

艾蒿化学成分研究

张树军, 马耀玲, 王金兰, 李 军, 赵 明, 白丽明

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 研究艾蒿 *Artemisia argyi* 的化学成分。方法 采用溶剂萃取、硅胶柱色谱、高效液相色谱等方法进行分离纯化, 通过理化性质及波谱数据分析鉴定结构。结果 从艾蒿中分离得到 34 个化合物, 分别鉴定为 5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮 (1)、半齿泽兰素 (2)、对羟基苯乙酮 (3)、覆盆子酮 (4)、姜酮 (5)、7-羟基香豆素 (6)、对羟基苯甲酸 (7)、脱氢去乙酰氧母菊素 (8)、3 α -羟基-1(10),4,11(13)-吉马三烯-12,6 α -内酯 (9)、棕矢车菊素 (10)、7-羟基松油醇 (11)、顺-2,8-二羟基-对薄荷-1(7)-烯 (12)、反-2,8-二羟基-对薄荷-1(7)-烯 (13)、艾黄素 (14)、东莨菪内酯 (15)、艾蒿内酯 C (16)、去乙酰母菊酮素 (17)、1-表-4,5-二氢灰蒿素 C (18)、11,13-脱氢去乙酰母菊酮素 (19)、1,9-壬二酸 (20)、3-methoxy-tanaparholide (21)、红花菜豆酸 (22)、断愈创木酸 (23)、5,3',4'-三羟基-6,7-二甲氧基黄酮 (24)、1,7-庚二酸 (25)、10-*epi*-ajafinin (26)、3-*epi*-*iso*-*seco*-tanaparholide (27)、austroyunnane C (28)、刘寄奴内酯 (29)、川芎内酯 A (30)、*seco*-tanaparholide B (31)、3-dehydroxy-*iso*-*seco*-tanaparholide (32)、3 α -hydroxyreynosin (33)、二氢红花菜豆酸 (34)。结论 化合物 4、22、25、30、33、34 为首次从蒿属植物中分离得到, 化合物 5、7、8、11~13、21、23、24、26~28 为首次从艾蒿中分离得到。

关键词: 艾蒿; 倍半萜; 覆盆子酮; 姜酮; 脱氢去乙酰氧母菊素; 红花菜豆酸; 断愈创木酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)08-1906-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.08.020

Chemical constituents of *Artemisia argyi*

ZHANG Shu-jun, MA Yao-ling, WANG Jin-lan, LI Jun, ZHAO Ming, BAI Li-ming

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

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Artemisia argyi*. **Methods** The chemical constituents were isolated by silica gel column chromatography and HPLC, and its structure were identified by their spectral data and physicochemical properties analysis. **Results** Thirty-four compounds were isolated from *A. argyi* with the structures identified as 5-hydroxy-6,7,3',4'-tetramethoxyflavone (1), eupatorin (2), *p*-hydroxy-acetophenone (3), raspberry ketone (4), zingiberone (5), 7-hydroxycoumarin (6), *p*-hydroxybenzoic acid (7), desacetoxymatricarin (8), 3 α -hydroxy-1(10),4,11(13)-triene-12,6 α -olide (9), jaceosidin (10), 7-hydroxyterpineol (11), *cis*-2,8-dihydroxy-*p*-mentha-1(7)-en (12), *trans*-2,8-dihydroxy-*p*-mentha-1(7)-en (13), artemisetin (14), scopoletin (15), arteminolide C (16), desacetylmaticarin (17), artecain (18), 11,13-dehydrodesacetylmaticarin (19), 1,9-azelaic acid (20), 3-methoxy-tanaparholide (21), phaseic acid (22), *seco*-guaiaietic acid (23), 5,3',4'-trihydroxy-6,7-dimethoxy-flavone (24), 1,7-pimelic acid (25), 10-*epi*-ajafinin (26), 3-*epi*-*iso*-*seco*-tanaparholide (27), austroyunnane C (28), artanomaloide (29), ligustolide A (30), *seco*-tanaparholide B (31), 3-dehydroxy-*iso*-*seco*-tanaparholide (32), 3 α -hydroxyreynosin (33), dihydrophaseic acid (34). **Conclusion** Compounds 4, 22, 25, 30, 33, 34 are separated from the *Artemisia* for the first time. Compounds 5, 7, 8, 11—13, 21, 23, 24, 26—28 are isolated from *A. argyi* for the first time.

Key words: *Artemisia argyi* Lévl. et Vant.; sesquiterpenoids; raspberry ketone; zingiberone; desacetoxymatricarin; phaseic acid; *seco*-guaiaietic acid

艾蒿 *Artemisia argyi* Lévl. et Vant. 又名艾草、苦艾、蕪艾、灸草等, 为菊科蒿属多年生草本或半灌木状植物, 主要分布于朝鲜半岛、日本、蒙古、

俄罗斯以及我国的东北、西北、华北、华东等地, 为我国传统中药, 具有温经止血、散寒止痛、调经安胎、除湿止痒、通经活络等功效, 用于小腹冷痛、

收稿日期: 2018-11-14

基金项目: 黑龙江省教育厅基本业务专项理工重点项目 (135209101)

作者简介: 张树军, 男, 教授。E-mail: shjzhang2005@126.com

经寒不调、宫冷不孕、吐血、衄血、崩漏经多、妊娠下血、皮肤瘙痒等病症。由于端午节前后的艾草清嫩味鲜,具有开胃健脾、增进食欲等功效^[1],我国民间端午节有挂艾草、饮艾酒及食用艾饼等习俗。兼具药食两用功能的艾蒿在医药、保健、饲用、农业等方面都具有广泛的应用价值。为进一步开发艾蒿资源的应用途径,本实验对艾蒿地上部分化学成分进行研究,从艾蒿甲醇提取液醋酸乙酯萃取物中分离鉴定了 34 个化合物,分别为 5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮(5-hydroxy-6,7,3',4'-tetramethoxyflavone, **1**)、半齿泽兰素(upatorin, **2**)、对羟基苯乙酮(*p*-hydroxy-acetophenone, **3**)、覆盆子酮(raspberry ketone, **4**)、姜酮(zingiberone, **5**)、7-羟基香豆素(7-hydroxycoumarin, **6**)、对羟基苯甲酸(*p*-hydroxybenzoic acid, **7**)、脱氢去乙酰氧母菊素(desacetoxymatricarin, **8**)、3 α -羟基-1(10),4,11(13)-吉马三烯-12,6 α -内酯[3 α -hydroxy-1(10),4,11(13)-triene-12,6 α -olide, **9**]、棕矢车菊素(jaceosidin, **10**)、7-羟基松油醇(7-hydroxyterpineol, **11**)、顺-2,8-二羟基-对薄荷-1(7)-烯(*cis*-2,8-dihydroxy-*p*-mentha-1(7)-en, **12**)、反-2,8-二羟基-对薄荷-1(7)-烯[*trans*-2,8-dihydroxy-*p*-mentha-1(7)-en, **13**]、艾黄素(artemisetin, **14**)、东莨菪内酯(scopoletin, **15**)、艾蒿内酯 C(arteminolide C, **16**)、去乙酰母菊酮素(desacetylmaticarin, **17**)、1-表-4,5-二氢灰蒿素 C(artecalin, **18**)、11,13-脱氢去乙酰母菊酮素(11,13-dehydrodesacetylmaticarin, **19**)、1,9-壬二酸(1,9-azelaic acid, **20**)、3-methoxy-tanaparholide(3-methoxy-tanaparholide, **21**)、红花菜豆酸(phaseic acid, **22**)、断愈创木酸(*seco*-guaiaietic acid, **23**)、5,3',4'-三羟基-6,7-二甲氧基黄酮(5,3',4'-trihydroxy-6,7-dimethoxy-flavone, **24**)、1,7-庚二酸(1,7-pimelic acid, **25**)、10-*epi*-ajafinin(**26**)、3-*epi*-*iso*-*seco*-tanaparholide(**27**)、austroyunnane C(**28**)、刘寄奴内酯(artanomaloide, **29**)、川芎内酯 A(ligustolide A, **30**)、*seco*-tanaparholide B(**31**)、3-dehydroxy-*iso*-*seco*-tanaparholide(**32**)、3 α -hydroxyreynosin(**33**)、二氢红花菜豆酸(dihydrophaseic acid, **34**)。其中,化合物 **4**、**22**、**25**、**30**、**33**、**34** 为首次从蒿属植物中分离得到,化合物 **5**、**7**、**8**、**11**~**13**、**21**、**23**、**24**、**26**~**28** 为首次从艾蒿中分离得到。

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 AV-400 型和 Bruker AV-600 核磁共振波谱仪(TMS 为内标,瑞士 Bruker 公司); AUTOPOL V 型旋光仪(美国鲁道夫公司); 半制备高效液相色谱仪(日本日立公司,配 HITACHI L-7100 输液泵, HITACHI L-3350 示差折光检测器); Inertsil PREP-ODS Φ 250 mm \times 10 mm 不锈钢色谱柱(GL SCIRNCES Inc.); Waters 制备液相色谱仪(美国 Waters 公司); 柱色谱用硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品; 薄层色谱硅胶板为烟台化工厂产品; 有机溶剂为国药集团上海试剂厂产品,其他试剂为分析纯。

艾蒿于 2015 年 6 月 19 日采自黑龙江省齐齐哈尔市富拉尔基区,剪粹后室内阴干,经齐齐哈尔大学裴世春教授鉴定为 *Artemisia argyi* Lévl. et Vant., 标本(AH-20150619)收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥的艾蒿 5.5 kg 切碎,每次用甲醇 35.0 L 室温浸泡 3 d 后滤过,重复 3 次,合并浸出液,减压浓缩至 0.8 L 左右,加去离子水 0.8 L 混旋,依次用正己烷(1.2 L)、醋酸乙酯(1.2 L)和正丁醇(1.2 L)萃取 3 次,分别合并相同溶剂萃取液减压浓缩至恒定质量,得正己烷萃取物 141.0 g、醋酸乙酯萃取物 109.5 g、正丁醇萃取物 110.0 g。

取艾蒿醋酸乙酯萃取物 33.8 g,用 1.0 kg 硅胶进行柱色谱分离,依次用正己烷-醋酸乙酯 4:6(6.3 L)、醋酸乙酯(4.5 L)、醋酸乙酯-甲醇 8:2(5.0 L)、甲醇(7.7 L)洗脱,经 TLC 检测合并相近流分,减压浓缩至恒定质量,得 4 个组分(F1~4)。

F2(6.4 g)用 460.0 g 硅胶进行柱色谱分离,依次用正己烷-醋酸乙酯 5:5(5.5 L)、醋酸乙酯(2.5 L)、醋酸乙酯-甲醇 4:1(5.0 L)洗脱,合并相同流分得 5 个组分(F2-1~2-5)。F2-3(4.2 g)用醋酸乙酯重结晶得到化合物 **2**(833.9 mg)。母液浓缩后与 F2-2 合并(3.3 g),用硅胶柱色谱分离,得到 5 个部分(F2-2-1~2-2-5),F2-2-2(65.6 mg)用反相半制备 HPLC(流动相为甲醇-水 3:7,体积流量 4 mL/min)分离得化合物 **3**(37.7 mg, $t_R=25.8$ min)、**4**(4.9 mg, $t_R=36.1$ min)、**5**(5.0 mg, $t_R=39.9$ min); F2-2-3(79.7 mg)用反相半制备 HPLC(流动相为甲醇-水 6:4,体积流量 4 mL/min)分离得化合物 **6**(9.4 mg, $t_R=5.8$ min); F2-2-4(128.5 mg)用反相半制备 HPLC(流动相为甲醇-水 5:5,体积流量

4 mL/min) 分离得化合物 **7** (11.9 mg, $t_R=5.7$ min)、**8** (4.4 mg, $t_R=25.1$ min)。F2-2-4 (1.0 g) 用硅胶进行柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 6:4 (0.9 L)、醋酸乙酯 (0.4 L) 洗脱, 合并相同的组分得到 7 个组分 (F2-2-4-1~2-2-4-7)。F2-2-4-4 (400.3 mg) 用硅胶进行柱色谱分离, 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 4 个组分 (F2-2-4-4-1~F2-2-4-4-4)。F2-2-4-4-1 (180.0 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 3:7, 体积流量 4 mL/min) 分离得化合物 **9** (70.5 mg, $t_R=16.7$ min)。F2-2-4-7 (128.8 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 9:1, 体积流量 4 mL/min) 分离得化合物 **10** (12.5 mg, $t_R=4.8$ min)、**14** (13.9 mg, $t_R=5.8$ min)。F2-2-5 (128.8 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 7:3, 体积流量 4 mL/min) 分离得化合物 **11** (5.4 mg, $t_R=7.9$ min)、**12** (6.2 mg, $t_R=9.5$ min)、**13** (1.8 mg, $t_R=11.3$ min)。F2-4 (1.0 g) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 3:7, 体积流量 4 mL/min) 分离得 16 个组分 (F2-4-1~F2-4-16)。F2-4-6 (40.5 mg) 用甲醇重结晶得化合物 **15** (1.2 mg); F2-4-12 (54.8 mg) 用甲醇重结晶得化合物 **1** (25.1 mg)。F2-4-14 (55.0 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 7:3, 体积流量 4 mL/min) 分离, 得 3 个组分 (F2-4-14-1~F2-4-14-3)。F2-4-14-2 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 7:3, 体积流量 4 mL/min) 分离得化合物 **16** (16.5 mg, $t_R=9.6$ min)。F2-4-7 (96.9 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水=3:7, 体积流量 4 mL/min) 分离得化合物 **17** (2.0 mg, $t_R=76.4$ min)、**18** (6.2 mg, $t_R=58.9$ min)、**19** (2.3 mg, $t_R=95.0$ min)。F2-5 (200.1 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 4:6, 体积流量 4 mL/min) 分离得化合物 **20** (3.2 mg, $t_R=23.7$ min) 和其他 3 个组分 (F2-5-1~F2-5-3)。F2-5-1 (73.9 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 4:6, 体积流量 4 mL/min) 分离得化合物 **21** (14.2 mg, $t_R=10.5$ min) 和其他 3 个组分 (F2-5-1-1~F2-5-1-3)。F2-5-1-2 (16.1 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 25:75, 体积流量 4 mL/min) 分离得化合物 **22** (4.4 mg, $t_R=40.6$ min)、**23** (4.5 mg, $t_R=42.6$ min)。

F3 (5.6 g) 用 330.0 g 硅胶进行柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 5:5 (3.2 L)、醋酸乙酯 (3.1 L)、醋酸乙酯-甲醇 5:5 (1.5 L) 洗脱, 合并相同

流分得 7 个组分 (F3-1~3-7)。F3-4 (1.3 g) 用醋酸乙酯重结晶得到化合物 **24** (16.8 mg)。F3-3 (142.2 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 5:5, 体积流量 4 mL/min) 分离得化合物 **25** (2.1 mg, $t_R=6.4$ min)。F3-5 (2.3 g) 用 300.0 g 硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 2:8 (3.4 L), 醋酸乙酯-甲醇 8:2 (1.0 L)、5:5 (1.0 L) 洗脱, 合并相同组分得 4 个组分 (F3-5-1~F3-5-4)。F3-5-2 (1.6 g) 用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 3:7 (3.0 L), 醋酸乙酯 (1.0 L), 醋酸乙酯-甲醇 5:5 (1.0 L) 洗脱, 合并相同组分得 4 个部分 (F3-5-2-1~F3-5-2-4)。F3-5-2-3 (457.4 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 8:2, 体积流量 4 mL/min) 分离得化合物 **26** (15.5 mg, $t_R=12.1$ min)、**27** (26.0 mg, $t_R=15.2$ min)、**28** (14.9 mg, $t_R=21.8$ min)。F3-5-2-4 (574.1 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 9:1, 体积流量 4 mL/min) 分离得 3 个组分 (F3-5-2-4-1~F3-5-2-4-3)。F3-5-2-4-1 (300.7 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 5:5, 体积流量 4 mL/min) 分离得化合物 **29** (10.4 mg, $t_R=21.2$ min) 和其他 3 个组分 (F3-5-2-4-1-1~F3-5-2-4-1-3)。F3-5-2-4-1-1 (103.7 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 3:7, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **30** (5.1 mg, $t_R=18.2$ min)、**31** (1.9 mg, $t_R=15.9$ min)、**32** (4.3 mg, $t_R=27.5$ min)。F3-6 (509.9 mg) 用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 2:8 (1.1 L)、醋酸乙酯 (0.6 L) 洗脱, 合并相同组分得 4 个部分 (F3-6-1~F3-6-4)。F3-6-2 (313.6 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 4:6, 体积流量 4 mL/min) 分离得化合物 **33** (5.0 mg, $t_R=11.0$ min)。F3-6-3 (49.4 mg) 用反相半制备 HPLC (流动相为甲醇-水 5:5, 体积流量 4 mL/min) 分离得化合物 **34** (4.8 mg, $t_R=5.4$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色针晶 (甲醇), mp 187~190 °C; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 12.76 (1H, s, 5-OH), 7.53 (1H, dd, $J=8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 7.35 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 7.00 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.56 (1H, s, H-8), 6.53 (1H, s, H-3), 4.00 (3H, s, 6-OCH₃), 3.99 (3H, s, 7-OCH₃), 3.98 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.94 (3H, s, 4'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 182.6 (C-4), 164.0 (C-2), 158.8 (C-7), 153.3 (C-5), 153.1 (C-9), 152.3 (C-4'), 149.4 (C-3'), 132.7 (C-6), 123.8

(C-1'), 120.1 (C-6'), 111.2 (C-2'), 108.8 (C-5'), 106.2 (C-10), 104.5 (C-3), 90.6 (C-8), 60.9 (6-OCH₃), 56.3 (3', 7-OCH₃), 56.0 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **1** 为 5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮。

化合物 **2**: 黄色粉末 (甲醇), mp 240~254 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 13.02 (1H, s, 5-OH), 7.52 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 7.35 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.97 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.61 (1H, s, H-8), 6.57 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, s, 3'-OH), 4.03 (3H, s, 6-OCH₃), 3.98 (3H, s, 7-OCH₃), 3.97 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 182.8 (C-4), 164.2 (C-2), 155.1 (C-7), 153.2 (C-5), 152.4 (C-9), 152.0 (C-4'), 149.5 (C-3'), 130.4 (C-6), 123.9 (C-1'), 120.0 (C-6'), 111.3 (C-2', 5'), 108.7 (C-10), 104.2 (C-3), 93.4 (C-8), 60.8 (6-OCH₃), 56.0 (4', 7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **2** 为半齿泽兰素。

化合物 **3**: 白色粒状晶 (甲醇), mp 106~108 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.93 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.93 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3, 5), 6.79 (1H, s, 4-OH), 2.59 (3H, s, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 199.1 (C-7), 161.8 (C-4), 131.3 (C-2, 6), 129.3 (C-1), 115.6 (C-3, 5), 26.3 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为对羟基苯乙酮。

化合物 **4**: 白色无定形粉末 (甲醇), mp 89~91 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.05 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.75 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 5.02 (1H, s, 4'-OH), 2.84 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-4), 2.74 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-3), 2.14 (3H, s, H-1); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 208.8 (C-2), 154.0 (C-4'), 133.0 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 115.3 (C-3', 5'), 45.6 (C-3), 30.3 (C-4), 28.8 (C-1)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为覆盆子酮。

化合物 **5**: 浅黄色油状物。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 6.83 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5'), 6.71 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2'), 6.67 (1H, dd, *J* = 1.8, 7.8 Hz, H-6'), 5.50 (1H, s, 4'-OH), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.84 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-3), 2.74 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-4), 2.15 (3H, s, H-1); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 208.3 (C-2), 146.5 (C-3'), 143.8 (C-4'), 132.8 (C-1'), 120.7 (C-6'), 114.2 (C-5'), 111.1 (C-2'), 55.8 (3'-OCH₃), 45.5 (C-3), 30.3 (C-4), 29.4 (C-1)。以上数据与文献报道一

致^[3], 故鉴定化合物 **5** 为姜酮。

化合物 **6**: 白色针晶 (甲醇), mp 242~246 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 10.58 (1H, bs, 7-OH), 7.92 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-4), 7.52 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.77 (1H, dd, *J* = 2.4, 8.4 Hz, H-6), 6.70 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 161.7 (C-2), 160.8 (C-7), 156.1 (C-9), 145.1 (C-4), 130.3 (C-5), 113.5 (C-3), 111.8 (C-6, 10), 102.5 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **6** 为 7-羟基香豆素。

化合物 **7**: 白色粉末 (甲醇), mp 217~218 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.40 (1H, brs, -COOH), 10.21 (1H, brs, 4-OH), 7.77 (2H, d, *J* = 7.2 Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, *J* = 7.2 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 167.6 (C-8), 162.1 (C-4), 132.0 (C-2, 6), 121.0 (C-1), 115.6 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **7** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **8**: 无色针状结晶 (甲醇), mp 204~205 °C; $[\alpha]_D^{25} +10.0^\circ$ (*c* 0.03, MeOH); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 6.17 (1H, d, *J* = 3.3 Hz, H-13a), 6.16 (1H, brs, H-3), 5.44 (1H, d, *J* = 3.3 Hz, H-13b), 3.62 (1H, brt, *J* = 10.2 Hz, H-6), 3.51 (1H, brd, *J* = 10.2 Hz, H-5), 2.88 (1H, m, H-7), 2.49 (1H, m, H-9a), 2.45 (3H, s, H-14), 2.39 (1H, m, H-9b), 2.32 (3H, s, H-15), 2.22 (1H, m, H-8a), 1.44 (1H, m, H-8b); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 195.7 (C-2), 169.4 (C-12), 169.1 (C-4), 151.8 (C-10), 138.7 (C-11), 135.6 (C-3), 132.1 (C-1), 118.8 (C-13), 84.5 (C-6), 53.2 (C-5), 52.8 (C-7), 37.2 (C-9), 24.3 (C-8), 21.7 (C-14), 19.8 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **8** 为脱氢去乙酰氧母菊素。

化合物 **9**: 白色片状结晶 (醋酸乙酯), mp 122~124 °C; $[\alpha]_D^{25} +137.6^\circ$ (*c* 0.085, MeOH); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 6.27 (1H, d, *J* = 3.6 Hz, H-13a), 5.53 (1H, d, *J* = 3.6 Hz, H-13b), 4.88 (1H, brd, *J* = 10.8 Hz, H-1), 4.78 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-5), 4.62 (1H, t, *J* = 10.2 Hz, H-6), 4.27 (1H, m, H-3), 2.53 (1H, m, H-7), 2.44 (2H, m, H-2), 2.28 (1H, m, H-9a), 2.08 (1H, m, H-9b), 1.73 (3H, s, H-14), 1.68 (2H, m, H-8), 1.47 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 170.2 (C-12), 142.8 (C-4), 139.6 (C-11), 137.7 (C-10), 125.0 (C-1), 124.5 (C-5), 120.3 (C-13), 81.2 (C-6),

78.3 (C-3), 50.1 (C-7), 41.1 (C-9), 35.3 (C-2), 28.1 (C-8), 16.4 (C-14), 12.1 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **9** 为 3 α -羟基-1(10),4,11(13)-吉马三烯-12,6 α -内酯。

化合物 **10**: 黄色粉末(甲醇), mp 282~295 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.07 (1H, s, 5-OH), 7.56 (1H, brs, H-2'), 7.55 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6'), 6.94 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.90 (1H, s, H-3), 6.61 (1H, s, H-8), 3.89 (3H, s, 6-OCH₃), 3.76 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 182.6 (C-4), 164.2 (C-2), 158.0 (C-9), 153.2 (C-5), 152.9 (C-7), 151.2 (C-3'), 148.5 (C-4'), 131.8 (C-6), 122.1 (C-1'), 120.8 (C-6'), 116.2 (C-5'), 110.6 (C-2'), 106.3 (C-10), 103.1 (C-3), 94.7 (C-8), 60.3 (3'-OCH₃), 56.3 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **10** 为棕矢车菊素。

化合物 **11**: 无色脂状物。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.69 (1H, m, H-2), 4.02 (1H, d, *J* = 12.6 Hz, H-2), 2.15 (2H, m, H-3, 6), 2.07 (1H, m, H-6), 1.96 (1H, m, H-3), 1.86 (1H, m, H-6), 1.55 (1H, m, H-4), 1.21 (3H, s, H-9), 1.19 (3H, s, H-10); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 137.5 (C-1), 122.5 (C-2), 72.7 (C-8), 67.2 (C-7), 45.1 (C-4), 27.4 (C-5), 26.6 (C-9), 26.5 (C-10), 26.4 (C-6), 23.6 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **11** 为 7-羟基松油醇。

化合物 **12**: 无色脂状物。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.94 (1H, brs, H-7a), 4.79 (1H, brs, H-7b), 4.09 (1H, brd, *J* = 8.4 Hz, H-2), 2.47 (1H, brd, *J* = 13.3 Hz, H-6 β), 2.25 (1H, brd, *J* = 9.0 Hz, H-3 α), 2.02 (1H, brt, *J* = 13.3 Hz, H-6 α), 1.89 (1H, brd, *J* = 9.0 Hz, H-5 β), 1.62 (1H, m, H-4), 1.20 (6H, s, H-9, 10), 1.08 (2H, m, H-3 β , 5 α); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 151.3 (C-1), 103.7 (C-7), 72.4 (C-8), 72.3 (C-2), 47.8 (C-4), 38.4 (C-3), 33.5 (C-5), 28.5 (C-6), 27.1 (C-9), 27.1 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **12** 为顺-2,8-二羟基-对薄荷-1(7)-烯。

化合物 **13**: 无色脂状物。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.85 (1H, brs, H-7a), 4.76 (1H, t, *J* = 1.8 Hz, H-7b), 4.39 (1H, t, *J* = 2.0 Hz, H-2), 2.45 (1H, brt, *J* = 13.3 Hz, H-6 β), 2.24 (1H, brd, *J* = 9.0 Hz, H-3 α), 2.09 (1H, dq, *J* = 13.3, 2.9 Hz, H-5 β), 1.94 (2H, m, H-6 α , H-4), 1.36 (1H, m, H-5 α), 1.19 (3H, s, H-9), 1.18 (3H, s, H-10), 1.13 (1H, dq, *J* = 13.3, 4.0 Hz,

H-3 β); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 149.8 (C-1), 110.0 (C-7), 72.5 (C-8), 72.4 (C-2), 41.8 (C-4), 35.0 (C-3), 29.8 (C-5), 28.5 (C-6), 27.2 (C-9), 27.0 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **13** 为反-2,8-二羟基-对薄荷-1(7)-烯。

化合物 **14**: 黄色粉末(甲醇), mp 169~173 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 7.74 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 7.69 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 7.00 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.52 (1H, s, H-8), 3.98 (6H, s, 3', 4'-OCH₃), 3.97 (3H, s, 3-OCH₃), 3.93 (3H, s, 6-OCH₃), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 178.9 (C-4), 158.8 (C-7), 155.9 (C-6), 152.8 (C-5), 152.4 (C-4'), 151.4 (C-9), 148.8 (C-3'), 138.8 (C-2), 132.2 (C-3), 123.1 (C-2'), 122.3 (C-6'), 110.8 (C-1'), 111.2 (C-5'), 106.5 (C-10), 90.3 (C-8), 60.8 (7-OCH₃, 3'-OCH₃), 60.3 (6-OCH₃), 56.3 (3-OCH₃), 56.2 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **14** 为艾黄素。

化合物 **15**: 黄色针状结晶(甲醇), mp 204~205 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.57 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, H-4), 6.91 (1H, s, H-5), 6.84 (1H, s, H-8), 6.25 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, H-3), 6.09 (1H, s, -OH), 3.95 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 161.4 (C-2), 152.0 (C-6), 149.6 (C-7), 143.9 (C-9), 143.3 (C-4), 113.4 (C-8), 111.4 (C-10), 107.4 (C-5), 103.1 (C-3), 56.4 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **15** 为东莨菪内酯。

化合物 **16**: 白色粉末(甲醇), mp 212~214 °C; $[\alpha]_D^{25} +27.4^\circ$ (*c* 0.0475, MeOH); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.22 (1H, brs, H-3), 6.18 (1H, dt, *J* = 7.2 Hz, H-3''), 6.06 (1H, d, *J* = 3.6 Hz, H-13'a), 5.84 (1H, d, *J* = 5.4 Hz, H-3'), 5.67 (1H, d, *J* = 5.4 Hz, H-2'), 5.34 (1H, d, *J* = 3.6 Hz, H-13'b), 4.90 (1H, t, *J* = 10.8 Hz, H-8), 4.07 (1H, t, *J* = 10.8 Hz, H-6), 3.99 (1H, t, *J* = 9.6 Hz, H-6'), 3.32 (1H, d, *J* = 9.9 Hz, H-5), 3.31 (1H, m, H-7'), 3.09 (1H, d, *J* = 9.9 Hz, H-5'), 2.81 (1H, t, *J* = 10.8 Hz, H-7), 2.60 (1H, d, *J* = 11.7 Hz, H-13a), 2.55 (1H, t, *J* = 10.8 Hz, H-9a), 2.44 (3H, s, H-15), 2.37 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-9b), 2.35 (3H, s, H-14), 2.24 (1H, m, H-8'a), 2.05 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-4''), 1.87 (1H, d, *J* = 11.7 Hz, H-13b), 1.86 (3H, brs, H-5''), 1.83 (1H, m, H-9'a), 1.75 (1H, m, H-9'b), 1.51

(3H, s, H-14'), 1.23 (3H, s, H-15'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 194.8 (C-2), 178.4 (C-12), 170.4 (C-12'), 170.0 (C-4), 165.7 (C-1''), 143.9 (C-10), 140.6 (C-11'), 140.1 (C-3''), 137.7 (C-2'), 136.2 (C-3), 136.1 (C-3'), 134.3 (C-1), 127.4 (C-2''), 118.7 (C-13'), 80.2 (C-6), 79.2 (C-6'), 67.9 (C-8), 72.5 (C-10'), 66.7 (C-5'), 63.1 (C-1'), 61.2 (C-11), 59.7 (C-7), 58.0 (C-4'), 52.1 (C-5), 44.8 (C-9), 43.1 (C-7'), 40.5 (C-13), 34.8 (C-9'), 29.6 (C-15'), 23.7 (C-8'), 20.5 (C-5''), 20.3 (C-14, C-15), 17.0 (C-14'), 16.0 (C-4''). 以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **16** 为艾蒿内酯 C。

化合物 **17**: 无色针晶(甲醇), mp 123~125 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +7.5^\circ$ (*c* 0.04, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.17 (1H, s, H-3), 3.75 (1H, t, $J = 10.7$ Hz, H-8), 3.65 (1H, t, $J = 10.0$ Hz, H-6), 3.38 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-5), 2.80 (1H, dd, $J = 2.0, 13.7$ Hz, H-9a), 2.55 (1H, dq, $J = 6.9, 11.9$ Hz, H-11), 2.43 (3H, s, H-14), 2.36 (1H, dd, $J = 2.0, 13.7$ Hz, H-9b), 2.30 (3H, s, H-15), 2.13 (1H, dd, $J = 10.0, 11.6$ Hz, H-7), 1.46 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 195.6 (C-2), 177.4 (C-12), 170.0 (C-4), 145.3 (C-10), 135.6 (C-3), 133.0 (C-1), 81.0 (C-6), 69.7 (C-8), 61.5 (C-7), 51.6 (C-5), 49.1 (C-9), 41.3 (C-11), 21.6 (C-13), 19.8 (C-15), 15.4 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **17** 为去乙酰母菊酮素。

化合物 **18**: 无色蜡状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +89.2^\circ$ (*c* 0.065, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.14 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-12a), 5.44 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-12b), 3.98 (1H, t, $J = 10.8$ Hz, H-6), 3.69 (1H, dd, $J = 5.4, 11.4$ Hz, H-1), 2.73 (1H, dd, $J = 5.4, 15.0$ Hz, H-2a), 2.55 (1H, dd, $J = 11.4, 15.0$ Hz, H-2b), 2.53 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-7), 2.52 (1H, m, H-4), 2.43 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-9), 2.19 (1H, brd, $J = 13.2$ Hz, H-9a), 2.13 (1H, dd, $J = 13.2, 3.0$ Hz, H-8a), 1.66 (1H, dddd, $J = 3.3, 13.2, 13.2, 13.2$ Hz, H-8b), 1.36 (1H, dd, $J = 3.3, 13.2$ Hz, H-9b), 1.28 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-15), 1.13 (3H, s, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 208.1 (C-3), 170.2 (C-12), 138.4 (C-11), 117.7 (C-13), 82.7 (C-6), 76.3 (C-1), 50.6 (C-7), 50.5 (C-5), 46.1 (C-2), 44.4 (C-4), 42.1 (C-10), 36.2 (C-9), 21.3 (C-8), 13.8 (C-15), 11.9 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[14],

故鉴定化合物 **18** 为 1-表-4,5-二氢灰蒿素 C。

化合物 **19**: 无色蜡状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +74.8^\circ$ (*c* 0.0575, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.25 (2H, dd, $J = 3.0, 12.0$ Hz, H-13), 6.19 (1H, s, H-3), 3.94 (1H, t, $J = 2.3$ Hz, H-8), 3.66 (1H, t, $J = 10.8$ Hz, H-6), 3.48 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5), 3.01 (1H, m, H-7), 2.80 (1H, dd, $J = 10.8, 13.6$ Hz, H-9a), 2.44 (3H, s, H-15), 2.40 (1H, dd, $J = 2.3, 13.6$ Hz, H-9b), 2.34 (3H, s, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 195.2 (C-2), 169.7 (C-12), 168.8 (C-4), 144.8 (C-10), 136.6 (C-11), 135.7 (C-3), 133.3 (C-1), 123.2 (C-13), 81.3 (C-6), 68.3 (C-8), 57.8 (C-7), 51.8 (C-5), 49.2 (C-9), 21.7 (C-15), 19.9 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **19** 为 11,13-脱氢去乙酰母菊酮素。

化合物 **20**: 白色针晶(氯仿), mp 105~106 °C; 溴甲酚绿反应阳性, 提示为羧酸类; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 11.21 (2H, s, -COOH), 2.36 (4H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2, 8), 1.64 (4H, m, H-3, 7), 1.36 (6H, m, H-4~6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 179.8 (C-1, 9), 34.0 (C-2, 8), 28.7 (C-5), 28.6 (C-4, 6), 24.6 (C-3, 7)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **20** 为 1,9-壬二酸。

化合物 **21**: 无色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -43.6^\circ$ (*c* 0.082 5, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.35 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-13a), 5.66 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-13b), 4.98 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-6), 4.30 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-3), 3.41 (3H, s, 3-OCH₃), 3.07 (1H, m, H-7), 2.69 (1H, dd, $J = 18.2, 5.9$ Hz, H-2a), 2.59 (1H, dt, $J = 18.2, 7.5$ Hz, H-9a), 2.32 (1H, dd, $J = 18.2, 2.2$ Hz, H-2b), 2.15 (3H, s, H-14), 2.13 (3H, s, H-15), 1.96 (1H, m, H-8a), 1.87 (1H, m, H-8b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 207.3 (C-10), 202.7 (C-1), 171.2 (C-5), 170.0 (C-12), 138.8 (C-4), 138.1 (C-11), 123.1 (C-13), 80.1 (C-3), 76.0 (C-6), 57.6 (3-OCH₃), 43.3 (C-7), 40.6 (C-2), 39.4 (C-9), 30.0 (C-14), 27.5 (C-8), 14.4 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **21** 为 3-methoxy-tanaparholide。

化合物 **22**: 黄色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -28.0^\circ$ (*c* 0.027 5, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.99 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-5), 6.44 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-4), 5.69 (1H, s, H-2), 3.92 (1H, dd, $J = 7.5, 2.7$ Hz, H-8'b), 3.52 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-8'a), 2.79 (1H, d, $J = 17.5$ Hz, H-3'a), 2.68 (1H, dd, $J = 2.1, 17.6$ Hz,

H-5'a), 2.33 (1H, dd, $J = 2.2, 17.8$ Hz, H-3'b), 2.26 (1H, d, $J = 2.3, 17.8$ Hz, H-5'b), 2.02 (3H, s, H-6), 1.08 (3H, s, H-7'), 0.88 (3H, s, H-9'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 208.8 (C-4'), 167.4 (C-1), 150.0 (C-3), 134.2 (C-5), 131.1 (C-4), 118.9 (C-2), 86.5 (C-2'), 81.8 (C-1'), 77.1 (C-8'), 53.5 (C-3'), 52.4 (C-5'), 48.7 (C-6'), 21.3 (C-6), 19.6 (C-7'), 15.8 (C-9')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **22** 为红花菜豆酸。

化合物 **23**: 无色蜡状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -33.1^\circ$ (c 0.072 5, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.34 (1H, s, H-13b), 5.66 (1H, s, H-13a), 2.91 (1H, m, H-7), 2.83 (2H, s, H-2), 2.73 (1H, dd, $J = 12.6, 8.8$ Hz, H-6b), 2.67 (1H, dd, $J = 12.6, 6.0$ Hz, H-6a), 2.15 (3H, s, H-14), 2.43 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-9), 2.13 (3H, s, H-14), 1.98 (1H, s, H-15), 1.88 (2H, m, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 208.1 (C-10), 200.4 (C-1), 200.3 (C-3), 170.8 (C-12), 157.8 (C-5), 157.3 (C-4), 141.3 (C-11), 128.7 (C-13), 41.2 (C-9), 40.8 (C-2), 39.5 (C-7), 30.1 (C-14), 29.8 (C-6), 27.6 (C-8), 9.5 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **23** 为断愈创木酸。

化合物 **24**: 黄色粉末(甲醇), mp 320~325 $^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 9.98 (1H, s, 4'-OH), 9.37 (1H, s, 3'-OH), 7.47 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 7.46 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.94 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.89 (1H, s, H-8), 6.74 (1H, s, H-3), 3.89 (3H, s, 6-OCH₃), 3.76 (3H, s, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.6 (C-4), 164.7 (C-2), 159.1 (C-7), 153.1 (C-9), 152.6 (C-5), 150.3 (C-4'), 146.3 (C-3'), 132.3 (C-6), 122.0 (C-1'), 119.5 (C-5'), 116.4 (C-2'), 105.5 (C-10), 103.2 (C-3), 91.9 (C-8), 60.5 (7-OCH₃), 56.9 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **24** 为 5,3',4'-三羟基-6,7-二甲氧基黄酮。

化合物 **25**: 白色针晶(甲醇), mp 105~106 $^\circ\text{C}$; 溴甲酚绿反应阳性, 提示为羧酸类; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.00 (2H, s, -COOH), 2.18 (4H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2, 6), 1.48 (4H, m, H-3, 5), 1.34 (2H, m, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.0 (C-1, 7), 34.1 (C-2, 6), 28.6 (C-3, 5), 24.7 (C-4)。与庚二酸对照品混合熔点不降低, $^1\text{H-NMR}$ 与庚二酸对照品一致, 故鉴定化合物 **25** 为 1,7-庚二酸。

化合物 **26**: 无色蜡状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +53.3^\circ$ (c 0.067 5, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.24 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-13a), 5.54 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-13b), 4.49 (1H, t, $J = 11.4$ Hz, H-6), 3.89 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-2), 3.82 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-3), 2.86 (1H, m, H-7), 2.61 (1H, m, H-8a), 2.61 (1H, m, H-9b), 2.22 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-5), 1.89 (2H, m, H-8b, 9a), 1.46 (3H, s, H-15), 1.32 (3H, s, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 169.5 (C-12), 138.4 (C-11), 120.3 (C-13), 86.5 (C-4), 79.0 (C-6), 76.7 (C-3), 74.8 (C-1), 70.7 (C-10), 65.3 (C-2), 56.7 (C-5), 48.0 (C-7), 38.8 (C-9), 24.6 (C-14), 24.3 (C-8), 23.9 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **26** 为 10-*epi*-ajafinin。

化合物 **27**: 无色脂状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -20.0^\circ$ (c 0.055, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.33 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-13a), 5.66 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-13b), 4.95 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-6), 4.70 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-3), 3.08 (1H, m, H-7), 2.80 (1H, dd, $J = 18.6, 6.0$ Hz, H-2a), 2.55 (2H, m, H-9), 2.32 (1H, d, $J = 18.6$ Hz, H-2b), 2.17 (3H, s, H-14), 2.14 (3H, s, H-15), 1.94 (1H, m, H-8a), 1.86 (1H, m, H-8b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 207.7 (C-10), 203.2 (C-1), 172.8 (C-5), 170.0 (C-12), 138.2 (C-4), 137.7 (C-11), 122.9 (C-13), 76.0 (C-6), 71.5 (C-3), 42.9 (C-7), 44.2 (C-2), 39.5 (C-9), 30.0 (C-14), 27.3 (C-8), 14.1 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **27** 为 3-*epi*-*iso*-*seco*-tanapartholide。

化合物 **28**: 无色脂状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -16.0^\circ$ (c 0.075, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.23 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-13a), 5.54 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-13b), 4.83 (1H, t, $J = 10.8$ Hz, H-6), 3.93 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-2), 3.74 (1H, brs, H-3), 2.72 (1H, m, H-7), 2.22 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-5), 1.98 (2H, m, H-8a, 9b), 1.85 (2H, m, H-8b, 9a), 1.46 (3H, s, H-15), 1.16 (3H, s, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 169.7 (C-12), 138.8 (C-11), 120.0 (C-13), 87.5 (C-4), 78.7 (C-6), 76.7 (C-3), 73.3 (C-1), 72.5 (C-10), 64.2 (C-2), 57.5 (C-5), 48.5 (C-7), 37.3 (C-9), 27.8 (C-14), 22.9 (C-8), 22.8 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **28** 为 austroyunnane C。

化合物 **29**: 白色粉末 (MeOH), mp 210~213 $^\circ\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -23.2^\circ$ (c 0.077 5, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.36 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-3'), 6.18

(1H, t, $J = 1.2$ Hz, H-3), 6.07 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-13'a), 5.81 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-2'), 5.34 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-13'b), 4.17 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-6'), 3.64 (1H, t, $J = 10.0$ Hz, H-6), 3.44 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-5), 3.19 (1H, m, H-7'), 3.12 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-5'), 2.93 (1H, dd, $J = 10.7, 13.5$ Hz, H-9a), 2.62 (1H, t, $J = 9.9$ Hz, H-7), 2.60 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-13a), 2.40 (3H, s, H-14), 2.31 (3H, s, H-15), 2.30 (1H, dd, $J = 10.7, 13.5$ Hz, H-9b), 2.21 (1H, m, H-8'a), 1.86 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-13b), 1.83 (1H, m, H-9'a), 1.73 (1H, m, H-9'b), 1.51 (3H, s, H-14'), 1.30 (3H, s, H-15'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 194.8 (C-2), 176.4 (C-12), 170.5 (C-4), 170.4 (C-12'), 143.7 (C-10), 142.2 (C-3'), 140.7 (C-11'), 135.3 (C-3), 133.1 (C-1), 131.5 (C-2'), 117.9 (C-13'), 79.9 (C-6'), 78.6 (C-6), 72.7 (C-10'), 65.7 (C-5', 8), 63.6 (C-1'), 61.3 (C-11), 59.2 (C-7), 57.2 (C-4'), 50.2 (C-5), 48.0 (C-9), 42.9 (C-7'), 34.4 (C-9'), 29.4 (C-15'), 22.9 (C-8'), 22.8 (C-13), 20.1 (C-14), 19.6 (C-15), 14.3 (C-14')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **29** 为刘寄奴内酯。

化合物 **30**: 淡黄色脂状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -145.2^\circ$ (c 0.047 5, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.69 (1H, s, H-6), 5.35 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-8), 3.73 (1H, brs, H-3), 3.41 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 2.66 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-9), 2.43 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H-2a), 2.42 (3H, s, H-14), 1.97 (1H, brs, H-13), 1.79 (1H, brs, H-2b), 1.53 (3H, s, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 211.8 (C-10), 173.7 (C-12), 158.3 (C-5), 154.7 (C-7), 121.2 (C-11), 114.6 (C-6), 84.7 (C-3), 77.2 (C-8), 76.7 (C-4), 76.5 (C-1), 60.7 (C-9), 57.9 ($-\text{OCH}_3$), 42.4 (C-2), 33.4 (C-14), 26.2 (C-15), 8.8 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **30** 为川芎内酯 A。

化合物 **31**: 无色脂状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -46.1^\circ$ (c 0.065, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.47 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-3), 6.35 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-13a), 6.12 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-2), 5.76 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-13b), 4.57 (1H, m, H-6), 3.54 (1H, m, H-7), 2.57 (2H, m, H-9), 2.32 (1H, m, H-5), 2.19 (3H, s, H-14), 1.89 (2H, m, H-8), 1.60 (3H, s, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 207.7 (C-10), 204.8 (C-1), 169.5 (C-12), 165.6 (C-3), 137.8 (C-11), 133.0 (C-2), 122.4 (C-13), 80.6 (C-6), 78.0 (C-4), 58.2 (C-5), 40.9 (C-7),

39.5 (C-9), 30.0 (C-14), 28.9 (C-15), 28.4 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **31** 为 *secotanaparthalide B*。

化合物 **32**: 无色脂状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +42.0^\circ$ (c 0.05, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.82 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 2.60 (2H, m, H-3), 2.54 (2H, m, H-7), 2.46 (2H, m, H-9), 2.43 (2H, m, H-2), 2.35 (1H, m, H-11), 2.17 (3H, s, H-14), 2.11 (3H, s, H-15), 1.81 (1H, m, H-8a), 1.73 (1H, m, H-8b), 1.35 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 207.3 (C-10), 207.0 (C-1), 178.4 (C-12), 176.5 (C-5), 135.7 (C-4), 76.3 (C-6), 46.3 (C-7), 41.7 (C-11), 40.4 (C-9), 34.4 (C-2), 32.3 (C-3), 29.9 (C-14), 25.3 (C-8), 17.8 (C-15), 14.6 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **32** 为 3-dehydroxy-*iso-secotanaparthalide*。

化合物 **33**: 白色粉末 (MeOH), mp 230~232 $^\circ\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +20^\circ$ (c 0.027 5, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 5.92 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-13a), 5.51 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-13b), 5.17 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-15a), 5.17 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, 1-OH), 4.77 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-15b), 4.66 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, 3-OH), 4.14 (1H, t, $J = 10.8$ Hz, H-6), 3.84 (1H, m, H-1), 2.58 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-5), 2.10 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-7), 0.65 (3H, s, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 170.2 (C-12), 147.1 (C-4), 139.5 (C-11), 116.5 (C-13), 105.5 (C-15), 78.9 (C-6), 78.8 (C-1), 68.3 (C-3), 49.2 (C-5), 48.8 (C-7), 42.6 (C-10), 40.8 (C-2), 35.4 (C-9), 20.8 (C-8), 11.4 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **33** 为 3 α -hydroxyreynosin。

化合物 **34**: 浅黄色蜡状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -14.5^\circ$ (c 0.0675, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.08 (1H, s, $-\text{COOH}$), 7.86 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.40 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 5.66 (1H, brs, H-10), 3.89 (1H, m, H-3), 3.61 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-12), 1.99 (3H, s, H-15), 1.86 (1H, m, H-2), 1.70 (1H, m, H-4), 1.61 (1H, m, H-2), 1.54 (1H, m, H-4), 1.05 (3H, s, H-14), 0.89 (3H, s, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 167.5 (C-11), 149.6 (C-9), 135.5 (C-7), 129.9 (C-8), 118.7 (C-10), 86.2 (C-5), 82.0 (C-6), 75.8 (C-12), 64.3 (C-3), 48.5 (C-1), 46.0 (C-4), 44.4 (C-2), 21.3 (C-15), 20.0 (C-14), 16.5 (C-13)。以上数据与文献

报道一致^[24], 故鉴定化合物 **34** 为二氢红花菜豆酸。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草 (上) [M]. 上海: 科学技术出版社, 1998.
- [2] 谢建祥, 王海东, 林伟青. 鼠曲草化学成分研究 [J]. 中成药, 2015, 37(3): 553-555.
- [3] 王金兰, 易志聪, 马耀玲, 等. 柳蒿化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(13): 2241-2245.
- [4] 马宏宇, 孙奕, 吕阿丽, 等. 茵陈蒿化学成分的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2010, 20(1): 61-86.
- [5] 崔语涵, 安潇, 王海峰, 等. 姜黄化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(7): 1074-1078.
- [6] 张素挽, 杨璐, 顾政一. 新疆一枝蒿化学成分的研究 [J]. 新疆医科大学学报, 2016, 39(4): 408-410.
- [7] 康洁, 苏现明, 张鹏, 等. 鸡眼藤地上部分的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(1): 111-113.
- [8] 王金兰, 马耀玲, 王美娇, 等. 柳蒿中的倍半萜类化合物 [J]. 中草药, 2018, 49(16): 3758-3762.
- [9] 刘丹, 师宁宁, 吴叶红, 等. 冷蒿的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(24): 5090-5098.
- [10] Tan R X, Jakupovic J, Bojlmann F, *et al.* Sesquiterpene lactones and other constituents from *Artemisia xerophytica* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(2): 583-587.
- [11] Bolhmann F, Zdero C, Jakupovic J, *et al.* *cis*-Guajanolide aus *Osmitopsis asteriscoides* [J]. *Liebigs Ann Chem*, 1985, 17(14): 2342-2351.
- [12] Lee S H, Kim H K, Seo J M, *et al.* Arteminolides B, C, and D, new inhibitors of farnesyl protein transferase from *Artemisia argyi* [J]. *J Org Chem*, 2002, 67(22): 7670-7675.
- [13] Glasl S, Mucaji P, Werner I, *et al.* Sesquiterpenes and flavonoid aglycones from a Hungarian Taxon of the *Achillea millefolium* group [J]. *Zeitschrift Für Naturforschung C*, 2002, 57(12): 976-982.
- [14] Ahmed A A, Gati T, Hussein T A, *et al.* Ligustolide A and B, two novel sesquiterpenes with rare skeletons and three 1,10-*seco*-guaianolide derivatives from *Achillea ligustica* [J]. *Tetrahedron*, 2003, 59(21): 3729-3735.
- [15] Werner I, Glasl S, Presser A, *et al.* Sesquiterpenes from *Achillea pannonica* Scheele [J]. *Zeitschrift Für Naturforschung C*, 2003, 58(6): 303-307.
- [16] 郭丽娜, 江黎明, 吴立军, 等. 无梗五加茎叶化学成分的研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2017, 19(3): 180-182.
- [17] 魏伟, 范春林, 王贵阳, 等. 广王不留行的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(5): 615-621.
- [18] Wen J, Shi H M, Xu Z R, *et al.* Dimeric guaianolides and sesquiterpenoids from *Artemisia anomala* [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(1): 67-70.
- [19] 张启伟, 张永欣, 张颖, 等. 滨蒿化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2002, 27(3): 202-203.
- [20] Marco J A, Sanz-Cervera J F, Manglano E, *et al.* Sesquiterpene lactones from Iranian *Artemisia* Species [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(6): 1561-1564.
- [21] Chi J, Li B C, Dai W F, *et al.* Highly oxidized sesquiterpenes from *Artemisia austro-yunnanensis* [J]. *Fitoterapia*, 2016, 115: 182-188.
- [22] Zan K, Chen X Q, Fu Q, *et al.* 1,10-Secoguaianolides from *Artemisia anomala* (Asteraceae) [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2010, 38(3): 431-434.
- [23] Barrero A F, Oltra J E, Cuerva J M, *et al.* Effects of solvents and water in Ti (III)-mediated radical cyclizations of epoxygermacrolides. Straightforward synthesis and absolute stereochemistry of (+)-3 α -hydroxyreynosin and related eudesmanolides [J]. *J Org Chem*, 2002, 67(8): 2566-2571.
- [24] Ye G, Ma C H, Huang X Y, *et al.* Components of *Sophora alopecuroides* seeds [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(4): 545-546.