62 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-30), 0.93 (3H, s, H-23), 0.87 (3H, s, H-22), 0.86 (3H, s, H-28), 0.84 (3H, s, H-29);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 37.1 (C-1), 23.7 (C-2), 80.8 (C-3), 55.3 (C-4), 36.7 (C-5), 55.4 (C-6), 18.2 (C-7), 34.5 (C-8), 50.3 (C-9), 38.8 (C-10), 21.64 (C-11), 27.0 (C-12), 48.6 (C-13), 48.7 (C-14), 31.3 (C-15), 27.9 (C-16), 45.3 (C-17), 16.1 (C-18), 16.5 (C-19), 152.1 (C-20), 107.2 (C-21), 34.1 (C-22), 23.6 (C-23), 124.3 (C-24), 131.1 (C-25), 25.6 (C-26), 17.7 (C-27), 27.9 (C-28), 15.5 (C-29), 15.9 (C-30), 170.8 (C-31), 21.6 (32-CH<sub>3</sub>COO)。以上数据与文献报道一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为达玛二烯醇乙酸酯。

#### 4 生物活性筛选

采用平板打孔法, 测定化合物 **1**、**3**~**6**、**8**、**10**~**12** 对苹果腐烂病菌、水稻纹枯病菌的抑菌作用。选用内径为 8 cm, 外径为 10 cm 的培养皿, 选用处于对数生长期的实验菌种, 试验样品用丙酮试剂溶解。样品质量浓度为 5 mg/mL。实验样品抑菌作用的强弱由其抑菌圈半径的大小体现, 选用无样品为空白样进行对照。通过观察各种抑菌圈半径, 发现化合物 **1**、**3**、**5**、**8**、**12** 对水稻纹枯病菌和苹果腐烂病菌的抑菌率达到 60% 以上; 化合物 **6**、**12** 对苹果腐烂致病菌的抑菌率均达到 65% 以上; 化合物 **10** 对水稻纹枯致病菌的抑菌率为 71.2%。

#### 参考文献

- [1] 刘劲松, 王 刚, 王国凯, 等. 马兰三萜类化学成分的研究 [J]. 中成药, 2010, 32(3): 462-465.
- [2] 康文艺, 赵 超, 穆淑珍, 等. 马兰挥发油成分的研究 [J]. 中草药, 2002, 33(8): 210-211.
- [3] 姜晓峰, 甄永苏. 大黄素逆转肿瘤细胞多药抗药性的作用 [J]. 药学报, 1999, 34(3): 164-167.
- [4] 徐庆荣, 张保功, 刘 娟, 等. 全叶马兰抗炎镇痛研究 [J]. 中国现代应用杂志, 2002, 19(12): 199-201.
- [5] 张茂娟, 刘 冰, 安彦峰, 等. 白钩藤的化学成分的研究 [J]. 中草药, 2014, 45(2): 175-180.
- [6] 李显伦, 夏 龙, 张 健, 等. 乌饭树叶的抗补体活性成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(4): 458-465.
- [7] 刘旭阳, 谢郁峰, 张 慧, 等. 多枝雾水葛化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(6): 43-47.
- [8] 张军封, 焦 华, 张树军, 等. 紫丁香树皮的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(3): 617-619.
- [9] 赵晓雅, 孙汉董, 吴继洲, 等. 冷水七根茎的化学成分研究 [J]. 中国中医杂志, 2005, 30(8): 584-586.
- [10] 许文清, 龚小见, 周 欣, 等. 马兰化学成分的研究

- [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1056-1060.
- [11] 林 勇, 欧阳桐桥, 张 迪, 等. 海头红乙醇提取物的化学成分分析 [J]. 农学学报, 2014, 4(1): 90-93.
- [12] 翁欲馨, 陈湘宏, 刘占厚, 等. 细毡毛忍冬叶绿原酸类化学成分研究 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(27): 16566-16568.
- [13] Kojima H, Sato N, Hatano A, *et al.* Sterol glucoside from *Astragalus hoantchy* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 1351-1353.
- [14] 马柱坤, 牛宝静, 张蓓蓓, 等. 斑唇马先蒿化学成分的
- 研究 [J]. 中草药, 2013, 44(4): 403-407.
- [15] 赵贵钧, 张崇喜, 吴志军, 等. 肿柄菊乙酸乙酯部位的化学成分 [J]. 第二军医大学学报, 2012, 31(2): 189-192.
- [16] 田宇洁, 李金楠, 冯金磊, 等. 羌活化学成分的研究 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2013, 15(6): 40-42.
- [17] 王延亮, 段松冷, 张庆英, 等. 岩木瓜茎干的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(3): 333-336.
- [18] Yang C X, Jia Z J. Triterpenoids and steroids of heteropappussemiprost griers [J]. *J Northwest Norm Univ*, 2006, 42(4): 57-60.