

巴西甘菊花化学成分研究(I)

廖铁松^{1,2}, 沈云亨², 李 影¹, 刘红宁¹, 朱卫丰¹, 杨洪军¹, 黄璐琦³, 李 斌^{1*}

1. 江西中医药大学, 江西 南昌 330004

2. 第二军医大学, 上海 200433

3. 中国中医科学院, 北京 100700

摘要: 目的 研究巴西甘菊花 *Achyrocline satureioides* 的化学成分。方法 应用多种色谱技术对巴西甘菊花进行分离纯化, 并通过光谱方法鉴定化合物的结构。结果 从巴西甘菊花醋酸乙酯部位中分离得到 21 个化合物, 分别鉴定为香树脂醇 (1)、豆甾-4,6,8,22-四烯-3-酮 (2)、豆甾-4-烯-3,6-二酮 (3)、clovandiol (4)、caryolane-1,9 β -diol (5)、lepidissipyron (6)、5,7-二羟基-3,6-二甲氧基黄酮 (7)、槲皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷 (8)、5,7-二羟基二氢黄酮 (9)、二氢槲皮素 (10)、槲皮素-4'-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷 (11)、helichrysetin (12)、3-[5,7-dihydroxy-2,2-dimethyl-8-(2-(S)-methyl-butanoyl)-2H-chromen-6-yl-methyl]-6-ethyl-4-hydroxy-5-methyl-pyran-2-one (13)、槲皮素 (14)、原儿茶酸 (15)、(+)-(3R)-3-hydroxyl-4,4-dimethyl-4-butyrolactone (16)、(4S,5R)-5-(4'-methyl-3'-pentenyl)-4-hydroxy-5-methyldihydrofuran-2-one (17)、茺花素 (18)、槲皮素-3-甲醚 (19)、高良姜素 (20)、新野樱苷 (21)。结论 化合物 1、4、5、16、17、21 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 1~12、16~18、21 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 巴西甘菊花; 香树脂醇; 槲皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷; 二氢槲皮素; 新野樱苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2019)07-1535-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.07.006

Chemical constituents from *Achyrocline satureioides* (I)LIAO Tie-song^{1,2}, SHEN Yun-heng², Li Ying¹, Liu Hong-ning¹, ZHU Wei-feng¹, YANG Hong-jun¹, HUANG Lu-qi³, LI Bin¹

1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. The Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

3. China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from *Achyrocline satureioides*. **Methods** Chemical constituents from *A. satureioides* were separated and purified by a variety of chromatographic techniques, and their structures were identified by various spectroscopic methods. **Results** Twenty-one compounds were isolated from ethyl acetate fraction of the plant, which were α -amyrin (1), ergosta-4,6,8,22-tetraene-3-one (2), (R)-24-ethylcholest-4-en-3,6-dione (3), clovandiol (4), caryolane-1,9 β -diol (5), lepidissipyron (6), 5,7-dihydroxy-3,6-dimethoxyflavone (7), quercetin-7-O- β -D-glucoside (8), pinocembrin (9), (2R,3R)-taxifolin (10), quercetin-4'-O- β -D-glucoside (11), helichrysetin (12), 3-[5,7-dihydroxy-2,2-dimethyl-8-(2-(S)-methyl-butanoyl)-2H-chromen-6-yl-methyl]-6-ethyl-4-hydroxy-5-methyl-pyran-2-one (13), quercetin (14), protocatechuic acid (15), (+)-(3R)-3-hydroxyl-4,4-dimethyl-4-butyrolactone (16), (4S,5R)-5-(4'-methyl-3'-pentenyl)-4-hydroxy-5-methyldihydrofuran-2-one (17), genkwanin (18), quercetin-3-methyl ether (19), galangin (20), and neosakuranin (21). **Conclusion** Compounds 1, 4, 5, 16, 17, and 21 are obtained from the genus for the first time, and compounds 1—12, 16—18, and 21 are obtained from the plant for the first time.

Key words: *Achyrocline satureioides* (Lam.) DC; α -amyrin; quercetin-7-O- β -D-glucoside; (2R,3R)-taxifolin; neosakuranin

巴西甘菊花为菊科 (*Achyrocline*) 植物巴西甘菊花 *Achyrocline satureioides* (Lam.) DC 的地上部 位, 俗称 “marcela”, 广泛分布于南美洲和非洲^[1-2]。作为民间常用草药, 巴西甘菊花在巴西和阿根廷等

收稿日期: 2018-11-01

基金项目: 中央本级重大增减支项目 (2060302); 江西中医药大学院士工作站项目 (YSGZZ201801); 江西中医药大学一流学科项目 (JXSYLXK-ZHYAO144)

作者简介: 廖铁松, 在读硕士研究生, 研究方向为天然产物活性成分。E-mail: tie1230@163.com

*通信作者 李 斌, 教授, 研究方向为天然产物活性成分。E-mail: lbin@jzjt.com

国研究较深入, 临床用于治疗胃肠道疾病、细菌感染、消炎止痛等^[3-4]。在我国中医药事业迈向国际化的大背景下, 研究国外具有显著生物活性的天然产物, 具有重要意义。为进一步明确巴西甘菊花的化学物质基础, 实现后续产品的研发和进出口, 本课题组对其进行了系统研究, 分离并鉴定了 21 个化合物, 分别鉴定为香树脂醇 (α -amyrin, **1**)、豆甾-4,6,8,22-四烯-3-酮 (ergosta-4,6,8,22-tetraene-3-one, **2**)、豆甾-4-烯-3,6-二酮 [(*R*)-24-ethylcholest-4-en-3,6-dione, **3**]、clovandiol(**4**)、caryolane-1,9 β -diol (**5**)、lepidissipyron (**6**)、5,7-二羟基-3,6-二甲氧基黄酮 (5,7-dihydroxy-3,6-dimethoxyflavone, **7**)、槲皮素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (quercetin-7-*O*- β -D-glucoside, **8**)、5,7-二羟基二氢黄酮 (pinocembrin, **9**)、二氢槲皮素 [(2*R*,3*R*)-taxifolin, **10**]、槲皮素-4'-*O*- β -D-葡萄糖吡喃糖苷 (quercetin-4'-*O*- β -D-glucoside, **11**)、helichrysetin (**12**)、3-[5,7-dihydroxy-2,2-dimethyl-8-(2-(*S*)-methyl-butanoyl)-2*H*-chromen-6-yl-methyl]-6-ethyl-4-hydroxy-5-methyl-pyran-2-one (**13**)、槲皮素 (quercetin, **14**)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, **15**)、(+)-(3*R*)-3-hydroxyl-4,4-dimethyl-4-butyrolactone (**16**)、(4*S*,5*R*)-5-(4'-methyl-3'-pentenyl)-4-hydroxy-5-methyldihydrofuran-2-one (**17**)、茺花素 (genkwanin, **18**)、槲皮素-3-甲醚 (quercetin-3-methyl ether, **19**)、高良姜素 (galangin, **20**)、新野樱苷 (neosakuranin, **21**)。其中, 化合物 **1**、**4**、**5**、**16**、**17**、**21** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **1**~**12**、**16**~**18**、**21** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-500 核磁共振波谱仪、Bruker esquire 2000 型低分辨质谱仪 (瑞士 Bruker 公司); Agilent 1260 高效液相色谱仪 (美国安捷伦公司); 制备用色谱柱 ZORBAX SB-C₁₈ (150 mm×9.4 mm, 5 μ m); Buchi C-601 中压制备色谱仪 (瑞士 Buchi 公司); Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia Biotech 公司); 薄层色谱和柱色谱用硅胶 (青岛海洋化工有限公司); 其他试剂 (市售分析纯和色谱纯)。

巴西甘菊花于 2017 年 8 月购于巴西药材市场, 经安徽中医药大学彭华胜教授鉴定为菊科植物巴西甘菊花 *Achyrocline satureioides* (Lam.) DC. 的花和枝干。

2 提取与分离

干燥的巴西甘菊花 (9 kg), 5 倍量的 95%乙醇

热回流提取 3 次, 每次 2 h, 3 倍量的 50%乙醇热回流提取 2 次, 每次 1 h, 合并提取液, 减压回收溶剂, 得干浸膏 1.6 kg, 醋酸乙酯 (5 L×4) 萃取得到醋酸乙酯部位 950 g 和水部位 900 g。醋酸乙酯部位经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 100:0、50:1、20:1、5:1、0:100) 梯度洗脱, 薄层色谱检查合并相同流分得 6 个部位 Fr. 1~6。其中 Fr. 2 (110 g) 经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 50:1→1:50) 梯度洗脱, 得到 10 个部位, Fr. 2-2、2-3 和 2-5 经凝胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 1:1)、制备高效液相色谱 (甲醇-水 40:60→80:20) 及制备薄层色谱 (石油醚-丙酮 20:1→5:1) 分离纯化得到化合物 **1** (35 mg)、**2** (10.2 mg)、**3** (17 mg)、**4** (14.5 mg)、**5** (11 mg)。Fr. 2-6 经反复制备薄层色谱 (石油醚-丙酮 10:1) 纯化得到化合物 **13** (5 mg)。Fr. 2-9 经二氯甲烷溶解并加入甲醇, 放置析晶, 再经甲醇反复重结晶得到针状结晶化合物 **6** (15 mg)。Fr. 4 (62 g) 经中压制备色谱 (甲醇-水 30:70→100:0) 梯度洗脱, 得到 10 个部位, Fr. 4-1、4-3 经凝胶柱色谱 (甲醇-水 9:1) 和制备高效液相色谱 (甲醇-水 30:70→85:15) 分离纯化得到化合物 **7** (24 mg)、**9** (10 mg)、**10** (5 mg)、**17** (4.9 mg)。Fr. 5 (373 g) 经凝胶柱色谱 (甲醇-水 9:1) 分离, 得到 8 个部位, Fr. 5-1、5-3、5-6 经中压制备色谱 (甲醇-水 30:70→100:0) 梯度洗脱, 再经凝胶柱色谱 (甲醇-水 9:1) 及制备高效液相色谱 (甲醇-水 30:70→60:40) 分离得到化合物 **11** (17.2 mg)、**12** (18.2 mg)、**14** (32 mg)、**15** (20 mg)、**16** (36.5 mg)、**18** (8.2 mg)、**20** (17 mg)。Fr. 5-2 经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 15:1) 得到化合物 **19** (10.1 mg)。Fr. 5-4 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (15:1) 纯化得到化合物 **8** (773 mg)。Fr. 5-7 经凝胶柱色谱 (甲醇-水 9:1) 及制备高效液相色谱 (甲醇-水 60:40) 得到化合物 **21** (12 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状液体, ESI-MS m/z : 427 [$M+H$]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.11 (1H, t, J = 3.4 Hz, H-12), 3.20 (1H, dd, J = 5.6, 10.5 Hz, H-3), 1.05 (1H, s, H-27), 0.99 (1H, s, H-26), 0.97 (1H, s, H-23), 0.95 (1H, s, H-25), 0.94 (3H, d, J = 5.1 Hz, H-30), 0.79 (1H, s, H-28), 0.78 (1H, s, H-24), 0.78 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-29); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 38.7 (C-1), 27.2 (C-2), 78.9 (C-3), 38.8 (C-4), 55.2 (C-5), 18.4 (C-6), 32.9 (C-7), 40.0 (C-8),

47.7 (C-9), 36.9 (C-10), 23.3 (C-11), 124.4 (C-12), 139.5 (C-13), 42.0 (C-14), 28.7 (C-15), 26.6 (C-16), 33.7 (C-17), 59.0 (C-18), 39.6 (C-19), 39.6 (C-20), 31.3 (C-21), 41.5 (C-22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 15.7 (C-25), 16.8 (C-26), 23.4 (C-27), 28.1 (C-28), 17.5 (C-29), 21.4 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为香树脂醇。

化合物 **2**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 392 $[M]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.60 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-7), 6.02 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-6), 5.25 (1H, dd, $J = 7.0, 15.5$ Hz, H-23), 5.21 (2H, dd, $J = 7.5, 15.5$ Hz, H-22), 1.06 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, Me-21), 1.00 (3H, s, Me-19), 0.96 (3H, s, Me-18), 0.94 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, Me-28), 0.87 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, Me-27), 0.84 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, Me-26); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 35.6 (C-1), 34.1 (C-2, 12), 199.7 (C-3), 122.9 (C-4), 134.1 (C-5, 7), 124.4 (C-6), 156.2 (C-8), 44.3 (C-9), 36.8 (C-10), 18.9 (C-11), 44.0 (C-13), 164.6 (C-14), 25.4 (C-15), 27.7 (C-16), 55.7 (C-17), 19.0 (C-18), 16.6 (C-19), 39.3 (C-20), 21.2 (C-21), 132.5 (C-22), 135.0 (C-23), 42.9 (C-24), 33.1 (C-25), 20.0 (C-26), 19.6 (C-27), 17.6 (C-28)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为豆甾-4,6,8,22-四烯-3-酮。

化合物 **3**: 白色晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.16 (1H, s, H-4), 1.16 (1H, s, H-19), 0.93 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, Me-21), 0.84 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, Me-26), 0.83 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, Me-29), 0.81 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, Me-27), 0.72 (3H, s, Me-18); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 35.5 (C-1), 33.9 (C-2), 199.4 (C-3), 125.4 (C-4), 161.0 (C-5), 202.3 (C-6), 46.8 (C-7), 39.1 (C-8), 51.0 (C-9), 34.2 (C-10), 20.9 (C-11), 39.8 (C-12), 42.5 (C-13), 55.8 (C-14), 23.9 (C-15), 28.0 (C-16), 56.5 (C-17), 11.9 (C-18), 17.5 (C-19), 36.0 (C-20), 18.7 (C-21), 33.8 (C-22), 26.0 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为豆甾-4-烯-3,6-二酮。

化合物 **4**: 无色油状液体, ESI-MS m/z : 239 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 3.79 (1H, dd, $J = 5.7, 10.2$ Hz, H-2), 3.31 (1H, brs, H-9), 2.27 (1H, m, H-11a), 2.00 (1H, m, H-10a), 1.70 (1H, m, H-10b),

1.64 (2H, m, H-3a), 1.62 (2H, m, H-12), 1.25 (1H, m, H-11b), 1.04 (3H, s, Me-15), 1.03 (3H, s, Me-13), 0.95 (3H, s, Me-14); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 44.1 (C-1), 80.8 (C-2), 47.4 (C-3), 34.7 (C-4), 50.5 (C-5), 25.9 (C-6), 33.1 (C-7), 37.1 (C-8), 75.2 (C-9), 26.3 (C-10), 20.6 (C-11), 35.5 (C-12), 28.3 (C-13), 31.4 (C-14), 25.4 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为 clovandiol。

化合物 **5**: 无色油状液体, ESI-MS m/z : 253 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 3.41 (1H, brs, H-9), 2.20 (1H, dd, $J = 5.2, 9.8$ Hz, H-2), 2.01 (1H, m, H-10a), 1.86 (1H, m, H-5), 1.75 (1H, m, H-10b), 1.63 (1H, m, H-11a), 1.60 (1H, m, H-11b), 1.51 (1H, m, H-6a), 1.48 (1H, m, H-3b), 1.47 (1H, m, H-3a), 1.44 (1H, m, H-12a), 1.40 (1H, m, H-12b), 1.38 (1H, m, H-7a), 1.36 (1H, m, H-6b), 1.13 (1H, m, H-7b), 0.99 (3H, s, Me-14), 0.97 (3H, s, Me-13), 0.89 (3H, s, Me-15); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 70.8 (C-1), 38.1 (C-2), 34.0 (C-3), 35.0 (C-4), 43.9 (C-5), 20.4 (C-6), 35.4 (C-7), 39.3 (C-8), 72.2 (C-9), 28.1 (C-10), 33.4 (C-11), 42.4 (C-12), 20.8 (C-13), 30.5 (C-14), 26.7 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为 caryolane-1,9 β -diol。

化合物 **6**: 白色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 423 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 13.58 (1H, s, 5-OH), 10.62 (1H, s, 13-OH), 9.29 (1H, s, 7-OH), 7.43 (5H, m, H-2'~6'), 6.19 (1H, s, H-8), 5.41 (1H, dd, $J = 3.2, 12.7$ Hz, H-2), 3.65 (2H, s, H-11), 3.08 (1H, dd, $J = 12.7, 17.3$ Hz, H-3b), 2.86 (1H, dd, $J = 3.2, 17.3$ Hz, H-3a), 2.57 (2H, q, $J = 7.6$ Hz, H-16), 1.97 (3H, s, Me-18), 1.20 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, Me-17); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 79.1 (C-2), 42.9 (C-3), 196.2 (C-4), 158.9 (C-5), 98.3 (C-6), 161.6 (C-7), 106.6 (C-8), 166.0 (C-9), 102.1 (C-10), 16.8 (C-11), 101.6 (C-12), 169.0 (C-13), 108.0 (C-14), 161.5 (C-15), 24.3 (C-16), 11.6 (C-17), 9.4 (C-18), 169.1 (C-19), 138.2 (C-1'), 126.1 (C-2', 6'), 128.9 (C-3', 5'), 128.9 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为 lepidissipyron。

化合物 **7**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 315 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 12.16 (1H, s, 5-OH), 8.14 (2H, m, H-2', 6'), 7.52 (3H, m, H-3'~5'), 6.45 (1H, s, H-8), 3.98 (3H, s, 3-OMe), 3.87 (3H, s,

6-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 154.2 (C-2), 139.3 (C-3), 179.3 (C-4), 151.8 (C-5), 131.0 (C-6), 156.0 (C-7), 94.7 (C-8), 151.5 (C-9), 105.5 (C-10), 130.0 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 128.7 (C-3', 5'), 130.6 (C-4'), 60.4 (6-OMe), 56.6 (3-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为 5,7-二羟基-3,6-二甲氧基黄酮。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 465 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, MeOD) δ : 7.75 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.66 (1H, dd, $J = 2.1, 8.4$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.74 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.46 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.05 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, MeOD) δ : 147.3 (C-2), 135.6 (C-3), 176.1 (C-4), 160.8 (C-5), 98.8 (C-6), 163.0 (C-7), 94.1 (C-8), 156.3 (C-9), 104.9 (C-10), 122.6 (C-1'), 114.8 (C-2'), 144.8 (C-3'), 147.5 (C-4'), 114.7 (C-5'), 120.5 (C-6'), 100.2 (C-1''), 73.3 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.9 (C-4''), 76.9 (C-5''), 61.0 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为 槲皮素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 257 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.47~7.53 (2H, m, H-2', 6'), 7.37~7.45 (3H, m, H-3'~5'), 5.91 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.88 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.57 (1H, dd, $J = 3.2, 12.5$ Hz, H-2), 3.23 (1H, dd, $J = 12.5, 17.1$ Hz, H-3a), 2.76 (1H, dd, $J = 3.2, 17.1$ Hz, H-3b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 78.8 (C-2), 42.5 (C-3), 196.4 (C-4), 163.9 (C-5), 96.4 (C-6), 167.2 (C-7), 95.5 (C-8), 163.2 (C-9), 102.2 (C-10), 139.1 (C-1'), 127.1 (C-2', 6'), 129.0 (C-3'~5')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为 5,7-二羟基二氢黄酮。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 327 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.86 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.73 (2H, m, H-5', 6'), 5.89 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 5.84 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 4.95 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-2), 4.47 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 83.5 (C-2), 72.0 (C-3), 198.2 (C-4), 167.3 (C-5), 96.4 (C-6), 163.7 (C-7), 95.4 (C-8), 163.0 (C-9), 100.9 (C-10), 128.5 (C-1'), 115.6 (C-2'), 145.4 (C-3'), 146.2 (C-4'), 115.8 (C-5'), 119.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 二氢槲皮素。

化合物 **11**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 465 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.40 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 3-OH), 9.50 (1H, s, 7-OH), 8.95 (1H, s, 3'-OH), 7.69 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.60 (1H, dd, $J = 2.2, 8.8$ Hz, H-6'), 7.23 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.43 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6), 4.83 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 3.71 (1H, m, H-6''a), 3.48 (1H, m, H-6''b), 3.40 (1H, m, H-5''), 3.35 (1H, m, H-3''), 3.31 (1H, m, H-2''), 3.18 (1H, m, H-4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.2 (C-2), 136.8 (C-3), 176.5 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.5 (C-7), 94.0 (C-8), 156.7 (C-9), 103.5 (C-10), 125.6 (C-1'), 115.6 (C-2'), 146.8 (C-3'), 146.4 (C-4'), 116.3 (C-5'), 120.0 (C-6'), 101.8 (C-1''), 73.7 (C-2''), 76.4 (C-3''), 70.2 (C-4''), 77.7 (C-5''), 61.1 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为 槲皮素-4'-*O*- β -D-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物 **12**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 309 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, MeOD) δ : 14.26 (1H, s, 2'-OH), 7.77 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8), 7.67 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7), 7.50 (2H, m, H-2, 6), 6.00 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 5.92 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-5'), 3.92 (3H, s, 6'-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, MeOD) δ : 126.9 (C-1), 129.9 (C-2, 6), 115.5 (C-3, 5), 159.7 (C-4), 142.4 (C-7), 124.1 (C-8), 192.6 (C-9), 105.2 (C-1'), 167.2 (C-2'), 95.7 (C-3'), 165.0 (C-4'), 91.0 (C-5'), 163.2 (C-6'), 54.9 (6'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为 helichrysetin。

化合物 **13**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 441 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.92 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-4'''''), 1.19 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2'''''), 1.95 (3H, s, H-1''), 2.55 (2H, q, $J = 7.5$ Hz, H-1'''), 3.60 (1H, brs, H-7b), 3.68 (1H, brs, H-7a), 3.78 (1H, sext, $J = 6.7$ Hz, H-2'''''), 5.44 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3'), 6.70 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-4') 9.95 (1H, s, 4-OH), 10.61 (1H, s, 5'-OH), 16.25 (1H, s, 7'-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 169.4 (C-2), 102.0 (C-3), 167.6 (C-4), 108.2 (C-5), 161.4 (C-6), 17.4 (C-7), 78.2 (C-2'), 124.8 (C-3'), 117.4 (C-4'), 103.8 (C-4'a), 159.0 (C-5'), 105.9 (C-6'), 162.1 (C-7'), 104.4 (C-8'), 155.5 (C-8'a), 9.4 (C-1''), 24.3 (C-1'''), 11.6 (C-2'''), 29.7 (C-1''', 2'''), 210.0 (C-1'''''), 45.7 (C-2'''''), 26.7 (C-3'''''), 11.9 (C-4'''''), 16.7 (C-5''''')。以上数据与文

献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为 3-[5,7-dihydroxy-2,2-dimethyl-8-(2-(*S*)-methyl-butanoyl)-2H-chromen-6-yl-methyl]-6-ethyl-4-hydroxy-5-methyl-pyran-2-one。

化合物 **14**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 303 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.17 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.39 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.52 (1H, q, $J = 2.2, 8.5$ Hz, H-6'), 7.66 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 9.31 (1H, s, 4'-OH), 9.56 (1H, s, 3'-OH), 10.77 (1H, s, 7-OH), 12.47 (1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.2 (C-2), 136.2 (C-3), 176.3 (C-4), 161.1 (C-5), 98.6 (C-6), 164.3 (C-7), 93.8 (C-8), 156.6 (C-9), 103.4 (C-10), 122.4 (C-1'), 115.5 (C-2'), 145.5 (C-3'), 148.1 (C-4'), 116.0 (C-5'), 120.4 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为槲皮素。

化合物 **15**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 155 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.79 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 7.30 (1H, dd, $J = 2.1, 8.2$ Hz, H-6), 7.35 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 122.2 (C-1), 117.0 (C-2), 145.3 (C-3), 150.4 (C-4), 115.6 (C-5), 122.4 (C-6), 167.9 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **15** 为原儿茶酸。

化合物 **16**: 无色油状液体, ESI-MS m/z : 153 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.35 (3H, s, H-6), 1.41 (3H, s, H-7), 2.51 (1H, dd, $J = 3.1, 18.1$ Hz, H-3b), 2.91 (1H, dd, $J = 6.4, 18.0$ Hz, H-3a), 4.17 (1H, dd, $J = 3.2, 6.4$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 175.7 (C-2), 38.3 (C-3), 73.5 (C-4), 88.3 (C-5), 21.1 (C-6), 26.0 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **16** 为 (+)-(3*R*)-3-hydroxyl-4,4-dimethyl-4-butyrolactone。

化合物 **17**: 无色油状液体, ESI-MS m/z : 199 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.07 (1H, tq, $J = 1.5, 7.4$ Hz, H-3'), 4.27 (1H, dd, $J = 4.4, 6.9$ Hz, H-4), 2.91 (1H, dd, $J = 6.9, 18.0$ Hz, H-3b), 2.54 (1H, dd, $J = 4.4, 18.0$ Hz, H-3a), 2.10 (2H, dd, $J = 7.2, 15.6$ Hz, H-2'), 1.69 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, H-6'), 1.65 (2H, m, H-1'), 1.61 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, H-5'), 1.41 (3H, s, H-1''); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.4 (C-2), 38.0 (C-3), 72.6 (C-4), 89.5 (C-5), 39.3 (C-1'), 22.4 (C-2'), 123.0 (C-3'), 132.8 (C-4'), 17.7 (C-5'), 25.6

(C-6'), 18.4 (C-1'')。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **17** 为 (4*S*,5*R*)-5-(4'-methyl-3'-pentenyl)-4-hydroxy-5-methyldihydrofuran-2-one。

化合物 **18**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 285 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.58 (1H, s, 5-OH), 8.61 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.68 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 7.42 (1H, s, H-3), 7.05 (1H, s, H-8), 7.02 (1H, s, H-6), 3.97 (3H, s, 7-OMe); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 165.4 (C-2), 104.1 (C-3), 183.1 (C-4), 162.4 (C-5), 99.1 (C-6), 166.3 (C-7), 93.6 (C-8), 158.5 (C-9), 105.9 (C-10), 122.3 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 117.2 (C-3', 5'), 162.4 (C-4'), 57.0 (7-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **18** 为芫花素。

化合物 **19**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 317 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.77 (3H, s, 3-OMe), 6.17 (1H, s, H-6), 6.40 (1H, s, H-8), 6.89 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.42 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 7.58 (1H, s, H-2'); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.1 (C-2), 138.1 (C-3), 178.3 (C-4), 161.7 (C-5), 99.0 (C-6), 164.6 (C-7), 94.1 (C-8), 156.8 (C-9), 104.6 (C-10), 121.2 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.2 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.0 (C-6'), 60.1 (3-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **19** 为槲皮素-3-甲醚。

化合物 **20**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 293 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, MeOD) δ : 6.20 (1H, s, H-6), 6.42 (1H, s, H-8), 7.47 (3H, m, H-3'~5'), 8.21 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-2', 6'); ^{13}C -NMR (125 MHz, MeOD) δ : 144.7 (C-2), 136.2 (C-3), 175.5 (C-4), 160.4 (C-5), 97.2 (C-6), 163.7 (C-7), 92.3 (C-8), 156.3 (C-9), 102.4 (C-10), 130.4 (C-1'), 127.5 (C-2', 6'), 126.5 (C-3', 5'), 128.7 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **20** 为高良姜素。

化合物 **21**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 471 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, MeOD) δ : 3.38 (1H, m, H-4''), 3.48 (1H, m, H-2''), 3.50 (1H, m, H-3''), 3.52 (1H, m, H-5''), 3.70 (1H, dd, $J = 6.0, 12.1$ Hz, H-6''), 3.93 (3H, s, 4'-OMe), 6.31 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3'), 6.83 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 7.71 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-2, 6); ^{13}C -NMR (125 MHz, MeOD) δ : 126.8 (C-1), 130.1 (C-2, 6), 115.5 (C-3, 5), 159.9 (C-4), 193.2 (C=O), 123.9 (C- α), 143.2 (C- β), 107.1 (C-1'),

162.5 (C-2'), 91.8 (C-3'), 163.6 (C-4'), 96.6 (C-5'), 166.1 (C-6'), 100.0 (C-1''), 73.3 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.0 (C-5''), 61.1 (C-6''), 55.2 (4'-OMe)。

以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **21** 为新野樱苷。

参考文献

- [1] Labuckas D O, Maestri D M, Grosso N R, *et al.* Essential oils of *Achyrocline satureioides*, *Achyrocline alata* and *Achyrocline tomentosa* [J]. *Planta Med*, 1999, 65(2): 184-186.
- [2] Morquio A, Rivera-Megret F, Dajas F. Photoprotection by topical application of *Achyrocline satureioides* ('Marcela') [J]. *Phytother Res*, 2005, 19(6): 486-490.
- [3] Carini J P, Klamt F, Bassani V L. Flavonoids from *Achyrocline satureioides*: Promising biomolecules for anticancer therapy [J]. *RSC Adv*, 2014, 4(7): 3131-3144.
- [4] Barioni E D, Santin J R, Machado I D, *et al.* *Achyrocline satureioides* (Lam.) DC hydroalcoholic extract inhibits neutrophil functions related to innate host defense [J]. *Evid Based Compl Alter Med*, 2013, 2013(4): 789-811.
- [5] Toriumi Y, Kakuda R, Kikuchi M, *et al.* New triterpenoids from *Gentiana lutea* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(1): 89-91.
- [6] Gan K H, Kuo S H, Lin C N. Steroidal constituents of *Ganoderma applanatum* and *Ganoderma neo-japonicum* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(11): 1421-1422.
- [7] 毛士龙, 桑圣民. 宝卫卫矛甾体成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(5): 14-16.
- [8] Shi J G, Shi Y P, Jia Z J. Sesquiterpenoids from *Euphorbia wangii* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(2): 343-347.
- [9] 朱华旭, 唐于平, 闵知大, 等. 夜香牛全草的生物活性化学成分研究 (II) [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(21): 2765-2767.
- [10] Demarque D P, Fitts S M F, Boaretto A G, *et al.* Optimization and technological development strategies of an antimicrobial extract from *Achyrocline alata* assisted by statistical design [J]. *PLoS One*, 2014, 10(2): e0118574.
- [11] 陈胡兰, 董小萍, 张梅, 等. 紫花地丁化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 874-877.
- [12] Eldahshan O A, Ayoub N A, Singab A N B, *et al.* Potential superoxide anion radical scavenging activity of *Doum Palm (Hyphaene thebaica L.)* [J]. *Leaves Extract Records Nat Prod*, 2008, 2(3): 83-93.
- [13] Huang Y L, Chen C C, Hsu F L, *et al.* Two tannins from *Phyllanthus tenellus* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(4): 523-524.
- [14] Xiang Y, Yang S, Zhan Z, *et al.* Terpenoids and phenols from *Taiwania flousiana* [J]. *Acta Bot Sin*, 2004, 46(8): 1002-1008.
- [15] 刘银燕, 刘丽娟, 杨晓虹. 分蘖葱头化学成分的研究 [J]. 中草药, 2000, 31(5): 333-334.
- [16] Ngo K S, Brown G D. Stilbenes, monoterpenes, diarylheptanoids, labdanes and chalcones from *Alpinia katsumadai* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(6): 1117-1123.
- [17] Casero C, Machín F, Méndez-Álvarez S, *et al.* Structure and antimicrobial activity of phloroglucinol derivatives from *Achyrocline satureioides* [J]. *J Nat Prod*, 2015, 78(1): 93-102.
- [18] Wu T, Abdulla R, Yang Y, *et al.* Flavonoids from *Gossypium hirsutum* flowers [J]. *Chem Nat Compd*, 2008, 44(3): 370-371.
- [19] Nechepurenko I V, Polovinka M P, Komarova N I, *et al.* Low-molecular-weight phenolic compounds from *Hedysarum theinum* roots [J]. *Chem Nat Compd*, 2008, 44(1): 31-34.
- [20] Ahmed A A, Hussein T A, Mahmoud A A, *et al.* Nor-ent-kaurane diterpenes and hydroxylactones from *Antennaria geyeri* and *Anaphalis margaritacea* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(18): 2539-2543.
- [21] Viturro C I, Maier M S, Stortz C A, *et al.* Antifungal diastereomeric furanones from *Mutisia friesiana*: Structural determination and conformational analysis [J]. *Tetrahedron Asymmetry*, 2001, 12(7): 991-998.
- [22] Yu Z W, Zhu H Y, Yang X S, *et al.* Study on chemical constituents from *Incarvillea arguta* and their accelerating PC-12 cell differentiation [J]. *China J Chin Mater Med*, 2005, 30(17): 1335-1338.
- [23] Lee I K, Yang M C, Lee K H, *et al.* Phenolic constituents from the flowers of *Synurus excelsus* [J]. *Korean J Pharmacog*, 2007, 38(2): 181-186.
- [24] Kim H J, Yoo M Y, Kim H K, *et al.* Vasorelaxation effect of the flavonoids from the rhizome extract of *Alpinia officinarum* on isolated rat thoracic aorta [J]. *Korean J Pharmacog*, 2006, 37(1): 56-59.
- [25] Bhatt L R, Moonsung B, Bomi K, *et al.* Chalcone glycoside from the fruits of *Sorbus commixta* Hedl [J]. *Molecules*, 2009, 14(12): 5323-5327.