

贵州天名精的化学成分研究

杨勇勋^{1,2}, 张建平², 王 群², 李慧梁²

1. 西昌学院动物科学学院, 四川 西昌 615000

2. 第二军医大学药学院, 上海 200433

摘要: 目的 研究贵州天名精 *Carpesium faberi* 全草的化学成分。方法 采用硅胶、C₁₈反相硅胶、Sephadex LH-20 等色谱技术与半制备 HPLC 色谱分离纯化, 并根据理化性质与光谱数据鉴定化合物的结构。结果 从贵州天名精全草丙酮提取物中分离得到 12 个化合物, 包括 1 个二萜、1 个生物碱、5 个单萜、2 个黄酮、2 个木脂素及 1 个黄酮木脂素二聚体, 分别鉴定为 ent-kaurane-3 β ,16 β ,17-triol (1)、3-(hydroxy-acetyl)-1H-indole (2)、8,9,10-trihydroxythymol (3)、8-hydroxy-9,10-diisobutyryloxy-thymol (4)、香橙醇- β -D-吡喃葡萄糖苷 (5)、(3S)-linalyl- β -D-glucopyranoside (6)、(1R,2S,4S,5R)-2,5-二羟基-*p*-薄荷烷 (7)、木犀草素 (8)、芹菜素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖 (9)、medioresinol (10)、松脂素 (11)、水飞蓟素与异水飞蓟素的混合物 (12)。结论 化合物 1~6、8~12 为首次从本属植物中发现。

关键词: 贵州天名精; 香橙醇- β -D-吡喃葡萄糖苷; 木犀草素; 芹菜素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖; 松脂素; 水飞蓟素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)15-3037-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.15.004

Study on chemical constituents from *Carpesium faberi*

YANG Yong-xun^{1,2}, ZHANG Jian-ping², WANG Qun², LI Hui-liang²

1. School of Animal Science, Xichang College, Xichang 615000, China

2. School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the whole plant of *Carpesium faberi*. **Methods** Compounds were isolated by various chromatographic techniques, including silica gel, ODS, sephadex LH-20, and semi-preparative HPLC, and their structures were identified by comparison of their experimental spectroscopic data with their reported data. **Results** The phytochemistry investigation led to the isolation of 12 compounds, and their structures were elucidated as ent-kaurane-3 β ,16 β ,17-triol (1), 3-(hydroxy-acetyl)-1H-indole (2), 8,9,10-trihydroxythymol (3), 8-hydroxy-9,10-diisobutyryloxy-thymol (4), neryl- β -D-glucopyranoside (5), (3S)-linalyl- β -D-glucopyranoside (6), (1R,2S,4S,5R)-2,5-dihydroxy-*p*-menthane (7), luteolin (8), apigenin-7-O- β -D-glucopyranoside (9), medioresinol (10), pinioresinol (11), and a mixture of silybin and isosilybin (12). **Conclusion** All compounds except compound 7 are not only isolated from this plant for the first time, but also from this genus for the first time.

Key words: *Carpesium faberi* C. Winkl.; neryl- β -D-glucopyranoside; luteolin; apigenin-7-O- β -D-glucopyranoside; pinioresinol; silybin

菊科 (Compositae) 为双子叶植物第一大科, 全世界约有 1 000 属, 25 000~30 000 种, 全世界分布, 热带较少。我国约有 200 属、2 000 余种, 广布于全国各地^[1]。菊科植物除了具有较高的观赏与经济价值之外, 还是一类重要的药用植物, 比如菊花、青蒿、蒲公英、白术、苍术等作为常用的中药品种在我国广泛使用。

在过去的几十年里, 菊科植物引起药物学家与化学家的持续关注并取得相当多的研究成果, 如根

据中医药临床应用经验, 从具有解热作用的青蒿 *Artemisia annua* L. 中发现抗疟成分青蒿素, 从具有疏肝利胆作用的水飞蓟 *Silybum marianum* (L.) Gaertn. 中得到治疗肝炎的药效成分水飞蓟素。因此, 为寻找结构新颖的天然活性物质, 本课题组前期对菊科天名精属贵州天名精 *Carpesium faberi* C. Winkl. 全草进行了化学成分研究, 并从中分得一系列具有细胞毒活性, 尤其对白血病有一定选择性的倍半萜内酯及倍半萜内酯二聚体^[2-4]。鉴于天名精属植

收稿日期: 2017-01-08

基金项目: 四川省教育厅理工科重点项目(14ZA0215); 西昌学院博士启动项目(15BZ02); 中国博士后科学基金第 57 批二等资助(2015M572740)

作者简介: 杨勇勋, 男, 回族, 博士, 副教授, 主要从事中(彝)药的药效物质基础研究。E-mail: yyx7110@qq.com

物中除含有丰富的倍半萜内酯类化学成分之外,还含有具有多种生理活性的其他类型化合物^[5],因此,本课题组又对贵州天名精的高、低极性部位进行了研究,从中又分离鉴定了二萜、单萜、生物碱等多种结构类型的12个化合物(图1),分别为 *ent*-kaurane-3 β ,16 β ,17-triol (**1**)、3-(hydroxy-acetyl)-1*H*-indole (**2**)、8,9,10-trihydroxythymol (**3**)、8-hydroxy-9,10-diisobutyryloxy-thymol (**4**)、香橙醇- β -D-吡喃葡萄糖苷 (*neryl*- β -D-glucopyranoside, **5**)、(3*S*)-

linalyl- β -D-glucopyranoside (**6**)、(1*R*,2*S*,4*S*,5*R*)-2,5-二羟基-*p*-薄荷烷 [(1*R*,2*S*,4*S*,5*R*)-2,5-dihydroxy-*p*-menthane, **7**]、木犀草素 (*luteolin*, **8**)、芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖 (*apigenin*-7-*O*- β -D-glucopyranoside, **9**)、*medioresinol* (**10**)、松脂素 (*pinoresinol*, **11**)、水飞蓟素与异水飞蓟素混合物 (a mixture of *silybin* and *isosilybin*, **12**)。其中,化合物**1**~**6**、**8**~**12**为首次从本属植物中发现。以上发现为贵州天名精及天名精属植物的药效物质研究奠定了基础。

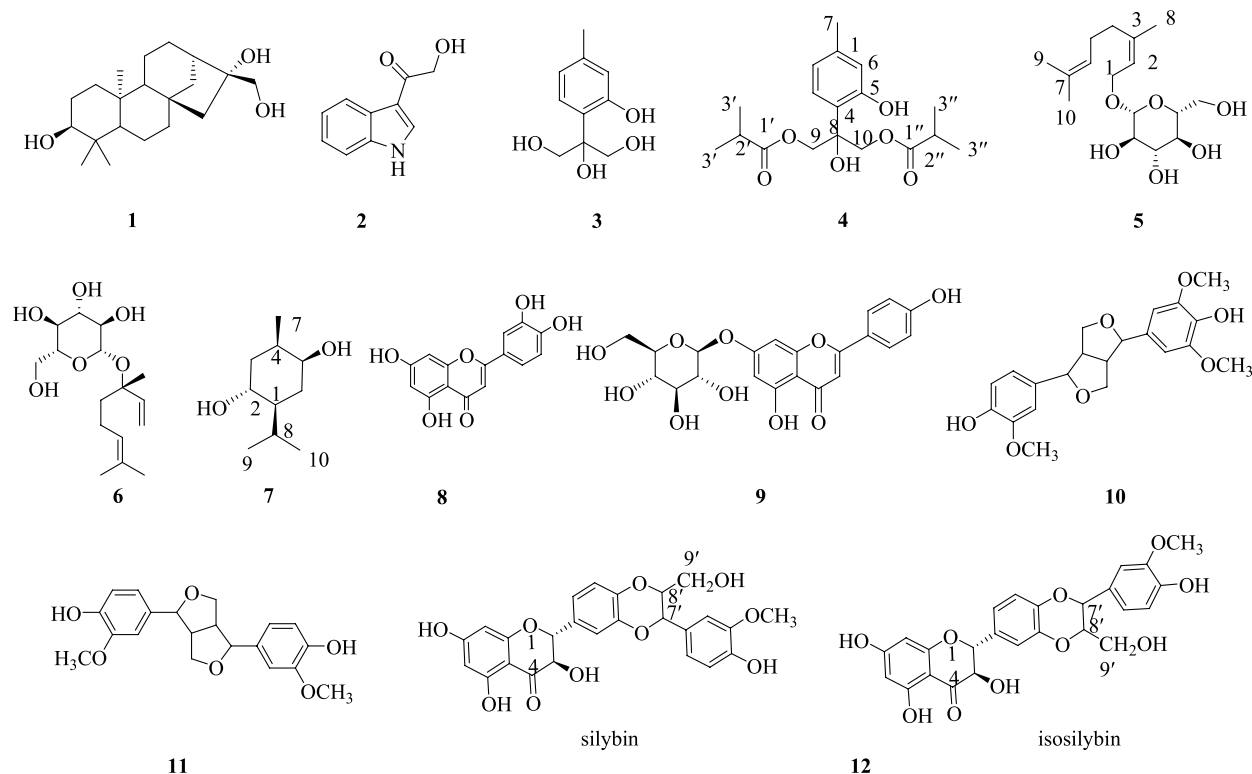


图1 化合物1~12的结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—12

1 仪器与材料

DRX-500 MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); Agilent MSD-Trap-XCT 低分辨质谱仪(美国 Agilent 公司); 柱色谱用硅胶(200~300 目)和薄层色谱用硅胶(10~40 μ m, 烟台江友硅胶开发有限公司); Rp-C₁₈ 硅胶为 40~60 μ m (Daiso 公司); MCI gel CHP 20P (日本三菱公司); Sephadex LH-20 (GE 公司); SGWX-4B 熔点仪(上海精密仪器仪表公司); 药材提取溶剂丙酮为工业纯,其余均为分析纯。半制备 HPLC 所用乙腈为色谱纯。

贵州天名精药材采集于2013年9月,采集地为贵州省遵义市。药材由第二军医大学张汉明教授鉴定为菊科天名精属植物贵州天名精 *Carpesium*

faberi C. Winkl. 的全草。标本(20130901)保存于第二军医大学药学院天然药物化学教研室。

2 提取与分离

新鲜贵州天名精全草,晒干,粗碎(20 kg),用6倍量丙酮室温浸泡过夜,提取3次,提取液合并,回收溶剂,得浸膏750 g。浸膏经硅胶柱色谱分离,石油醚(60~90 $^{\circ}$ C)-醋酸乙酯(10:0 $\rightarrow$ 0:10)梯度洗脱,得17个部位(Fr. 1~17)。

Fr. 16 (33 g) 用中压 RP-C₁₈ 硅胶(甲醇-水 0:100 $\rightarrow$ 100:0)分成3个亚流分(Fr. 16.1~16.3),其中 Fr. 16.3 用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化,再通过重结晶得化合物**9**(100 mg); Fr. 15 (51 g) 用中压 RP-C₁₈ 硅胶(甲醇-水 30:70 $\rightarrow$ 100:0)分

成 15 个亚流分 (Fr. 15.1~15.15), 其中 Fr. 15.14 用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化, 再通过重结晶得化合物 **12** (140 mg); Fr. 15.13 反复用 ODS、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 最后通过制备 TLC 纯化, 得化合物 **1** (3 mg)、**2** (5 mg)、**5** (15 mg)、**6** (20 mg)、**8** (12 mg); Fr. 14 (72 g) 用硅胶柱色谱 (三氯甲烷-甲醇 100:0→100:3) 分离, 分成 4 个亚流分 (Fr. 14.1~14.4), 其中 Fr. 14.3 用中压 RP-C₁₈ 硅胶 (甲醇-水 30:70→100:0) 再分成 4 个亚流分 (Fr. 14.3.1~14.3.4), Fr. 14.3.2 再反复用 ODS、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 最后通过半制备 TLC 纯化, 得化合物 **3** (100 mg), 通过 HPLC 纯化得化合物 **7** (3 mg)、**10** (10 mg)、**11** (25 mg); Fr. 13 (24 g) 用硅胶柱色谱 (三氯甲烷-甲醇 100:0→100:3) 分离, 分成 4 个亚流分 (Fr. 13.1~13.4), 其中 Fr. 13.2 用中压 RP-C₁₈ 硅胶 (甲醇-水 30:70→100:0) 再分成 4 个亚流分 (Fr. 13.2.1~13.2.4), Fr. 13.2.3 再反复用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 得化合物 **4** (70 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 345.4 $[M+Na]^+$, 257.3 $[M+Cl]^-$, 显示相对分子质量为 322。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 3.69 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-17a), 3.58 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-17b), 3.12 (1H, dd, $J = 12.0, 5.0$ Hz, H-3), 1.01 (1H, m, H-9), 0.79 (1H, m, H-5), 1.83 (1H, m, overlapped, H-15a), 1.41 (1H, m, overlapped, H-15b), 2.03 (1H, br, H-13), 1.63 (1H, m, overlapped, H-7a), 1.51 (1H, m, overlapped, H-7b), 1.62 (2H, m, overlapped, H-2), 1.62 (2H, m, overlapped, H-12), 1.40 (2H, m, overlapped, H-6), 1.61 (2H, m, overlapped, H-11), 1.85 (1H, m, H-1a), 0.90 (1H, m, H-1b), 1.93 (1H, m, H-14a), 0.90 (1H, m, overlapped, H-14b), 1.05 (3H, s, H-18), 0.95 (3H, s, H-19), 0.76 (3H, s, H-20); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 39.9 (C-1), 28.0 (C-2), 79.7 (C-3), 39.9 (C-4), 58.1 (C-5), 21.3 (C-6), 43.2 (C-7), 45.6 (C-8), 56.5 (C-9), 40.2 (C-10), 19.4 (C-11), 27.3 (C-12), 46.3 (C-13), 38.1 (C-14), 53.7 (C-15), 82.8 (C-16), 66.8 (C-17), 28.8 (C-18), 18.4 (C-19), 16.2 (C-20)。以上的波谱数据与文献报道的化合物 *ent*-kaurane-3 α ,16 α ,17-triol^[6]相同, 但查询 CA 数据库, 发现该化合物的立体构型存在 CH₃-20 为 α 、 β 2 种构型的可能, 因此, 本研究对它的相对

构型做了进一步的归属。首先, 根据生物合成途径, 将 CH₃-20 确定为 α -构型^[7]; 根据 CH₃-20 与 H-3 具有 NOESY 相关, 而未与 H-5、H-9 相关, 以及有 H-5/H-9 明显的 NOESY 相关的佐证, 则可确定 OH-3、H-5、与 H-9 为 β -构型; 同时, 根据 CH₂-15/CH₂-11、CH₂-17/CH₂-12 具有 NOESY 相关, 说明 A/B/C 三环为反, 顺式耦合, 以及 16-OH 为 α -构型 (图 2), 因此, 鉴定化合物 **1** 为 *ent*-kaurane-3 β ,16 α ,17-triol。

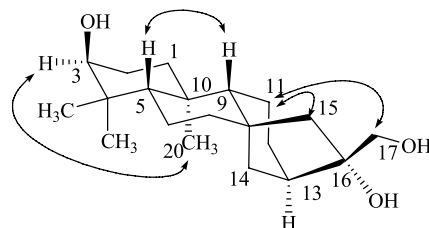


图 2 化合物 **1** 的 NOESY 相关

Fig. 2 Key NOESY correlations of compound **1**

化合物 **2**: 无色针晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 198.2 $[M+Na]^+$, 174.0 $[M-H]^-$, 显示相对分子质量为 175。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 8.22 (1H, s, H-2), 8.24 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-4), 7.24 (2H, m, H-5, 6), 7.47 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-7), 4.75 (2H, s, H-9); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 134.0 (C-1), 114.8 (C-2), 126.9 (C-3), 114.8 (C-4), 124.3 (C-5), 123.2 (C-6), 122.6 (C-7), 138.1 (C-7a), 196.0 (C-8), 66.2 (C-9)。以上波谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为 3-(hydroxy-acetyl)-1H-indole。

化合物 **3**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 221.1 $[M+Na]^+$, 197.0 $[M-H]^-$, 显示相对分子质量为 198。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.62 (1H, s, H-2), 7.17 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5), 6.64 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 3.89 (4H, brs, H-9, 10), 2.22 (3H, s, 7-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 139.6 (C-1), 118.2 (C-2), 156.7 (C-3), 124.0 (C-4), 128.4 (C-5), 121.2 (C-6), 20.9 (C-7), 79.9 (C-8), 66.4 (C-9, 10)。以上波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为 8,9,10-trihydroxythymol。

化合物 **4**: 无色油状物。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.90 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.69 (1H, s, H-2), 6.64 (1H, dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, H-6), 4.46 (4H, dd, $J = 19.0, 11.9$ Hz, H-9, 10), 2.57 (2H, m, H-2, 2'), 2.27 (3H, s, 7-CH₃), 1.12 (12H, d, $J = 7.2$ Hz, 3', 3'', 3'', 3''-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 177.4

(C-1', 1''), 156.5 (C-3), 140.0 (C-1), 126.4 (C-5), 120.4 (C-5), 118.5 (C-2), 78.6 (C-8), 67.2 (C-9, 10), 33.9 (C-2', 2''), 20.9 (C-7), 18.8 (C-3', 3', 3'', 3'')。以上波谱数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为 8-hydroxy-9,10-diisobutyryloxy-thymol。

化合物 **5**: 浅黄色油状物。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.29 (2H, m, H-1), 5.39 (1H, m, H-2), 2.11 (2H, overlapped, H-4), 2.11 (2H, overlapped, H-5), 5.12 (1H, m, H-6), 1.62 (3H, s, 8-CH₃), 1.68 (3H, s, 9-CH₃), 1.76 (3H, s, 10-CH₃), 4.29 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 3.78 (1H, m, H-6'a), 3.25 (1H, m, H-6'b), 3.10~4.20 (3H, m, H-2'~4'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 17.8 (C-8), 23.7 (C-10), 25.9 (C-9), 27.7 (C-5), 33.0 (C-4), 62.8 (C-6'), 66.2 (C-1), 71.5 (C-4'), 75.1 (C-2'), 77.8 (C-5'), 78.0 (C-3'), 102.8 (C-1'), 122.5 (C-2), 125.0 (C-6), 132.7 (C-7), 141.7 (C-3)。以上波谱数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为香橙醇- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 浅黄色油状物。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.10 (1H, overlapped, H-1a), 5.20 (1H, overlapped, H-1b), 6.10 (1H, overlapped, H-2), 2.06 (1H, overlapped, H-4a), 1.64 (1H, overlapped, H-4b), 2.06 (1H, overlapped, H-5a), 1.64 (1H, overlapped, H-5b), 5.11 (1H, m, H-6), 1.65 (3H, s, 8-CH₃), 1.61 (3H, s, 9-CH₃), 1.34 (3H, s, 10-CH₃), 4.33 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 3.73 (1H, m, H-6'a), 3.25 (1H, m, H-6'b), 3.10~4.20 (3H, m, H-2'~4'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 17.8 (C-9), 23.4 (C-5), 23.6 (C-10), 25.9 (C-8), 41.6 (C-4), 62.8 (C-6'), 71.7 (C-4'), 75.0 (C-2'), 77.5 (C-5'), 78.2 (C-3'), 81.3 (C-3), 99.2 (C-1'), 114.9 (C-1), 125.7 (C-6), 132.1 (C-7), 144.5 (C-2)。以上波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为 (3*S*)-linalyl- β -D-glucopyranoside。

化合物 **7**: 无色油状物, 茴香醛硫酸溶液显蓝色。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 3.75 (1H, m, H-5), 3.42 (1H, m, H-2), 1.30~1.76 (7H, m, H-1, 3-CH₂, H-4, 6-CH₂, H-8), 0.97 (3H, d, J = 6.8 Hz, 10-CH₃), 0.93 (3H, d, J = 6.5 Hz, 9-CH₃), 0.90 (3H, d, J = 6.5 Hz, 7-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 27.1 (C-1), 71.8 (C-2), 29.0 (C-3), 47.1 (C-4), 67.6 (C-5), 36.5 (C-6), 18.1 (C-7), 35.4 (C-8), 18.6 (C-9), 21.2 (C-10)。以上波谱数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 (1*R*,2*S*,4*S*,5*R*)-2,5-二羟基-*p*-薄荷烷。

化合物 **8**: 黄色方晶 (甲醇), TLC 检测 254 nm 下荧光熄灭斑点, 香草醛硫酸乙醇显色为黄色。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.41 (2H, m, H-2', 6'), 6.90 (1H, d, J = 9.3 Hz, H-5), 6.65 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d, J = 1.4 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.8 (C-4), 164.5 (C-2), 164.1 (C-7), 161.7 (C-5), 157.5 (C-9), 150.0 (C-4'), 146.0 (C-3'), 121.7 (C-1'), 119.2 (C-6'), 116.3 (C-5'), 113.6 (C-2'), 103.9 (C-10), 103.1 (C-3), 99.1 (C-6), 94.1 (C-8)。以上波谱数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为木犀草素。

化合物 **9**: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.94 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, J = 9.7 Hz, H-3', 5'), 6.85 (1H, s, H-8), 6.43 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-6), 12.94 (1H, s, 5-OH), 5.05 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-1''), 3.19~5.40 (5H, m, Glu-H-2''~4'', 6''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 182.0 (C-4), 164.2 (C-2), 162.9 (C-9), 161.3 (C-4'), 161.1 (C-7), 156.9 (C-5), 128.6 (C-2', 6'), 121.0 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 105.3 (C-10), 103.1 (C-3), 99.9 (C-6), 94.8 (C-8), 99.5 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.5 (C-4''), 77.2 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖。

化合物 **10**: 无色针晶 (甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.95 (2H, m, H-2', 5'), 6.82 (1H, dd, J = 8.0 Hz, H-6'), 6.78 (1H, s, H-2), 6.76 (1H, s, H-6), 4.71 (2H, d, J = 4.2 Hz, H-7', 7), 4.25 (2H, m, H-9, 9'), 3.85 (3H, s, 10-OCH₃), 3.84 (6H, s, 10', 11-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.3, 149.1 (C-3, 5), 147.3 (C-3', 4'), 133.8 (C-4), 133.8 (C-1'), 133.1 (C-1), 120.0 (C-6'), 116.1 (C-5'), 111.0 (C-2'), 104.5 (C-2, 6), 87.7, 87.5 (C-7, 7'), 72.7, 72.6 (C-9, 9'), 56.8, 56.4 (C-10, 10', 11), 55.5, 55.3 (C-8, 8')。以上波谱数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为 medioresinol。

化合物 **11**: 无色针晶 (甲醇-水)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.94 (2H, d, J = 1.7 Hz, H-8, 8'), 6.80 (2H, dd, J = 8.8, 1.5 Hz, H-6', 6), 6.76 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-5, 5'), 4.70 (2H, brs, H-3', 3), 4.22 (2H, m, H-1, 1'), 3.84 (6H, s, H-10, 10'), 3.13 (2H, s, H-2, 2'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 148.7 (C-8', 8), 146.9 (C-7', 7), 133.4 (C-4, 4'), 119.6 (C-5', 5), 115.7

(C-6', 6), 110.6 (C-9', 9), 87.1 (C-3', 3), 72.2 (C-1', 1), 56.0 (C-10', 10), 54.9 (C-2', 2)。以上波谱数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为松脂素。

化合物 **12**: 无色方晶(甲醇), mp 163~165 °C。TLC 检测 254 nm 下荧光熄灭斑点, 香草醛硫酸乙醇显色为红色。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) 显示典型的 5,7-二羟基二氢黄酮醇信号 [δ : 5.92 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-6), 5.92 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-7), 5.08 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-2), 4.92 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-3)], 6 个质子信号分属于 1 个二氢黄酮醇的 B 环及苯丙素的芳香环 [δ : 6.80~7.10 (6H, m, H-2', 2'', 5', 5'', 6', 6'')], 以及归属于 7'-、8'-、9' 位 4 个氢信号 [3.54 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-9'a), 4.17 (1H, m, H-9'b), 4.62 (1H, m, H-8'), 4.95 (1H, m, H-7')], 最后 1 个甲氧基信号 δ 3.78 (3H, s) 归属于 3''-OCH₃; ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 谱显示出 36 个碳信号, 其中 δ 57.1 归属于 3''-OCH₃; 羰基碳 δ 199.2 归属于 C-4, 其余的 δ 168.3, 164.8, 163.9, 149.1, 148.5, 145.1, 145.1, 144.7, 144.7, 131.5, 131.5, 128.9, 122.8, 122.6, 122.0, 118.1, 118.0, 117.8, 117.7, 116.8, 113.1, 113.1, 101.9, 97.5, 96.5 分别归属于 3 个苯环的芳香碳; δ 61.6 归属于 C-9'; δ 79.58, 79.56, 80.4 归属于 C-7'; 77.3 归属于 C-8'; 剩余的 δ 84.0, 72.9, 72.8 则归属于二氢黄酮醇的 C-2, 3。以上波谱数据与文献报道^[18-19] 对比, 鉴定化合物 **12** 为水飞蓟素与异水飞蓟素的两对非对映异构体混合物, 即为水飞蓟素 A (silybin A) 与水飞蓟素 B (silybin B)、异水飞蓟素 A (isosilybin A) 与异水飞蓟素 B (isosilybin B) 的混合物。

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 74 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [2] Yang Y X, Shan L, Liu Q X, *et al.* Carpedilactones A-D, four new isomeric sesquiterpene lactone dimers with potent cytotoxicity from *Carpesium faberi* [J]. *Org Lett*, 2014, 16(16): 4216-4219.
- [3] Yang Y X, Gao S, Zhang S D, *et al.* Cytotoxic 2,4-linked sesquiterpene lactone dimers from *Carpesium faberi* exhibiting NF- κ B inhibitory activity [J]. *RSC Adv*, 2015, 68(5): 55285-55289.
- [4] 杨勇勋. 贵州天名精中倍半萜内酯类的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41(11): 2105-2111.
- [5] Zhang J P, Wang G W, Tian X H, *et al.* The genus *Carpesium*: A review of its ethnopharmacology, phytochemistry and pharmacology [J]. *J Ethnopharmacol*, 2015, 163: 173-191.
- [6] 张德志, 李 锐, 朱廷孺. 贝壳杉烷型二萜类化合物光谱研究 [J]. 波谱学杂志, 1990, 7(3): 349-350.
- [7] Sun H D, Huang S X, Han Q B. Diterpenoids from *Isodon* species and their biological activities [J]. *Nat Prod Rep*, 2006, 23(5): 673-698.
- [8] 张 飞, 覃江江, 成向荣, 等. 湖北旋覆花化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(4): 427-431.
- [9] 常睿洁, 覃江江, 成向荣, 等. 水朝阳旋覆花化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(3): 291-297.
- [10] Liang H X, Bao F K, Dong X P, *et al.* Antibacterial thymol derivatives isolated from *Centipeda minima* [J]. *Molecules*, 2007, 12(8): 1606-1613.
- [11] 黄英俊, 赵 明, 宗玉英, 等. 狭叶红景天的化学成分及其抑制结核分枝杆菌生长活性的研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(13): 1561-1565.
- [12] Moon J H, Watanabe N, Sakata K, *et al.* Linalyl β -*d*-glucopyranoside and its 6'-*O*-malonate as aroma precursors from *Jasminum sambac* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(6): 1435-1437.
- [13] 高 雪, 陈 刚. 小花金挖耳地上部分萜类成分研究 [J]. 化学研究与应用, 2012, 24(11): 1762-1765.
- [14] 梁 晨, 杨国春, 李丹慧, 等. 半枝莲化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(24): 4322-4325.
- [15] 热增才旦, 利毛才让, 刘 斌. 藏药甘扎嘎日化学成分研究 (I) [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(7): 1168-1172.
- [16] 谢 帆, 张 勉, 张朝凤, 等. 川楝子的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2008, 43(14): 1066-1069.
- [17] 赵 阳, 梁丽珍, 李厚金, 等. 威灵仙的化学成分研究 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2012, 51(3): 63-67.
- [18] Kim N C, Graf T N, Sparacino C M, *et al.* Complete isolation and characterization of silybins and isosilybins from milk thistle (*Silybum marianum*) [J]. *Org Biomol Chem*, 2003, 1(10): 1684-1689.
- [19] Lee D Y, Liu Y. Molecular structure and stereochemistry of silybin A, silybin B, isosilybin A, and isosilybin B, isolated from *Silybum marianum* (Milk Thistle) [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(9): 1171-1174.