

两色金鸡菊头状花序中聚炔类化学成分的研究

古文杰¹, 戴 待¹, 齐 磊¹, 宋小敏¹, 李志远¹, 木合布力·阿布力孜², 李 军¹, 张 媛^{1*}

1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102

2. 新疆医科大学药学院, 新疆 乌鲁木齐 830011

摘要: **目的** 研究两色金鸡菊 *Coreopsis tinctoria* 头状花序的聚炔类化学成分。**方法** 利用 AB-8 大孔树脂、硅胶、Sephadex LH-20、ODS 及制备液相等色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质、波谱及旋光数据鉴定化合物的结构; 采用脂多糖 (LPS) 诱导的 BV-2 细胞 NO 生成模型对分离得到的新化合物进行抗炎活性筛选。**结果** 从两色金鸡菊干燥头状花序的 50% 乙醇提取物中分离得到 5 个聚炔类化合物, 分别鉴定为 (3*S*)-(6*E*,12*E*)-二烯-8,10-二炔-1-十四烷醇-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (**1**)、(2*S*)-(3*Z*,11*E*)-二烯-5,7,9-三炔-1,2-十三碳二醇 (**2**)、(2*R*)-(3*E*,5*E*,11*E*)-三烯-7,9-二炔-1,2-十三碳二醇 (**3**)、(*E*)-7-苯基-2-烯-4,6-二炔-1-庚醇 (**4**)、(*Z*)-7-苯基-2-烯-4,6-二炔-1-庚醇 (**5**)。**结论** 化合物 **1** 为新的炔苷类化合物, 命名为金鸡菊炔苷 E, 显示微弱的抗炎活性; 化合物 **3**、**5** 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 两色金鸡菊; 聚炔苷; 金鸡菊炔苷 E; (2*R*)-(3*E*,5*E*,11*E*)-三烯-7,9-二炔-1,2-十三碳二醇; 抗炎

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)11-1834-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.11.003

Polyacetylenes from capitulum of *Coreopsis tinctoria*

GU Wen-jie¹, DAI Dai¹, QI Lei¹, SONG Xiao-min¹, LI Zhi-yuan¹, Mourboul Ablise², LI Jun¹, ZHANG Yuan¹

1. School of Traditional Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China

2. School of Pharmacy, Xinjiang Medical University, Urumqi 830011, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the capitulum of *Coreopsis tinctoria*. **Methods** The constituents were separated and purified by AB-8 macroporous resin, silica gel, Sephadex LH-20, ODS column chromatography, and preparative HPLC. The structures were elucidated on the basis of chemical evidences, spectroscopic methods, and optical rotation data. The new compound was evaluated for its inhibitory activity against LPS-activated NO production in BV-2 microglial cells using the Griess assay. **Results** Five polyacetylenes were obtained from the fraction of 50% ethanol extract of *C. tinctoria* identified as (3*S*)-(6*E*,12*E*)-tetradecadiene-8,10-diyne-1-ol-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**1**), (2*S*)-(3*Z*,11*E*)-decadiene-5,7,9-triyne-1,2-diol (**2**), (2*R*)-(3*E*,5*E*,11*E*)-triene-7,9-diyne-1,2-diol (**3**), (*E*)-7-phenyl-2-heptene-4,6-diyn-1-ol (**4**), and (*Z*)-7-phenyl-2-heptene-4,6-diyn-1-ol (**5**). **Conclusion** Compound **1** is a new polyacetylene glycoside named coreside E and shows weak anti-inflammatory activity. Compounds **3** and **5** are isolated from the plants of *C. tinctoria* for the first time.

Key words: *Coreopsis tinctoria* Nutt.; polyacetylene glycoside; coreside E; (2*R*)-(3*E*,5*E*,11*E*)-triene-7,9-diyne-1,2-diol; anti-inflammation

菊科 (Compositae) 金鸡菊属 *Coreopsis* L. 植物两色金鸡菊 *Coreopsis tinctoria* Nutt. 的干燥头状花序名曰雪菊, 其全草名为蛇目菊, 主要分布于我国新疆和田地区海拔约 3 000 m 的昆仑山区, 是与雪莲齐名的珍贵维药之一^[1]。《新华本草纲要》中始载蛇目菊味甘, 性平, 归肝和大肠经, 具有清热解毒、活血化痰之功效, 用于治疗急慢性痢疾、目赤肿痛、湿热痢、痢疾等。其头状花序则在维吾尔

尔族民间用于预防心血管疾病, 现代药理学研究发现雪菊具有调血脂、降血压、降血糖的作用。目前发现雪菊中主要含有黄酮类、挥发油类、氨基酸类、脂肪酸类及聚炔苷类成分^[2-10]。

聚炔类成分是由多个烯基、炔基组成的大型链状共轭体系, 具有较强的抗菌、抗炎、抗肿瘤等生物活性。其主要分布于菊科、五加科和伞形科等植物中^[11-15]。两色金鸡菊的头状花序中仅分离得到 8 个

收稿日期: 2016-02-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81202999)

作者简介: 古文杰 (1989—), 女, 硕士在读, 研究方向为中药生药学。E-mail: guwj1013@163.com

*通信作者 张 媛 (1973—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为中药物质基础及质量标准研究。E-mail: zhy0723@126.com

聚炔类成分^[8,16]。本实验从两色金鸡菊的头状花序 50%乙醇提取物中分离得到 5 个该类成分, 分别鉴定为 (3*S*)-(6*E*,12*E*)-二烯-8,10-二炔-1-十四烷醇-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 [(3*S*)-(6*E*,12*E*)-tetradecadiene-8,10-diyne-1-ol-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **1**]、(2*S*)-(3*Z*,11*E*)-二烯-5,7,9-三炔-1,2-十三碳二醇 [(2*S*)-(3*Z*,11*E*)-decadiene-5,7,9-triyne-1,2-diol, **2**]、(2*R*)-(3*E*,5*E*,11*E*)-三烯-7,9-二炔-1,2-十三碳二醇 [(2*R*)-(3*E*,5*E*,11*E*)-triene-7,9-diyne-1,2-diol, **3**]、(*E*)-7-苯基-2-烯-4,6-二炔-1-庚醇 [(*E*)-7-phenyl-2-heptene-4,6-diyne-1-ol, **4**]、(*Z*)-7-苯基-2-烯-4,6-二炔-1-庚醇 [(*Z*)-7-phenyl-2-heptene-4,6-diyne-1-ol, **5**]。结构见图 1。化合物 **1** 为 1 个新的聚炔苷类成分, 命名为金鸡菊炔苷 E。化合物 **3**、**5** 为首次从该植物中分离得到。采用脂多糖 (LPS) 诱导的 BV-2 细胞 NO 生成模型对化合物 **1** 进行抗炎活性筛选, 显示微弱的活性。

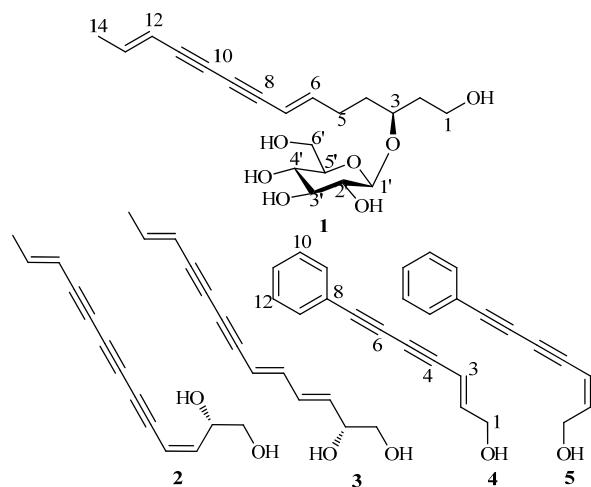


图 1 化合物 1~5 的结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—5

1 仪器与材料

Inova-500 核磁共振仪 (Varian 公司); Waters e2695 型高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); Merck RP C₁₈ 制备型色谱柱 (250 mm×10 mm, 5 μm); AB-8 大孔柱色谱为天津聚浩树脂科技有限公司产品; 硅胶柱色谱 (200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品; 凝胶 Sephadex LH-20 为 Amersham Pharmacia 公司产品; ODS 硅胶填料为日本富士化学株式会社产品。所用试剂均为分析纯或色谱纯。

两色金鸡菊头状花序于 2014 年 7 月购于河北安国药材市场, 由北京中医药大学张媛副教授鉴定为两色金鸡菊 *Coreopsis tinctoria* Nutt. 的干燥头状花序。标本 (201407) 保存于北京中医药大学中药学

院生药系实验室。

2 提取与分离

两色金鸡菊的干燥花序 10 kg, 粉碎后用 15 倍体积的 50%乙醇溶液渗漉提取, 减压回收溶剂得浸膏 3 581.2 g, 浸膏分散于 5%甲醇中, 经 AB-8 大孔树脂柱 (10 cm×100 cm) 分离, 以 10%、60%、90%甲醇梯度洗脱, 得到 90%甲醇洗脱部位 18.9 g, 90%甲醇洗脱部位经 ODS 反相硅胶柱色谱分离, 以甲醇-水 (30%→45%→60%→80%→90%, 1 mL/min) 梯度洗脱, 得到 9 个流分 (Fr. A~I)。Fr. E (2.8 g) 经硅胶柱色谱分离, 醋酸乙酯-乙醇 (30:1→7:3) 梯度洗脱, 得到 5 个流分 (Fr. E-1~E-5)。Fr. E-3 (1.96 g) 经凝胶柱色谱分离, 甲醇-水 (30%→80%) 洗脱, 得到化合物 **1** (9.0 mg)。Fr. H 经制备液相色谱 (乙腈-水 60:40) 分离得到化合物 **2** (2.3 mg)、**3** (2.0 mg)。Fr. G 经制备液相色谱 (乙腈-水 40:60) 分离, 得到化合物 **4** (4.3 mg)、**5** (2.7 mg)。

3 水解

取化合物 **1** 2.0 mg 溶解于 5 mL 甲醇中, 再加入 2 mol/L CF₃COOH, 100 °C 搅拌 8 h, 反应完全冷却至室温, 减压浓缩。将浓缩物溶于 10 mL 水中, 用醋酸乙酯溶液 (3×10 mL) 萃取, 分别将醋酸乙酯层、水层减压浓缩, 经 TLC、¹H-NMR 检测并测定旋光数据。

4 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色无定形粉末, HR-ESI-MS *m/z*: 425.182 3 [M+HCOO]⁻, (计算值 425.182 4) 分子式为 C₂₀H₂₈O₇。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 262.4, 276.8, 294.0, 312.8; IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 403, 2 177, 表明其结构中存在羟基和炔基。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) 数据 (表 1) 可见 2 对反式烯氢信号 δ_H 6.36 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-6), 5.59 (1H, d, *J* = 15.5 Hz, H-7), 5.63 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-12), 6.31 (1H, dq, *J* = 15.5, 6.5 Hz, H-13); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据 (表 1) 显示出 20 个碳信号, 结合 DEPT 数据显示 11 个伯碳和叔碳、5 个仲碳信号, 可确定其中有 4 个炔碳 δ_C 79.1 (C-8), 71.8 (C-9), 71.9 (C-10), 79.0 (C-11), 4 个烯碳 δ_C 148.0 (C-6), 108.4 (C-7), 109.5 (C-12), 142.9 (C-13), 1 个甲基 δ_C 17.4, 5 个亚甲基 (其中 2 个与氧原子相连) δ_C 58.1 (C-1), 36.8 (C-2), 76.3 (C-3), 34.0 (C-4), 28.6 (C-5) 以及 1 组葡萄糖碳信号 δ_C 102.5 (C-1'), 73.9 (C-2'), 76.7 (C-3'), 70.2 (C-4'), 76.5 (C-5'), 61.3 (C-6')。该化合物母核 NMR 数据与文献报道^[17]的 (6*E*,12*E*)-tetradecadiene-8,10-diyne-1,3-

表 1 化合物 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 135 数据 (500/125 MHz, CD_3OD)

Table 1 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, and DEPT 135 (500/125 MHz, CD_3OD) data of compound 1

碳位	δ_{H}	δ_{C}	DEPT
1a	3.75 (1H, m)	58.1	CH_2
1b	3.70 (1H, m)		
2	1.76 (2H, m)	36.8	CH_2
3	3.86 (1H, m)	76.3	CH
4	1.71 (2H, m)	34.0	CH_2
5	2.31 (2H, m)	28.6	CH_2
6	6.36 (1H, d, $J = 16.0$ Hz)	148.0	CH
7	5.59 (1H, d, $J = 15.5$ Hz)	108.4	CH
8		79.1	
9		71.8	
10		71.9	
11		79.0	
12	5.63 (1H, d, $J = 16.0$ Hz)	109.5	CH
13	6.31 (1H, dq, $J = 15.5, 6.5$ Hz)	142.9	CH
14	1.82 (2H, d, $J = 6.5$ Hz)	17.4	CH_3
Glc			
1	4.36 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	102.5	CH
2	3.35 (1H, d, $J = 9.5$ Hz)	73.9	CH
3	3.38 (1H, s)	76.7	CH
4	3.29 (1H, s)	70.2	CH
5	3.17 (1H, m)	76.5	CH
6a	4.08 (1H, m)	61.3	CH_2
6b	3.87 (1H, m)		

diol 数据基本一致, 不同之处在于化合物 1 的 3 位碳显示强烈的去屏蔽作用 (δ_{C} 76.3, $\Delta\delta_{\text{C}}$ 5.9), 结合 HMBC 谱 (图 2) 中, H-1' 与 C-3 和 H-3 与 C-1' 的偶合作用, 可确定糖配基链接在 3 位上。将化合物 1 水解产物的水层萃取物 ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} +43.5^\circ$, c 0.06, H_2O) 与 *D*-葡萄糖对照品的旋光数据 ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} +47.4^\circ$, c 0.2, H_2O) 进行比对, 结果一致, 同时根据端基质子 $^3J_{\text{H1-H2}}$ (7.8 Hz) 数据, 可确定糖配基结构为 β -*D*-葡萄糖。化合物 1 的 C-3 为手性碳原子, 其所处的结构片段与 (*S*)-红花炔二醇中唯一的手性中心结构片段相近, 通过将水解产物的醋酸乙酯层旋光值 ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} +7.4^\circ$, c 0.03, MeOH) 与 (*S*)-红花炔二醇 ($[\alpha]_{\text{D}}^{23} +18.4^\circ$) 进行对比^[22], 可确定该化合物母核 3 位碳的绝对构型为 *S* 型。因此, 鉴定化合物 1 的结构为 (3*S*)-(6*E*,12*E*)-二烯-8,10-二炔-1-十四烷醇-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (图 1), 为 1 个新化合物, 命名为金鸡菊炔苷 E。

化合物 2: 棕色无定形粉末, HR-ESI-MS m/z : 223.073 5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 推断相对分子质量为 200, 分

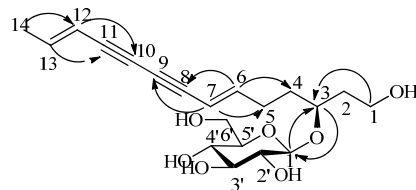


图 2 化合物 1 的主要 HMBC (H $\rightarrow$ C) 相关

Fig. 2 Key HMBC (H $\rightarrow$ C) correlations of compound 1

子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.50 (2H, m, H-1), 4.21 (1H, m, H-2), 6.45 (1H, dd, $J = 6.9, 1.8$ Hz, H-3), 6.48 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-4), 5.91 (1H, dd, $J = 16.0, 1.6$ Hz, H-11), 5.65 (1H, dq, $J = 16.0, 1.6$ Hz, H-12), 1.85 (3H, dd, $J = 6.9, 1.6$ Hz, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 65.8 (C-1), 73.4 (C-2), 150.3 (C-3), 110.0 (C-4), 77.8 (C-5), 75.0 (C-6), 65.8 (C-7), 66.8 (C-8), 73.0 (C-9), 78.8 (C-10), 109.3 (C-11), 147.5 (C-12), 19.1 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 2 为 (2*S*)-(3*Z*,11*E*)-二烯-5,7,9-三炔-1,2-十三碳二醇 (图 1)。

化合物 3: 棕色无定形粉末, HR-ESI-MS m/z : 225.073 5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 推断相对分子质量为 202, 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.50 (2H, dd, $J = 11.1, 5.9$ Hz, H-1), 4.19 (1H, dd, $J = 11.1, 5.5$ Hz, H-2), 6.42 (1H, dd, $J = 14.9, 11.3$ Hz, H-3), 6.74 (1H, dd, $J = 15.4, 10.9$ Hz, H-4), 5.93 (1H, dd, $J = 15.4, 5.8$ Hz, H-5), 5.64 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-6), 5.64 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-11), 6.33 (1H, dq, $J = 15.8, 6.9$ Hz, H-12), 1.83 (3H, dd, $J = 6.9, 1.6$ Hz, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 66.9 (C-1), 73.6 (C-2), 145.4 (C-3), 138.7 (C-4), 110.8 (C-5), 110.8 (C-6), 82.3 (C-7), 77.1 (C-8), 73.1 (C-9), 80.7 (C-10), 131.2 (C-11), 144.8 (C-12), 18.9 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 3 为 (2*R*)-(3*E*,5*E*,11*E*)-三烯-7,9-二炔-1,2-十三碳二醇。

化合物 4: 棕色粉末, HR-ESI-MS m/z : 205.062 8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 推断相对分子质量为 182, 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.18 (2H, dd, $J = 4.5, 1.5$ Hz, H-1), 6.45 (1H, dt, $J = 15.9, 4.7$ Hz, H-2), 5.92 (1H, dt, $J = 15.9, 2.0$ Hz, H-3), 7.48 (1H, m, H-9), 7.37 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-10), 7.37 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-11), 7.37 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-12), 7.48 (1H, m, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 62.7 (C-1), 148.1 (C-2), 108.7 (C-3), 81.0 (C-4), 74.5 (C-5), 74.5 (C-6), 81.4 (C-7), 123.0 (C-8), 133.4

(C-9), 129.7 (C-10), 130.4 (C-11), 129.7 (C-12), 133.4 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[20-21], 故鉴定化合物 **4** 为 (*E*)-7-苯基-2-烯-4,6-二炔-1-庚醇。

化合物 **5**: 棕色粉末, HR-ESI-MS m/z : 205.062 8 $[M+Na]^+$, 推断相对分子质量为 182, 分子式为 $C_{13}H_{10}O$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.36 (2H, dd, $J = 6.4, 1.6$ Hz, H-1), 6.27 (1H, dt, $J = 11.0, 6.4$ Hz, H-2), 5.72 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-3), 7.50 (1H, m, H-9), 7.38, (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-10), 7.38 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-11), 7.38, (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-12), 7.50 (1H, m, H-13); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 61.2 (C-1), 147.7 (C-2), 109.3 (C-3), 79.6 (C-4), 78.8 (C-5), 72.3 (C-6), 83.2 (C-7), 122.9 (C-8), 133.4 (C-9), 129.7 (C-10), 130.6 (C-11), 129.7 (C-12), 133.4 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **5** 为 (*Z*)-7-苯基-2-烯-4,6-二炔-1-庚醇。

5 抗炎活性筛选

采用 LPS 诱导的 BV-2 细胞中 NO 分泌抑制模型对分离得到的化合物 **1** 进行抗炎活性筛选, 小胶质细胞系 BV-2 细胞 (由中国医学科学院细胞中心提供) 在温度为 37 °C、CO₂ 浓度为 5% 的细胞培养箱中用高糖培养基 DMEM (该培养基中含有 10% 的胎牛血清以及 100 $\mu g/L$ 的青霉素和 100 $\mu g/L$ 的链霉素) 培养至对数增殖期, 备用。将待测化合物分别配制成浓度为 50、25、12.5 和 6.5 $\mu mol/L$ 溶液, 采用 Griess 法测定样品中 NO₂⁻ 的浓度, 便可以间接反映 NO 浓度。测定待测化合物各浓度下的 NO 抑制率, 结果显示, 化合物 **1** 在 4 个浓度剂量下的 NO 抑制率分别为 20.80%、7.34%、3.68% 和 1.87%, 其显示微弱的抗炎活性。

参考文献

- [1] 新疆植物志编辑委员会. 新疆植物志 (第5卷) [M]. 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社, 1999.
- [2] 赵军, 孙玉华, 徐芳, 等. 昆仑雪菊黄酮类成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(1): 50-52.
- [3] Zhang Y, Shi S P, Zhao M B, *et al.* A novel chalcone from *Coreopsis tinctoria* Nutt. [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2006, 34(10): 766-769.
- [4] 姜保平, 许利嘉, 贾晓光, 等. 两色金鸡菊的化学成分和药理作用研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2014, 29(5): 567-573.
- [5] 张媛, 屠鹏飞. 两色金鸡菊头状花序的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(23): 3581-3584.
- [6] 杨英士, 陈伟, 杨海燕, 等. 昆仑雪菊中两个黄酮类化合物的分离鉴定及其抗氧化活性评价 [J]. 南京农业

大学学报, 2014, 37(4): 149-154.

- [7] 张彦丽, 韩艳春, 阿依吐伦·斯马义. GC-MS 对昆仑雪菊挥发油成分的研究 [J]. 新疆医科大学学报, 2010, 33(11): 1299-1300.
- [8] Zhang Y, Shi S P, Zhao M B, *et al.* Coreosides A-D, C-14-polyacetylene glycosides from the capitula of *Coreopsis tinctoria* and its anti-inflammatory activity against COX-2 [J]. *Fitoterapia*, 2013, 87(1): 93-97.
- [9] Ablise M, Zhang Y, Zhang L, *et al.* Content determination of the amino acids in *Coreopsis tinctoria* [J]. *Planta Med*, 2013(4): 39-40.
- [10] Qian Z Y, Cao X Q, Zhou X L, *et al.* Analysis of fatty acids in *Coreopsis tinctoria* by GC-MS [J]. *Planta Med*, 2013(3): 43-44.
- [11] Christensen L P, Lam J. Acetylenes and related compounds in *Cynareae* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(9): 2753-2785.
- [12] Christensen L P, Lam J. Acetylenes and related compounds in *Heliantheae* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(1): 11-49.
- [13] Cirri M, Maestrelli F, Mennini N, *et al.* Physical-chemical characterization of binary and ternary systems of ketoprofen with cyclodextrins and phospholipids [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2009, 50(5): 683-689.
- [14] Christensen L P. Acetylenes and related compounds in *Anthemideae* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(1): 7-49.
- [15] Christensen L P, Lam J. Acetylenes and related compounds in *Astereae* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(8): 2453-2476.
- [16] Liu Y, Du D, Liang Y, *et al.* Novel polyacetylenes from *Coreopsis tinctoria* [J]. *Nutt J Asian Nat Prod Res*, 2015, 17(2): 744-749.
- [17] Kano Y, Komatsu K, Saito K, *et al.* A new polyacetylene compound from *Atractylodes Rhizome* [J]. *Pharm Soc Jpn*, 1989, 37(1): 193-194.
- [18] Nakada H, Kobayashi A, Yamashita K. Stereochemistry and biological activity of phytoalexin "Safynol" from safflower [J]. *Agric Biol Chem*, 1977, 41(9): 1761-1765.
- [19] Ferdinand B, Wolfgang S, Horst J. Über weitere polyineaus centaurearuthenica LAM [J]. *Polyacetylenverbindungen*, 1961, 94(4): 3179-3188.
- [20] Wang R, Wu Q X, Shi Y P. Diarylheptanoids from the rhizomes of *Curcuma kwangsiensis* [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(10): 1667-1671.
- [21] Lam J, Christensen L P, Thomasen T. Polyacetylenes from *Dahlia* species [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(2): 515-518.
- [22] Stephen R L, Brian J M, John P R, *et al.* Asymmetric synthesis of β -allenic alcohols with the lithium aluminum hydride-3-*O*-benzyl-1,2-*O*-cyclohexylidene- α -D-glucopyranose complex. Determination of the absolute configuration of marasin [J]. *J Chem Soc*, 1974, 1(5): 557-561.