

大籽蒿化学成分研究

王金兰, 赵岩磊, 王 丹, 李 军, 时志春, 赵 明, 张树军*

齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

摘要: 目的 对大籽蒿 *Artemisia sieversiana* 全草化学成分进行研究。方法 采用硅胶柱色谱和高效液相色谱等分离方法, 对大籽蒿乙醇浸提液醋酸乙酯萃取物化学成分进行分离纯化, 依据理化性质及波谱数据分析鉴定结构。结果 从大籽蒿醋酸乙酯萃取物中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为鹅掌楸树脂醇 B 二甲醚(1)、(3*R*,6*R*,7*E*)-3-hydroxy-4,7-megastigmadien-9-one (2)、洋艾素(3)、异苦艾素(4)、安洋艾素(5)、badounoid B(6)、gnapholide(7)、洋艾内酯 B(8)、11,10',11'-表洋艾素(9)、龙脑葡萄糖苷(10)、10',11'-表洋艾素(11)、2-甲基-2,3,4-三羟基-1,4-丁内酯(12)、3(*Z*)-己烯醇葡萄糖苷(13)、右旋肌醇甲醚(14)、黑麦草素(15)、desacetylmaticarin(16)、洋艾内酯 A(17)。结论 化合物 2、4~8、10、12~17 为首次从大籽蒿中分离得到。

关键词: 大籽蒿; 倍半萜; 异苦艾素; 安洋艾素; 洋艾内酯 B; 2-甲基-2,3,4-三羟基-1,4-丁内酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)17-3486-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.17.006

Chemical constituents of *Artemisia sieversiana*

WANG Jin-lan, ZHAO Yan-lei, WANG Dan, LI Jun, SHI Zhi-chun, ZHAO Ming, ZHANG Shu-jun

Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Artemisia sieversiana*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by column chromatography and HPLC. Their structures were determined on the basis of spectroscopic analyses. **Results** Seventeen compounds were isolated from *A. sieversiana* and the structures were identified as yangambin (1), (3*R*,6*R*,7*E*)-3-hydroxy-4,7-megastigmadien-9-one (2), absinthin (3), anabsin (4), anabsinthin (5), badounoid B (6), gnapholide (7), artabsinoid B (8), 11,10',11'-epiabsinthin (9), *l*-borneol- β -*D*-glucopyranoside (10), 10',11'-epiabsinthin (11), 2-methyl-2,3,4-trihydroxybutanoic acid-1,4-lactone (12), 3(*Z*)-hexenyl- β -glucopyranoside (13), pinitol (14), epiloliolide (15), desacetylmaticarin (16), and artabsinoid A (17), respectively. **Conclusion** Compounds 2, 4—8, 10, and 12—17 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Artemisia sieversiana* Willd; sesquiterpenoids; anabsin; anabsinthin; artabsinoid B; 2-methyl-2,3,4-trihydroxybutanoic acid-1,4-lactone

大籽蒿 *Artemisia sieversiana* Willd 为菊科蒿属 1~2 年生草本植物, 广泛分布于印度、巴基斯坦、阿富汗、俄罗斯、蒙古以及我国大部分地区, 味苦、微甘, 性凉, 具有清热利湿、凉血止血等功效; 主治肺热咳嗽、咽喉肿痛、湿热黄疸、热痢、淋病、风湿痹痛、吐血、咳血、外伤出血、疥癬恶疮、利尿、安胎脱气, 提高缺氧耐力和预防肺水肿等病^[1], 为进一步开发大籽蒿植物资源, 本实验对大籽蒿无水乙醇提取液醋酸乙酯萃取物的化学成分进行了研

究, 从中分离得到 17 个单体化合物, 分别鉴定为鹅掌楸树脂醇 B 二甲醚 (yangambin, 1)、(3*R*,6*R*,7*E*)-3-hydroxy-4,7-megastigmadien-9-one (2)、洋艾素 (absinthin, 3)、异苦艾素 (anabsin, 4)、安洋艾素 (anabsinthin, 5)、badounoid B (6)、gnapholide (7)、洋艾内酯 B (artabsinoid B, 8)、11,10',11'-表洋艾素 (11,10',11'-epiabsinthin, 9)、龙脑葡萄糖苷 (*l*-borneol- β -*D*-glucopyranoside, 10)、10',11'-表洋艾素 (10',11'-epiabsinthin, 11)、2-甲基-

收稿日期: 2017-02-02

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目 (B201205)

作者简介: 王金兰, 女, 副教授, 硕士生导师, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: jinlwang@163.com

*通信作者 张树军, 男, 博士, 教授。E-mail: shjzhang2005@126.com

2,3,4-三羟基-1,4-丁内酯 (2-methyl-2,3,4-trihydroxybutanoic acid-1,4-lactone, **12**)、3(Z)-己烯醇葡萄糖苷 [3(Z)-hexenyl- β -glucopyranoside, **13**]、右旋肌醇甲醚 (pinitol, **14**)、黑麦草素 (epiloliolide,

15)、desacetylmaticarin (**16**)、洋艾内酯 A (artabsinolide A, **17**)。结构见图 1。其中, 化合物 **2**、**4**~**8**、**10**、**12**~**17** 是首次从大籽蒿植物中分离得到。

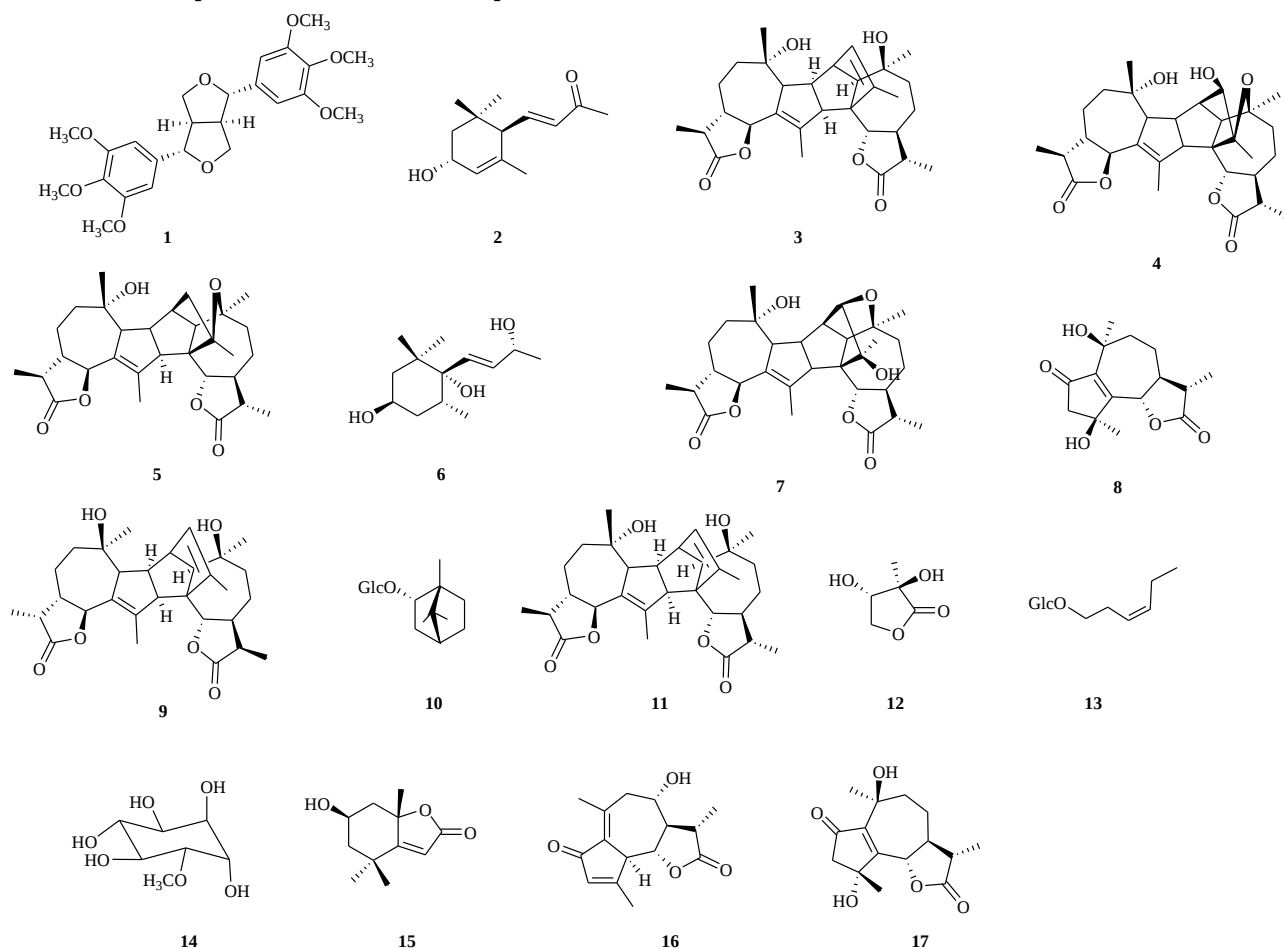


图 1 化合物 1~17 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—17

1 仪器与材料

X-6 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); Bruker AM-400 型核磁共振波谱仪、Bruker-600 MHz 核磁共振仪 (德国布鲁克公司); AUTOPOL V 型旋光仪 (美国鲁道夫公司); 高效液相色谱仪 (日本日立公司); HITACHI L-7100 泵, HITACHI L-3350 示差折光检测器, GL SCIRNCES Inc. Inertsil PREP-ODS Φ 10 mm $\times$ 250 mm 不锈钢柱; 柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品 (200~300 目); 薄层色谱硅胶板为烟台化工厂生产; 有机溶剂为国药集团上海试剂厂产品, 其他试剂为分析纯。

大籽蒿全草 2013 年 6 月 12 日于齐齐哈尔市内采集, 室内阴干, 经齐齐哈尔大学生命科学学院植

物学教授沙伟鉴定为大籽蒿 *Artemisia sieversiana* Willd., 标本 (AS-20130612) 收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥的大籽蒿全草 7.6 kg 用无水乙醇 10.0 L 室温浸泡 5 d 后滤过, 重复 3 次, 合并浸出液, 浓缩至约 500 mL, 加水 2.5 L, 依次用正己烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取 3 次, 合并相同溶剂萃取液浓缩至恒定质量, 得正己烷萃取物 102.3 g、醋酸乙酯萃取物 64.0 g、正丁醇萃取物 28.8 g。

取醋酸乙酯萃取物 46.0 g 进行硅胶色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 (5:5, 18.0 L)、醋酸乙酯 (10.0 L)、醋酸乙酯-甲醇 (6:4, 10.0 L) 洗脱,

合并相同组分浓缩至恒定质量,得10个部分(F1~10)。F2(18.4 g)进行硅胶柱色谱分离,依次用正己烷-醋酸乙酯(5:5, 9.6 L)、醋酸乙酯(4.0 L)洗脱得7个部分(F2-1~2-7),再将F2-3(9.4 g)进行硅胶柱色谱分离,依次选用正己烷-醋酸乙酯(7:3, 5.8 L)、醋酸乙酯(1.3 L)进行洗脱,合并相同组分得到8个部分(F2-3-1~2-3-8)。将F2-3-5(5.8 g)用甲醇重结晶得到化合物1(2.9 g)。F2-3-1(808.3 mg)进行硅胶柱色谱分离,依次用正己烷-醋酸乙酯(7:3, 1.4 L)、醋酸乙酯(0.5 L)洗脱,合并相同组分得到10个部分(F2-3-1-1~2-3-1-10)。F2-3-1-6(90.1 mg)进行反相半制备HPLC(流动相:甲醇-水45:55,体积流量为4 mL/min)分离,得化合物2(1.7 mg, $t_R=22.6$ min)。

F4(2.5 g)进行硅胶柱色谱分离,依次用正己烷-醋酸乙酯(5:5, 5.0 L)、醋酸乙酯(1.5 L)洗脱,合并相同组分,得到10个部分(F4-1~4-10)。将F4-7(314.2 mg)进行反相半制备HPLC(流动相:甲醇-水6:4,体积流量为4 mL/min)分离,得化合物3(6.8 mg, $t_R=10.0$ min), 4(106.1 mg, $t_R=17.0$ min)和5(28.8 mg, $t_R=28.5$ min)。

F5(3.3 g)进行硅胶柱色谱分离,依次选用正己烷-醋酸乙酯(5:5, 8.0 L)、醋酸乙酯(1.5 L)洗脱,合并相同组分,得到13个部分(F5-1~5-13)。F5-10(1.5 g)进行硅胶柱色谱分离,依次用正己烷-醋酸乙酯(5:5, 4.5 L)和醋酸乙酯(1.5 L)洗脱,合并相同组分,得到8个部分(F5-10-1~5-10-8)。将F5-10-6进行反相半制备HPLC(流动相:甲醇-水5:5,体积流量4 mL/min)分离,得化合物6(20.2 mg, $t_R=9.3$ min)和7(32.8 mg, $t_R=27.4$ min)。将F5-9(540.3 mg)进行硅胶柱色谱分离,用正己烷-醋酸乙酯(5:5, 0.8 L)和醋酸乙酯(0.2 L)洗脱,合并相同组分,得到6个部分(F5-9-1~5-9-6)。将F5-9-4(81.5 mg)进行反相半制备HPLC(流动相:甲醇-水4:6,体积流量为4 mL/min)分离,得化合物8(1.1 mg, $t_R=11.1$ min)。

F6(2.6 g)进行硅胶柱色谱分离,依次选用正己烷-醋酸乙酯(4:6, 5.4 L)和醋酸乙酯-甲醇(4:1, 1.5 L)洗脱,合并相同组分,得到14个部分(F6-1~6-14)。将F6-9(271.9 mg)进行反相半制备HPLC(流动相:甲醇-水4:6,体积流量4 mL/min)分离,得化合物9(147.1 mg, $t_R=14.5$ min)。

F7(4.5 g)用硅胶柱色谱分离,依次用正己烷-

醋酸乙酯(2:8, 3.6 L)和醋酸乙酯-甲醇(4:1, 1.5 L)洗脱,合并相同组分,得到8个部分(F7-1~7-8)。F7-6(474.9 mg)用反相半制备HPLC(流动相:甲醇-水35:65,体积流量4 mL/min)分离,得化合物10(9.8 mg, $t_R=18.7$ min)和化合物11(17.4 mg, $t_R=21.6$ min)。F7-7(1.3 g)进行硅胶柱色谱分离,依次用正己烷-醋酸乙酯(5:5, 2.1 L)、EtOAc 100%(1.5 L)、醋酸乙酯-甲醇(4:1, 1.5 L)洗脱,合并相同组分,得10个部分(F7-7-1~7-7-10)。F7-7-8(173.4 mg)反相半制备HPLC(流动相:甲醇-水6:4,体积流量4 mL/min)分离,得化合物12(5.9 mg, $t_R=16.1$ min)。

F8(2.9 g)用硅胶柱色谱分离,依次用醋酸乙酯-甲醇9:1(2.6 L)和7:3(1.0 L)洗脱,合并相同组分,得到4个部分(F8-1~8-4)。F8-2(1.7 g)进行硅胶柱色谱分离,依次用正己烷-醋酸乙酯(5:5, 2.5 L)、醋酸乙酯(1.5 L)、醋酸乙酯-甲醇4:1(1.5 L)洗脱,合并相同组分,得到9个部分(F8-2-1~8-2-9)。F8-2-7(187.6 mg)用反相半制备HPLC(流动相:甲醇-水55:45,体积流量4 mL/min)分离,得化合物13(24.3 mg, $t_R=18.0$ min)。

取正丁醇萃取物28.3 g用硅胶柱色谱分离,依次用醋酸乙酯-甲醇(4:1, 11.4 L)、甲醇(11.0 L)洗脱,合并相同的组分,得到10个部分(f1~10)。f2(1.4 g)进行硅胶柱色谱分离,依次用醋酸乙酯-甲醇(7:3, 1.4 L)和甲醇(1.5 L)洗脱,得化合物14(70.0 mg)。f1(6.4 g)用硅胶柱色谱分离,依次用正己烷-醋酸乙酯(5:5, 4.3 L)、醋酸乙酯(3.0 L)、醋酸乙酯-甲醇(5:5, 2.1 L)洗脱,合并相同组分,得到16个部分(f1-1~1-16)。f1-11(277.3 mg)用反相半制备HPLC(流动相:甲醇-水8:2,体积流量4 mL/min)分离,得化合物15(2.4 mg, $t_R=56.8$ min)。f1-6(290.9 mg)用正相半制备HPLC(流动相:正己烷-醋酸乙酯7:3,体积流量4 mL/min)分离,得化合物16(3.4 mg, $t_R=39.8$ min)。f1-4(63.0 mg)用反相半制备HPLC(流动相:甲醇-水35:65,体积流量为4 mL/min)分离,得到化合物17(10.0 mg, $t_R=22.1$ min)。

3 结构鉴定

化合物1:白色针晶(甲醇), mp 108.1~109.1 °C, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.58 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.75 (2H, d, $J=4.0$ Hz, H-7, 7'), 4.31 (2H, dd, $J=9.2, 6.8$ Hz, H-9a, 9'a), 3.94 (2H, dd, $J=$

9.2, 3.6 Hz, H-9b, 9'b), 3.88 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH₃), 3.84 (6H, s, 4, 4'-OCH₃), 3.11 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 153.5 (C-3, 5, 3', 5'), 136.8 (C-1, 1'), 137.5 (C-4, 4'), 102.8 (C-2, 6, 2', 6'), 86.0 (C-7, 7'), 72.0 (C-9, 9'), 60.8 (4, 4'-OCH₃), 56.2 (3, 5, 3', 5'-OCH₃), 54.4 (C-8, 8')。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **1** 为鹅掌楸树脂醇 B 二甲醚。

化合物 **2**: 无色脂状物, $[\alpha]_D^{22} +36.9^\circ$ (c 0.2, CH₂Cl₂); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.55 (1H, dd, *J* = 15.9, 10.0 Hz, H-7), 6.10 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 5.63 (1H, d, *J* = 1.3 Hz, H-4), 4.27 (1H, m, H-3), 2.50 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-6), 2.26 (3H, s, H-10), 1.84 (1H, dd, *J* = 13.5, 5.9 Hz, H-2β), 1.63 (3H, s, H-13), 1.40 (1H, dd, *J* = 13.5, 6.3 Hz, H-2α), 1.03 (3H, s, H-11), 0.89 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 198.2 (C-9), 147.2 (C-7), 135.5 (C-5), 133.6 (C-8), 125.8 (C-4), 65.5 (C-3), 54.3 (C-6), 43.8 (C-2), 33.9 (C-1), 29.3 (C-11), 27.2 (C-10), 24.7 (C-12), 22.7 (C-13)。以上结果与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **2** 为 (3*R*,6*R*,7*E*)-3-hydroxy-4,7-megastigmadien-9-one。

化合物 **3**: 无色结晶 (甲醇), mp 165.0~166.0 °C, $[\alpha]_D^{25} +180.0^\circ$ (c 1.9, CHCl₃); ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.54 (1H, brs, H-3), 4.80 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-6), 4.73 (1H, brd, *J* = 11.4 Hz, H-6'), 3.17 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-3'), 2.87 (1H, d, *J* = 3.4 Hz, H-2), 2.83 (1H, s, H-2'), 2.36 (1H, m, H-11), 2.33 (1H, m, H-7), 2.30 (1H, m, H-1'), 2.10 (1H, dd, *J* = 21.5, 11.0 Hz, H-11'), 2.07 (1H, brs, H-1), 1.85 (3H, brs, H-15'), 1.76 (1H, m, H-7'), 1.73 (3H, brs, H-15), 1.30 (3H, s, H-14'), 1.23 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-13), 1.19 (3H, s, H-14), 1.16 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-13'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 180.4 (C-12'), 180.0 (C-12), 145.9 (C-4), 144.3 (C-5'), 135.9 (C-4'), 122.0 (C-3), 82.6 (C-6), 82.6 (C-6'), 73.9 (C-10'), 71.5 (C-10), 71.4 (C-1), 63.4 (C-5), 59.1 (C-3'), 56.8 (C-1'), 49.2 (C-7'), 46.6 (C-7), 46.3 (C-2'), 45.7 (C-2), 43.4 (C-9'), 42.6 (C-9), 41.9 (C-11'), 41.8 (C-11), 30.6 (C-14), 28.5 (C-14'), 27.3 (C-8), 23.5 (C-8'), 17.6 (C-15'), 12.7 (C-15), 11.8 (C-13'), 11.0 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为洋艾素。

化合物 **4**: 无色针晶 (甲醇), mp 270.0~

272.0 °C, $[\alpha]_D^{25} +107.0^\circ$ (c 1.7, acetone); ¹H-NMR (600 MHz, acetonitrile-*d*₃) δ: 4.71 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-6'), 4.25 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-6), 3.64 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-3), 3.41 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-3'), 2.73 (1H, m, H-2'), 2.69 (1H, s, H-1'), 2.54 (1H, s, H-1), 2.31 (1H, m, H-11), 2.29 (1H, m, H-11'), 2.16 (1H, s, H-2), 2.02 (1H, m, H-7'), 1.97 (1H, m, H-7), 1.87 (3H, s, H-15'), 1.78 (2H, m, H-9'), 1.76 (2H, m, H-8), 1.63 (2H, m, H-8'), 1.53 (2H, m, H-9), 1.42 (3H, s, H-14'), 1.23 (3H, s, H-14), 1.17 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-13'), 1.16 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-13), 1.16 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, acetonitrile-*d*₃) δ: 179.9 (C-12'), 179.4 (C-12), 146.1 (C-5'), 135.3 (C-4'), 91.3 (C-4), 83.0 (C-6), 81.6 (C-6'), 79.4 (C-10), 74.8 (C-10'), 73.1 (C-3), 63.7 (C-1), 63.6 (C-5), 56.9 (C-1'), 53.6 (C-3'), 49.9 (C-2), 49.5 (C-7'), 48.8 (C-7), 44.4 (C-2'), 43.5 (C-11'), 42.9 (C-11), 42.8 (C-9'), 40.2 (C-9), 29.6 (C-14'), 27.1 (C-14), 26.2 (C-8), 24.0 (C-8'), 16.7 (C-15'), 14.7 (C-15), 12.5 (C-13'), 12.4 (C-13)。以上结果与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为异苦艾素。

化合物 **5**: 无色针晶 (甲醇), mp 265.0~266.0 °C, $[\alpha]_D^{25} -86.5^\circ$ (c 0.85, CHCl₃); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 4.67 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-6'), 4.14 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-6), 3.47 (1H, d, *J* = 13.2 Hz, H-3'), 2.70 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-2), 2.53 (1H, s, H-1'), 2.36 (1H, s, H-1), 2.23 (1H, m, H-11'), 2.04 (1H, m, H-11), 1.94 (1H, m, H-2'), 1.93 (3H, s, H-15'), 1.88 (2H, m, H-3), 1.27 (3H, d, *J* = 4.4 Hz, H-13'), 1.24 (3H, s, H-14'), 1.22 (3H, d, *J* = 3.0 Hz, H-13), 1.21 (3H, s, H-14), 1.19 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 179.1 (C-12'), 178.6 (C-12), 148.4 (C-5'), 132.3 (C-4'), 88.3 (C-4), 82.3 (C-6), 81.0 (C-6'), 77.8 (C-10), 74.3 (C-10'), 62.9 (C-1), 62.0 (C-5), 56.6 (C-1'), 52.4 (C-3'), 49.4 (C-7), 49.1 (C-7'), 43.8 (C-9'), 43.1 (C-2'), 42.7 (C-11), 42.4 (C-2), 41.2 (C-11'), 39.1 (C-9), 34.6 (C-3), 29.4 (C-14'), 27.0 (C-14), 25.5 (C-8'), 23.5 (C-8), 16.9 (C-15'), 16.6 (C-15), 12.6 (C-13'), 12.3 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为安洋艾素。

化合物 **6**: 无色针晶 (甲醇), mp 97.0~99.5 °C, $[\alpha]_D^{25} -30.1^\circ$ (c 0.24, MeOH); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.76 (1H, dd, *J* = 3.9, 1.5 Hz, H-8), 5.60

(1H, d, $J = 15.0$ Hz, H-7), 4.39 (1H, m, H-9), 3.88 (1H, m, H-3), 1.92 (1H, m, H-5), 1.78 (1H, m, H-2a), 1.52 (1H, m, H-4a), 1.33 (1H, m, H-2b), 1.24 (1H, m, H-4b), 1.30 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.02 (3H, s, H-11), 0.88 (3H, s, H-12), 0.80 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 134.4 (C-8), 133.0 (C-7), 76.9 (C-6), 68.2 (C-9), 67.2 (C-3), 45.2 (C-2), 39.4 (C-1), 39.2 (C-4), 34.1 (C-5), 25.1 (C-11), 24.6 (C-12), 23.9 (C-10), 15.9 (C-13)。以上结果与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为 badounoid B。

化合物 **7**: 无色结晶 (甲醇), mp 210.5~212.5 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +34.4^\circ$ (c 1.25, CHCl_3); ^1H -NMR (600 MHz, Pyridine- d_5) δ : 4.91 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-6'), 4.36 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-6), 4.30 (1H, brs, H-3), 3.57 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-3'), 3.03 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-2'), 2.50 (1H, brs, H-2), 2.40 (1H, brs, H-1), 2.88 (1H, brs, H-1'), 2.33 (1H, m, H-11), 2.34 (1H, m, H-11'), 2.12 (3H, s, H-15'), 1.76 (3H, s, H-14), 1.49 (3H, s, H-14'), 1.43 (3H, s, H-15), 1.25 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-13'), 1.13 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-13); ^{13}C -NMR (150 MHz, Pyridine- d_5) δ : 178.8 (C-12'), 178.3 (C-12), 144.7 (C-5'), 135.8 (C-4'), 91.1 (C-4), 82.5 (C-6), 81.5 (C-6'), 78.1 (C-10), 73.6 (C-10'), 72.5 (C-3), 63.8 (C-1), 63.4 (C-5), 56.6 (C-1'), 53.1 (C-3'), 49.7 (C-2), 49.4 (C-7), 48.5 (C-7'), 43.6 (C-2'), 44.3 (C-9'), 42.3 (C-11'), 42.2 (C-11), 39.8 (C-9), 30.1 (C-14'), 27.1 (C-14), 25.8 (C-8'), 23.9 (C-8), 16.5 (C-15'), 14.9 (C-15), 12.4 (C-13'), 12.2 (C-13)。以上结果与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **7** 为 gnapholide。

化合物 **8**: 无色片状结晶 (甲醇), mp 180.0~181.0 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +20^\circ$ (c 0.1, CHCl_3); ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.40 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-6), 2.82 (1H, d, $J = 17.4$ Hz, H-3), 2.57 (1H, d, $J = 17.4$ Hz, H-3), 2.38 (1H, m, H-11), 2.26 (1H, m, H-7), 2.12 (1H, m, H-8a), 1.98 (1H, m, H-9a), 1.83 (1H, m, H-9b), 1.71 (3H, s, H-15), 1.65 (1H, m, H-8b), 1.50 (3H, s, H-14), 1.31 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-13); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 205.0 (C-2), 176.5 (C-12), 168.4 (C-5), 142.2 (C-1), 78.3 (C-6), 78.2 (C-4), 71.4 (C-10), 52.7 (C-3), 48.4 (C-7), 42.8 (C-11), 36.0 (C-9), 29.6 (C-15), 27.4 (C-14), 24.1 (C-8), 12.9 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[8], 故

鉴定化合物 **8** 为洋艾内酯 B。

化合物 **9**: 无色片状结晶 (甲醇), mp 256.0~259.0 °C; ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.56 (1H, s, H-3), 4.92 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-6), 4.80 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-6'), 3.17 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-3'), 2.90 (1H, s, H-2), 2.89 (1H, s, H-2'), 2.59 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-11), 2.43 (1H, s, H-1'), 2.36 (1H, m, H-11'), 2.34 (1H, m, H-7), 2.08 (1H, m, H-7'), 2.04 (1H, s, H-1), 1.85 (3H, s, H-15'), 1.79 (3H, s, H-15), 1.23 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-13), 1.17 (3H, s, H-14), 1.14 (3H, d, $J = 7.4$ Hz, H-13'), 0.85 (3H, s, H-14'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 181.3 (C-12'), 179.9 (C-12), 145.7 (C-4), 144.5 (C-5'), 135.8 (C-4'), 122.1 (C-3), 83.7 (C-6), 81.2 (C-6'), 75.0 (C-10'), 71.4 (C-10), 71.3 (C-1), 63.8 (C-5), 58.9 (C-3'), 58.1 (C-1'), 46.8 (C-2'), 45.8 (C-2), 45.4 (C-9'), 44.4 (C-7'), 43.8 (C-9), 42.6 (C-11), 41.8 (C-11'), 40.1 (C-7), 30.6 (C-14), 27.3 (C-8), 21.8 (C-14'), 21.0 (C-8'), 17.0 (C-15'), 12.6 (C-15), 11.2 (C-13), 7.9 (C-13')。以上结果与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为 11,10',11'-表洋艾素。

化合物 **10**: 无色针状结晶 (甲醇), mp 125.0~127.0 °C, ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.28 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.99 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-6'), 3.85 (2H, s, H-5', 6'), 3.63 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-4'), 3.56 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-3'), 3.40 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-2'), 3.29 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-7), 2.17 (2H, m, H-6), 1.96 (2H, m, H-4), 1.71 (2H, m, H-3), 0.87 (3H, s, H-1), 0.85 (3H, s, H-10), 0.84 (3H, s, H-9); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 101.8 (C-1'), 84.6 (C-7), 76.3 (C-3'), 75.3 (C-5'), 73.6 (C-2'), 70.0 (C-4'), 61.9 (C-6'), 49.1 (C-2), 48.2 (C-8), 44.8 (C-5), 36.3 (C-6), 28.2 (C-4), 26.6 (C-3), 19.8 (C-10), 18.9 (C-9), 13.6 (C-1)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为龙脑葡萄糖苷。

化合物 **11**: 无色结晶 (甲醇), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +15.1^\circ$ (c 0.6, CHCl_3); ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.54 (1H, brs, H-3), 4.80 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-6), 4.73 (1H, brd, $J = 11.4$ Hz, H-6'), 3.17 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-3'), 2.87 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-2), 2.83 (1H, s, H-2'), 2.36 (1H, m, H-11), 2.33 (1H, m, H-7), 2.30 (1H, m, H-1'), 2.10 (1H, dd, $J = 21.5, 11.0$ Hz, H-11'), 2.07 (1H, brs, H-1), 1.85 (3H, brs, H-15'), 1.76 (1H, m, H-7'), 1.73

(3H, brs, H-15), 1.30 (3H, s, H-14'), 1.23 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-13), 1.19 (3H, s, H-14), 1.16 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-13'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 180.4 (C-12'), 180.0 (C-12), 145.9 (C-4), 144.3 (C-5'), 135.9 (C-4'), 122.0 (C-3), 82.6 (C-6'), 82.6 (C-6), 73.9 (C-10'), 71.5 (C-10), 71.4 (C-1), 63.4 (C-5), 59.1 (C-3'), 56.8 (C-1'), 49.2 (C-7'), 46.6 (C-7), 46.3 (C-2'), 45.7 (C-2), 43.4 (C-9'), 42.6 (C-9), 41.9 (C-11'), 41.8 (C-11), 30.6 (C-14), 28.5 (C-14'), 27.3 (C-8), 23.5 (C-8'), 17.6 (C-15'), 12.7 (C-15), 11.8 (C-13'), 11.0 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **11** 为 10',11'-表洋艾素。

化合物 **12**: 无色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -28^\circ$ (c 0.8, MeOH); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.38 (1H, dd, $J = 10.6, 3.4$ Hz, H-3), 4.33 (1H, dd, $J = 10.6, 0.9$ Hz, H-4), 4.16 (1H, m, H-4), 1.48 (3H, s, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 178.5 (C-1), 73.3 (C-2), 73.7 (C-3), 72.2 (C-4), 21.4 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **12** 为 2-甲基-2,3,4-三羟基-1,4-丁内酯。

化合物 **13**: 无色脂状物; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.44 (1H, m, H-4), 5.33 (1H, m, H-3), 4.33 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1'), 3.84 (2H, m, H-1), 3.83 (1H, m, H-6'), 3.60 (1H, m, H-4'), 3.58 (1H, m, H-6), 3.54 (1H, m, H-5'), 3.40 (1H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2'), 3.30 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3'), 2.37 (2H, d, $J = 6.3$ Hz, H-2), 2.04 (2H, m, H-5), 0.96 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 134.1 (C-4), 124.1 (C-3), 102.8 (C-1'), 76.3 (C-3'), 75.6 (C-5'), 73.3 (C-2'), 69.3 (C-1), 69.8 (C-4'), 61.3 (C-6'), 27.7 (C-2), 20.7 (C-5), 14.3 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **13** 为 3(Z)-己烯醇葡萄糖苷。

化合物 **14**: 白色粒状结晶 (甲醇); mp 184.0~186.0 $^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 4.67 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, 1-OH), 4.65 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, 5-OH), 4.47 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, 2-OH), 4.45 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, 4-OH), 4.31 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, 3-OH), 3.86 (1H, dd, $J = 7.0, 3.5$ Hz, H-2), 3.67 (1H, dd, $J = 7.0, 3.5$ Hz, H-3), 3.43 (1H, m, H-4), 3.33 (1H, m, H-5), 3.38 (1H, m, H-6), 3.34 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.11 (1H, dd, $J = 9.5, 3.5$ Hz, H-1); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 81.6 (C-1), 73.8 (C-5), 72.7 (C-6), 72.5 (C-3), 70.9 (C-4), 68.5 (C-2), 57.5 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报

道一致^[13], 故鉴定化合物 **14** 为右旋肌醇甲醚。

化合物 **15**: 无色针状结晶 (醋酸乙酯), mp 147.7~148.3 $^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -61.2^\circ$ (c 0.83, CHCl_3); ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.69 (1H, s, H-7), 4.33 (1H, m, H-3), 2.45 (1H, dt, $J = 13.8, 2.4$ Hz, H-2), 1.96 (1H, td, $J = 13.8, 2.4$ Hz, H-2), 1.79 (1H, dd, $J = 12.6, 4.8$ Hz, H-4), 1.78 (3H, s, H-9), 1.56 (1H, dd, $J = 15.0, 4.8$ Hz, H-4), 1.47 (3H, s, H-11), 1.27 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 182.4 (C-6), 171.9 (C-8), 113.0 (C-7), 86.7 (C-1), 66.8 (C-3), 45.6 (C-2), 47.3 (C-4), 35.9 (C-5), 30.7 (C-10), 27.0 (C-9), 26.5 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **15** 为黑麦草素。

化合物 **16**: 无色针状结晶 (甲醇), mp 123.0~125.0 $^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.17 (1H, s, H-3), 3.74 (1H, m, H-8 β), 3.65 (1H, t, $J = 10.2$ Hz, H-6), 3.38 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-5), 2.80 (1H, m, H-9 α), 2.54 (1H, m, H-11), 2.43 (3H, s, H-14), 2.35 (1H, dd, $J = 13.9, 1.7$ Hz, H-9 β), 2.30 (3H, s, H-15), 2.11 (1H, m, H-7), 1.47 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-13); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 195.4 (C-2), 177.4 (C-12), 169.9 (C-4), 145.3 (C-10), 135.7 (C-3), 133.0 (C-1), 81.0 (C-6), 69.6 (C-8), 61.5 (C-7), 51.6 (C-5), 49.1 (C-9), 41.3 (C-11), 21.6 (C-14), 19.9 (C-15), 15.5 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **16** 为 desacetylmaticarin。

化合物 **17**: 无色针状结晶 (甲醇), mp 160.0~162.0 $^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +9.0^\circ$ (c 0.1, EtOH); ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.31 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-6), 2.72 (1H, d, $J = 18.6$ Hz, H-3 α), 2.56 (1H, d, $J = 18.6$ Hz, H-3 β), 2.38 (1H, m, H-11), 2.27 (1H, m, H-7), 2.14 (1H, m, H-9), 1.99 (1H, m, H-9), 1.85 (1H, m, H-8), 1.71 (3H, s, H-15), 1.65 (1H, m, H-8), 1.49 (3H, s, H-14), 1.28 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-13); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 206.6 (C-2), 176.2 (C-12), 166.1 (C-5), 143.4 (C-1), 78.4 (C-6), 76.3 (C-4), 71.7 (C-10), 50.9 (C-3), 47.8 (C-7), 42.6 (C-11), 35.8 (C-9), 27.2 (C-14), 26.9 (C-15), 23.7 (C-8), 12.8 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **17** 为洋艾内酯 A。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (第7册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.

- [2] Tulake A, Jiang Y, Tu P F, *et al.* Nine lignans from *Artemisia absinthium* L. [J]. *JCPs*, 2012, 21(4): 360-364.
- [3] Brigida D A, Marina D G, Antonio F, *et al.* Structure elucidation and phytotoxicity of C₁₃ nor-isoprenoids from *Cestrum parqui* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(4): 497-505.
- [4] Bohlmann F, Ang W, Trinks C, *et al.* Dimeric guaianolides from *Artemisia sieversiana* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(5): 1009-1015.
- [5] Kasymov S Z, Abdullaev N D, Sidyakin G P, *et al.* Anabsin—a new diguaianolide from *Artemisia absinthium* [J]. *Chem Nat Compd*, 1979, 15(4): 430-435.
- [6] Ali M S, Jahangir M, Uzair S S, *et al.* Gnapholide: A new guaiac-dimer from *Pulicaria gnaphalodes* (Asteraceae) [J]. *Nat Prod Lett*, 2002, 16(3): 179-186.
- [7] Bu W, Shi Y N, Yan Y M, *et al.* Norsesquiterpenoids from the leaves of *Croton tiglium* [J]. *Nat Prod Bioprospect*, 2011, 1(3): 134-137.
- [8] Beauhaire J, Fourrey J L. Structures of the artabsinolides; photo-oxygenation studies on artabsin [J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1982, 40(3): 861-864.
- [9] Bohlmann F, Ang W, Trinks C, *et al.* Dimeric guaianolides from *Artemisia Sieversiana* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(5): 1009-1015.
- [10] 程志红, 李林洲, 刘楠, 等. 中药麦冬脂溶性化学成分的研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2005, 40(5): 337-341.
- [11] Ford C W. A new lactone from water-stressed chickpea [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(8): 2019-2020.
- [12] Sultana N, Lee N H. A new alkene glycoside from the leaves of *Sasa quelpaertensis* Nakai [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2010, 31(4): 1088-1090.
- [13] 彭军鹏, 乔艳秋, 张显志, 等. 西藏猫乳活性成分研究 [J]. *中国药物化学杂志*, 1996, 6(2): 114-116.
- [14] 张树军, 宋鑫, 姚佳, 等. 柞树叶化学成分研究 [J]. *中草药*, 2013, 44(6): 665-670.
- [15] Wong H F, Brown G D. Dimeric guaianolides and a fulvenoguaianolide from *Artemisia myriantha* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(4): 481-486.