

野艾蒿中 1 个新的倍半萜

丁林芬¹, 杨桂梅¹, 郭亚东¹, 宋流东¹, 刘佳^{2*}, 吴兴德^{3*}

1. 昆明医科大学药学院暨云南省天然药物药理重点实验室, 云南 昆明 650500

2. 昆明医科大学海源学院, 云南 昆明 650101

3. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201

摘要: 目的 研究野艾蒿 *Artemisia lavandulaefolia* 地上部分的化学成分。方法 采用多种柱色谱技术进行分离和纯化, 根据波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从野艾蒿 95%乙醇提取物中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 (4*R*,5*R*,7*R*,10*R*)-4-羟基-桉烷-2,11-二烯-1-酮 (1)、5-表-桉烷-4(15)-烯-1 β ,6 β -二醇 (2)、桉烷-4(15)-烯-1 β ,6 α -二醇 (3)、3-氧代-桉烷-1,4,11(13)-三烯-12-羧酸甲酯 (4)、11 β ,13-二氢珊瑚塔玛内酯 (5)、anthenidin (6)、东莨菪素 (7)、丹皮酚 (8)、咖啡酸乙酯 (9)、espeletone (10)、(1*R**,2*S**,3*S**,4*S**)-薄荷烷-1,2,3,4-四醇 (11)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为野艾蒿酮 A; 化合物 2~11 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 野艾蒿; 倍半萜; 野艾蒿酮 A; 5-表-桉烷-4(15)-烯-1 β ,6 β -二醇; 东莨菪素; espeletone

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)09-1995-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.09.003

A new sesquiterpenoid from *Artemisia lavandulaefolia*

DING Lin-fen¹, YANG Gui-mei¹, GUO Ya-dong¹, SONG Liu-dong¹, LIU Jia², WU Xing-de³

1. Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products, School of Pharmaceutical Science, Kunming Medical University, Kunming 650500, China

2. Haiyuan College, Kunming Medical University, Kunming 650101, China

3. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in Western China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the aerial parts of *Artemisia lavandulaefolia*. **Methods** The constituents were isolated and purified by various column chromatographic techniques, and their structures were identified by spectroscopic analysis. **Results** Eleven compounds were isolated from 95% ethanol aqueous extract of *A. lavandulaefolia* and the structures were identified as (4*R*,5*R*,7*R*,10*R*)-4-hydroxy-eudesma-2,11-dien-1-one (1), 5-*epi*-eudesma-4(15)-ene-1 β ,6 β -diol (2), eudesma-4(15)-ene-1 β ,6 α -diol (3), methyl 3-oxo-eudesma-1,4,11(13)-trien-12-oate (4), 11 β ,13-dihydrosantamarin (5), anthenidin (6), scopoletin (7), paeonol (8), ethyl caffeate (9), espeletone (10), and (1*R**,2*S**,3*S**,4*S**)-mentha-1,2,3,4-tetrol (11). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named artemilavanone A, and compounds 2—11 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Artemisia lavandulaefolia* DC.; sesquiterpenoid; artemilavanone A; 5-*epi*-eudesma-4(15)-ene-1 β ,6 β -diol; scopoletin; espeletone

野艾蒿 *Artemisia lavandulaefolia* DC. 为菊科 (Compositae) 蒿属 *Artemisia* Linn. 多年生草本植物, 在我国绝大部分地区均有分布, 此外, 日本、朝鲜、蒙古及俄罗斯 (西伯利亚东部及远东地区) 也有分布, 其多生长于低或中海拔地区的路旁、林

缘、山坡、草地、山谷、灌丛及河湖滨草地等。野艾蒿在民间是一种重要的药用植物, 以全草入药, 作为中药艾叶的代用品, 具有散寒、祛湿、温经、止血的功效^[1]。现代药理研究表明, 野艾蒿具有抗炎、抗肿瘤、抗菌、抗氧化等作用^[2-6]。目前野艾蒿

收稿日期: 2017-12-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81773611, 21402212); 云南省教育厅科学研究基金指导性项目 (2017zDX156)

作者简介: 丁林芬 (1985—), 女, 实验师, 从事天然药物化学和药物分析研究。E-mail: dinglinfen2007@163.com

*通信作者 刘佳 (1983—), 女, 讲师, 从事天然药物化学和药剂学研究。E-mail: 100674159@qq.com

吴兴德 (1984—), 男, 博士, 副研究员, 从事天然药物化学研究。E-mail: wuxingde@mail.kib.ac.cn

中报道的化合物主要是黄酮类和挥发油类成分^[7-10], 其他结构类型化合物未见报道。为了进一步阐明野艾蒿的药用物质基础, 本实验对野艾蒿开展深入的化学成分研究, 采用多种柱色谱方法, 从野艾蒿的95%乙醇提取物中分离得到11个化合物, 通过波谱数据分别鉴定为 (4*R*,5*R*,7*R*,10*R*)-4-羟基-桉烷-2,11-二烯-1-酮 [(4*R*,5*R*,7*R*,10*R*)-4-hydroxy-eudesma-2,11-dien-1-one, **1**]、5-表-桉烷-4(15)-烯-1 β ,6 β -二醇 [5-*epi*-eudesma-4(15)-ene-1 β ,6 β -diol, **2**]、桉烷-4(15)-烯-1 β ,6 α -二醇 [eudesma-4(15)-ene-1 β ,6 α -diol, **3**]、3-氧代-桉烷-1,4,11(13)-三烯-12-羧酸甲酯 [methyl 3-oxo-eudesma-1,4,11(13)-trien-12-oate, **4**]、11 β ,13-二氢珊塔玛内酯 (11 β ,13-dihydrosantamarin, **5**)、anthemidin (**6**)、东莨菪素 (scopoletin, **7**)、丹皮酚 (paeonol, **8**)、咖啡酸乙酯 (ethyl caffeate, **9**)、espeletone (**10**)、(1*R**,2*S**,3*S**,4*S**)-薄荷烷-1,2,3,4-四醇 [(1*R**,2*S**,3*S**,4*S**)-mentha-1,2,3,4-tetrol, **11**]。其中, 化合物**1**为新化合物(图1), 命名为野艾蒿酮A, 化合物**2**~**11**为首次从该植物中分离得到。

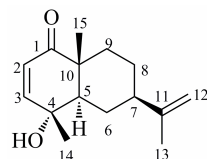


图1 化合物**1**的结构式

Fig. 1 Chemical structure of compound **1**

1 仪器与材料

Bruker AM-400 MHz、Avance III 500 MHz、Avance III 600 MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); Bruker Tensor-27 傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司); Agilent 1290 UPLC/6540 Q-TOF 型 UPLC/Q-ToF 液质联用质谱仪、Agilent 1260 分析和半制备型 HPLC(美国 Agilent 公司); Shimadzu UV-2401A 紫外可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司); Jasco P-1020 全自动数字旋光仪(日本 Jasco 公司); 柱色谱硅胶(100~200、200~300 目)和 GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板(临沂市海祥化工厂); Sephadex LH-20(瑞典 Pharmacia 公司); MCI-gel CHP 20(75~150 μ m, 日本三菱化学公司); 石油醚(60~90 $^{\circ}$ C)、三氯甲烷、醋酸乙酯、甲醇、丙酮等均为工业纯有机试剂(重蒸使用)。

野艾蒿于2012年7月采购自昆明菊花园中药材市场, 经中国科学院昆明植物研究所成晓副研究员鉴定为菊科蒿属植物野艾蒿 *Artemisia lavandulaefolia*

DC. 的干燥地上部分, 标本(20120715a)存放在昆明医科大学药学院。

2 提取与分离

野艾蒿干燥地上部分 6 kg, 粉碎后用 95%乙醇浸泡提取(3次 $\times$ 20 L, 每次 2 d), 合并提取液, 减压浓缩回收有机溶剂后, 将提取物分散于水中, 用醋酸乙酯萃取 3 次, 回收溶剂后得醋酸乙酯萃取部分 250 g。用硅胶(100~200 目)进行柱色谱分离, 以石油醚-丙酮(9:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱, 依据 TLC 分析结果, 合并相同组分得 Fr. 1~7。Fr. 1(40 g)经中压液相色谱(MCI 柱), 甲醇-水(40:60 $\rightarrow$ 100:0)梯度洗脱, 经 TLC 检测, 合并相同部分得 Fr. 1.1~1.5。Fr. 1.2(386 mg)进一步通过正相硅胶柱色谱, 用石油醚-醋酸乙酯(10:1)及 Sephadex LH-20(三氯甲烷-甲醇 1:1)柱色谱洗脱得到化合物**4**(11 mg)、**5**(6 mg)、**9**(17 mg); Fr. 2(56 g)经中压液相色谱(MCI 柱), 甲醇-水(40:60 $\rightarrow$ 100:0)梯度洗脱, 经 TLC 检测, 合并相同部分得 Fr. 2.1~2.7。Fr. 2.3(350 mg)经反复正相硅胶柱色谱, 用三氯甲烷-丙酮(200:1)、石油醚-异丙醇(100:1 $\rightarrow$ 20:1)洗脱, 得到化合物**1**(6 mg)和**3**(13 mg); Fr. 2.6(180 mg)经三氯甲烷-丙酮(200:1 $\rightarrow$ 9:1)洗脱, 用 TLC 检测, 合并相同部分得 Fr. 2.6.1~2.6.3。Fr. 2.6.2(85 mg)经正相硅胶柱色谱, 用石油醚-异丙醇(100:1 $\rightarrow$ 40:1)洗脱及 Sephadex LH-20(三氯甲烷-甲醇 1:1)柱色谱得到化合物**8**(10 mg)、**11**(9 mg)。Fr. 5(36 g)经中压液相色谱(MCI 柱), 甲醇-水(40:60 $\rightarrow$ 100:0)梯度洗脱, 经 TLC 检测, 合并相同部分得 Fr. 5.1~5.6。Fr. 5.3(465 mg)经反复正相硅胶和 Sephadex LH-20(三氯甲烷-甲醇 1:1)柱色谱, 得到化合物**2**(11 mg)、**6**(8 mg)、**7**(15 mg)、**10**(6 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 257 [$M+Na$]⁺; HR-ESI-MS m/z 257.151 8 ($C_{15}H_{22}NaO_2$, 计算值 257.151 2), 该化合物分子式为 $C_{15}H_{22}O_2$, 不饱和度为 5。[α]_D^{23.2} -45.6 $^{\circ}$ (c 0.16, MeOH); UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 213 (3.97); IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 420, 2 940, 1 705, 1 677, 1 383, 1 257, 1 091, 1 053, 831, IR 光谱显示化合物**1**中存在羟基(3 420 cm^{-1})、羰基(1 705 cm^{-1})、双键(1 677 cm^{-1})等特征官能团信号峰。¹H-NMR 谱数据(表1)显示 1 个与双键相连的甲基信号 δ_H 1.30 (s)、1 个 sp^2 杂化的亚甲基信号

表 1 化合物 1 的 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) 和 ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) 数据

Table 1 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) and ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) data of compound 1

碳位	δ_{H}	δ_{C}
1		204.9 (C)
2	5.82 (d, $J = 10.2$ Hz)	125.8 (CH)
3	6.62 (d, $J = 10.2$ Hz)	153.8 (CH)
4		70.9 (C)
5	1.97 (dd, $J = 9.0, 2.9$ Hz)	52.3 (CH)
6a	1.96 (m)	26.6 (CH_2)
6b	1.40 (m)	
7	1.89 (m)	45.2 (CH)
8a	1.70 (m)	26.5 (CH_2)
8b	1.40 (m)	
9a	1.95 (m)	34.9 (CH_2)
9b	1.41 (m)	
10		44.9 (C)
11		149.9 (C)
12	4.72 (s)	108.9 (CH_2)
13	1.74 (s)	21.4 (CH_3)
14	1.30 (s)	22.4 (CH_3)
15	1.10 (s)	18.4 (CH_3)

δ_{H} 4.72 (s), 2 个 sp^2 杂化次甲基信号 δ_{H} 5.82 (d, $J = 10.2$ Hz), 6.62 (d, $J = 10.2$ Hz)。分析 ^{13}C -NMR 谱数据 (表 1) 显示其有 15 个碳信号, 分别为 3 个甲基、4 个亚甲基 (包括 1 个不饱和亚甲基)、4 个次甲基 (包括 2 个不饱和次甲基) 及 4 个季碳 (包括 1 个羰基相连的季碳和 1 个不饱和季碳)。上述数据可初步推测该化合物为桉烷型倍半萜。比较化合物 1 和 cyperusol C^[11] 的 1D-NMR 数据, 发现 2 个化合物非常相似, 不同之处在于化合物 cyperusol C 中 C-1 羟基在化合物 1 中被羰基取代, 并且化合物 1 的 C-2 和 C-3 位多出一对双键。HMBC 谱 (图 2) 中 δ_{H} 5.82 (H-2) 与 δ_{C} 70.9 (C-4), 44.9 (C-10); δ_{H} 6.62 (H-3) 与 δ_{C} 204.9 (C-1), 70.9 (C-4), 52.3 (C-5); δ_{H} 1.97 (H-5) 与 δ_{C} 153.8 (C-3), 70.9 (C-4); δ_{H} 1.30 (H-14) 与 δ_{C} 153.8 (C-3), 70.9 (C-4), 52.3 (C-5); δ_{H} 1.10 (H-15) 与 δ_{C} 204.9 (C-1), 52.3 (C-5), 34.9 (C-9), 44.9 (C-10) 有远程相关, 以及 ^1H - ^1H COSY 谱中 δ_{H} 5.82 (H-2)/6.62 (H-3), 1.97 (H-5)/1.96 (H-6a)/1.40 (H-6b)/1.89 (H-7)/1.70 (H-8a)/1.40 (H-8b)/1.95 (H-9a)/1.41 (H-9b) 的相

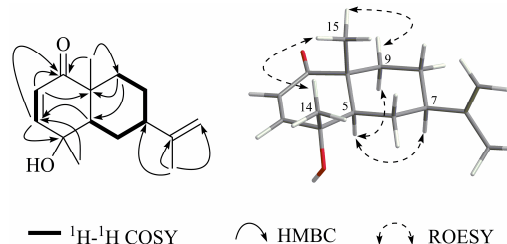


图 2 化合物 1 的 ^1H - ^1H COSY、HMBC 及 ROESY 相关
Fig. 2 ^1H - ^1H COSY, HMBC, and ROESY correlations of compound 1

关证实上述推论。ROESY 谱 (图 2) 中 δ_{H} 1.97 (H-5)/1.89 (H-7), 1.97 (H-5)/1.41 (H-9b), 1.30 (CH_3 -14)/1.10 (CH_3 -15), 1.95 (H-9a)/1.10 (CH_3 -15) 相关表明, H-5 和 H-7 在同一侧为 α 朝向, CH_3 -14 和 CH_3 -15 在另外一侧为 β 朝向。上述分析发现化合物 1 与合成化合物 (4*S*,5*S*,7*S*,10*S*)-4-hydroxy-eudesma-2,11-dien-1-one^[12] 具有相同的平面结构, 但具有完全相反的立体构型, 提示化合物 1 为 (4*S*,5*S*,7*S*,10*S*)-4-hydroxy-eudesma-2,11-dien-1-one 的对映异构体。化合物 1 与 (4*S*,5*S*,7*S*,10*S*)-4-hydroxy-eudesma-2,11-dien-1-one 具有相反的旋光值, 进一步说明化合物 1 为 (4*S*,5*S*,7*S*,10*S*)-4-hydroxy-eudesma-2,11-dien-1-one 的对映体。因此, 化合物 1 鉴定为 (4*R*,5*R*,7*R*,10*R*)-4-羟基-桉烷-2,11-二烯-1-酮, 命名为野艾蒿酮 A。

化合物 2: 白色粉末, ESI-MS m/z : 239 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 261 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.92 (1H, dd, $J = 12.0, 4.8$ Hz, H-1), 1.86 (1H, m, H-2a), 1.61 (1H, m, H-2b), 2.28 (2H, m, H-3), 1.82 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-5), 3.50 (1H, t, $J = 10.3$ Hz, H-6), 1.23 (1H, m, H-7), 1.44 (1H, m, H-8a), 1.27 (1H, m, H-8b), 2.05 (1H, dt, $J = 13.8, 3.0$ Hz, H-9a), 1.05 (1H, td, $J = 13.8, 3.6$ Hz, H-9b), 2.19 (1H, m, H-11), 0.92 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-12), 0.82 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-13), 0.85 (3H, brs, H-14), 4.95 (1H, brs, H-15a), 4.82 (1H, brs, H-15b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 68.3 (C-1), 31.2 (C-2), 29.9 (C-3), 145.6 (C-4), 61.7 (C-5), 67.3 (C-6), 49.2 (C-7), 18.1 (C-8), 34.5 (C-9), 40.3 (C-10), 26.6 (C-11), 21.2 (C-12), 16.4 (C-13), 21.5 (C-14), 114.5 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 2 为 5-表-桉烷-4 (15)-烯-1 β ,6 β -二醇。

化合物 3: 白色粉末, ESI-MS m/z : 239 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 261 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 3.34

(1H, dd, $J = 11.4, 4.8$ Hz, H-1), 1.78 (1H, m, H-2a), 1.56 (1H, m, H-2b), 2.29 (1H, m, H-3a), 2.08 (1H, m, H-3b), 1.72 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5), 3.63 (1H, td, $J = 9.6, 1.2$ Hz, H-6), 1.29 (1H, m, H-7), 1.50 (1H, m, H-8a), 1.20 (1H, m, H-8b), 1.94 (1H, m, H-9a), 1.14 (1H, m, H-9b), 2.26 (1H, m, H-11), 0.86 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-12), 0.95 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-13), 0.68 (3H, brs, H-14), 4.95 (1H, brs, H-15a), 4.73 (1H, brs, H-15b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 78.0 (C-1), 33.0 (C-2), 36.5 (C-3), 146.9 (C-4), 56.6 (C-5), 68.2 (C-6), 51.9 (C-7), 19.4 (C-8), 37.7 (C-9), 43.1 (C-10), 27.0 (C-11), 16.4 (C-12), 21.8 (C-13), 12.3 (C-14), 109.0 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **3** 为桉烷-4(15)-烯-1 β ,6 α -二醇。

化合物 **4**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 283 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.02 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-1), 6.24 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-2), 3.02 (1H, dd, $J = 12.5, 3.6$ Hz, H-6a), 2.28 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-6b), 2.51 (1H, m, H-7), 1.84 (1H, m, H-8a), 1.78 (1H, m, H-8b), 1.82 (1H, dt, $J = 12.8, 3.6$ Hz, H-9a), 1.39 (1H, td, $J = 12.8, 5.3$ Hz, H-9b), 6.31 (1H, brs, H-13a), 5.84 (1H, brs, H-13b), 1.31 (3H, s, H-14), 1.93 (3H, s, H-15), 3.80 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 159.8 (C-1), 126.5 (C-2), 188.6 (C-3), 130.3 (C-4), 162.9 (C-5), 34.5 (C-6), 42.5 (C-7), 27.4 (C-8), 38.8 (C-9), 41.9 (C-10), 145.2 (C-11), 168.6 (C-12), 124.7 (C-13), 23.7 (C-14), 10.6 (C-15), 52.4 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据和文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **4** 为 3-氧代-桉烷-1,4,11(13)-三烯-12-羧酸甲酯。

化合物 **5**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 251 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 273 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.65 (1H, dd, $J = 9.8, 6.7$ Hz, H-1), 2.37 (1H, m, H-2a), 1.94 (1H, m, H-2b), 5.33 (1H, t, $J = 1.1$ Hz, H-3), 2.20 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-5), 3.97 (1H, dd, $J = 11.0, 9.9$ Hz, H-6), 1.58 (1H, m, H-7), 1.90 (1H, m, H-8a), 1.55 (1H, m, H-8b), 2.02 (1H, m, H-9a), 1.25 (1H, m, H-9b), 2.29 (1H, m, H-11), 1.22 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-13), 0.89 (3H, brs, H-14), 1.80 (3H, brs, H-15); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 75.3 (C-1), 32.7 (C-2), 121.1 (C-3), 133.6 (C-4), 50.5 (C-5), 81.2 (C-6), 53.6 (C-7), 22.8 (C-8), 34.5 (C-9), 40.7 (C-10), 40.6 (C-11), 179.6 (C-12), 12.4 (C-13), 11.0 (C-14),

23.3 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **5** 为 11 β ,13-二氢珊瑚塔玛内酯。

化合物 **6**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 255 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.61 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-1), 5.65 (1H, t, $J = 9.1$ Hz, H-2), 5.41 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-3), 2.14 (1H, brd, $J = 12.0$ Hz, H-5), 1.75 (1H, m, H-6a), 1.14 (1H, m, H-6b), 2.76 (1H, m, H-7), 4.43 (1H, brs, H-8), 2.06 (1H, m, H-9a), 1.79 (1H, m, H-9b), 2.36 (1H, m, H-11), 1.33 (3H, d, $J = 7.6$ Hz, H-13), 1.75 (3H, s, H-14), 0.80 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 137.2 (C-1), 121.8 (C-2), 120.2 (C-3), 136.7 (C-4), 43.1 (C-5), 20.1 (C-6), 41.4 (C-7), 77.9 (C-8), 38.5 (C-9), 33.7 (C-10), 40.8 (C-11), 179.3 (C-12), 9.3 (C-13), 20.1 (C-14), 16.3 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为 anthemidin。

化合物 **7**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 215 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 - CD_3OD 3 : 1) δ : 6.11 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 7.56 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 6.72 (1H, s, H-5), 6.77 (1H, s, H-8), 3.80 (3H, s, 6-OCH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 - CD_3OD 3 : 1) δ : 162.6 (C-2), 111.8 (C-3), 144.2 (C-4), 107.9 (C-5), 145.3 (C-6), 149.8 (C-7), 103.0 (C-8), 150.9 (C-9), 110.9 (C-10), 55.9 (6-OCH_3)。上述波谱数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **7** 为东莨菪素。

化合物 **8**: 白色晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 165 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3), 6.43 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-5), 7.60 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 2.53 (3H, s, H-8), 3.81 (3H, s, 4-OCH_3), 12.7 (2-OH); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 113.8 (C-1), 165.2 (C-2), 100.7 (C-3), 166.1 (C-4), 107.6 (C-5), 132.3 (C-6), 202.6 (C-7), 26.2 (C-8), 55.5 (4-OCH_3)。上述波谱数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为丹皮酚。

化合物 **9**: 黄色晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 231 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, pyridine- d_5) δ : 7.61 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 7.22 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 7.19 (1H, dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, H-6), 7.97 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 6.59 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 4.24 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-1'), 1.19 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (125 MHz, pyridine- d_5) δ : 127.0 (C-1), 115.2 (C-2), 147.8 (C-3), 150.6 (C-4), 116.9 (C-5), 122.2 (C-6), 145.9 (C-7), 115.9 (C-8), 167.6

(C-9), 60.4 (C-1'), 14.7 (C-2')。以上数据和文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **9** 为咖啡酸乙酯。

化合物 **10**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 257 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.23 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2), 7.27 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5), 8.19 (1H, dd, $J=8.7, 2.4$ Hz, H-6), 2.61 (3H, s, H-8), 2.90 (2H, d, $J=6.9$ Hz, H-2'), 2.21 (1H, m, H-3'), 0.98 (6H, d, $J=6.7$ Hz, H-4', 5'), 4.04 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 131.2 (C-1), 113.1 (C-2), 129.9 (C-3), 163.4 (C-4), 131.7 (C-5), 135.1 (C-6), 198.7 (C-7), 26.5 (C-8), 204.0 (C-1'), 53.7 (C-2'), 26.2 (C-3'), 23.0 (C-4', 5'), 56.7 (4-OCH₃)。以上数据和文献报道基本一致^[20-22], 故鉴定化合物 **10** 为 espeletone。

化合物 **11**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 227 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.73 (1H, brd, $J=8.4$ Hz, H-2), 3.53 (1H, brd, $J=8.4$ Hz, H-3), 1.25 (2H, m, H-5), 1.98~2.01 (3H, m, H-6, 8), 1.36 (3H, s, H-7), 1.27, 0.97 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-9), 0.95 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-10); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 91.4 (C-1), 70.1 (C-2), 73.1 (C-3), 84.7 (C-4), 29.1 (C-5), 24.9 (C-6), 20.0 (C-7), 32.7 (C-8), 17.6 (C-9), 17.5 (C-10)。以上数据和文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **11** 为 (1*R**, 2*S**, 3*S**, 4*S**)-薄荷烷-1,2,3,4-四醇。

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, 1991.
- [2] 张婉, 唐丽, 谢坤, 等. 蒿属植物黄酮类化学成分及药理活性研究概况 [J]. 中央民族大学学报: 自然科学版, 2009, 18(1): 73-77.
- [3] Cha J D, Kim Y H, Kim J Y. Essential oil and 1, 8-cineole from *Artemisia lavandulaefolia* induces apoptosis in KB cells via mitochondrial stress and caspase activation [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2010, 19(1): 185-191.
- [4] Cha J D, Jeong M R, Choi H J, et al. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Artemisia lavandulaefolia* [J]. *Planta Med*, 2005, 71(6): 575-577.
- [5] 王登奎, 吴刚, 程向晖, 等. 野艾蒿中氨基酸、维生素、微量元素的含量分析 [J]. 中成药, 2006, 28(11): 1658-1660.
- [6] 詹忠根. 野艾蒿黄酮对活性氧自由基的清除作用及其脂肪酸成分的 GC-MS 分析 [J]. 食品科技, 2008, 33(11): 177-179.
- [7] 马麟, 周海玲, 龚又明, 等. 野艾蒿中黄酮类成分的研究 [J]. 中药新药与临床药理, 2012, 23(5): 555-557.
- [8] 马麟, 韦炳华, 胡黎. 野艾蒿的化学成分研究 [J]. 广州中医药大学学报, 2012, 29(4): 450-453.
- [9] 王晓琴, 周成江, 张娜, 等. 野艾蒿化学成分研究 [J]. 中药材, 2011, 34(2): 234-236.
- [10] 邓治邦, 刘群, 杨智蕴, 等. 野艾蒿挥发油化学成分的研究 [J]. 东北师范大学学报: 自然科学版, 1987, 3(3): 73-76.
- [11] Xu F, Morikawa T, Matsuda H, et al. Structures of new sesquiterpenes and hepatoprotective constituents from the egyptian herbal medicine *Cyperus longus* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(4): 569-576.
- [12] Pardeshi S G, Ward D E. Enantiospecific total synthesis of lairdinol A [J]. *J Org Chem*, 2008, 73(3): 1071-1076.
- [13] Zhang H J, Tan G T, Santarsiero B D, et al. New Sesquiterpenes from *Litsea verticillata* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(5): 609-615.
- [14] Minakawa T, Toume K, Arai M A, et al. Eudesmane-type sesquiterpenoid and guaianolides from *Kandelia candel* in a screening program for compounds to overcome TRAIL resistance [J]. *J Nat Prod*, 2012, 75(8): 1431-1435.
- [15] Michalska K, Szneler E, Kisiel W. Sesquiterpene lactones from *Lactuca canadensis* and their chemotaxonomic significance [J]. *Phytochemistry*, 2013, 90(6): 90-94.
- [16] Epstein W W, Jenkins E E U. Anthemidin, a new sesquiterpene lactone from *Artemisia ludoviciana* [J]. *J Nat Prod*, 1979, 42(3): 279-281.
- [17] Vasconcelos J M J, Silva A M S, Cavaleiro J A S. Chromones and flavanones from *Artemisia campestris* subsp. *maritima* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1421-1424.
- [18] 王振中, 李成, 李家春, 等. 桂枝茯苓胶囊化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2011, 42(5): 856-858.
- [19] 柳庆龙, 陈阿虹, 唐进英, 等. 胆木枝叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(1): 52-57.
- [20] 樊晓娜, 林生, 朱承根, 等. 小花异裂菊中的芳香类化学成分及其活性 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(1): 48-56.
- [21] Christodouloupoulou L, Tsoukatou M, Tziveleka L A, et al. Piperidinyl amides with insecticidal activity from the maritime plant *Otanthus maritimus* [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(5): 1435-1439.
- [22] Bohlmann F, Rao N. Neue hydroxyacetophenon-derivate aus *Espeletia schultzei* Wedd [J]. *Chem Ber*, 1973, 106(9): 3035-3038.
- [23] Ahmed A A. Highly oxygenated monoterpenes from *Chenopodium ambrosioides* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(7): 989-991.