

离舌橐吾的化学成分研究

赵倩倩, 王 静, 王旭阳, 曹云刚*

陕西科技大学食品与生物工程学院, 陕西 西安 710000

摘 要: 目的 对离舌橐吾 *Ligularia veitchiana* 地上部分的化学成分进行研究。方法 利用大孔吸附树脂、硅胶柱色谱、半制备高效液相色谱、葡聚糖凝胶等多种色谱方法分离纯化, 根据理化性质及波谱数据对化合物进行结构鉴定。结果 从离舌橐吾 95%乙醇提取物中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 2-hydroxyplatyphyllide(1)、ligudentatin A(2)、2-methoxy-platyphyllide(3)、7-hydroxy-11-hydroperoxybisabol-2,9E-diene(4)、bisabola-2,11-diene-7 α ,10 ζ -diol(5)、8 β ,10 β -dihydroxyeremophilanolide(6)、3 β (ax)-hydroxyeremophilanolide(7)、6 β -hydroxy-8 α -ethoxyeremophil-7(11)-en-12,8 β -olide(8)、3 β ,28-dihydroxylup-20(29)-ene(9)、齐墩果酸(10)、3 β -hydroxyolean-12-en-27-oic acid(11)、乌苏酸(12)、阿魏酸松柏酯(13)、4-O-geranyl-sinapyl alcohol(14)、4-O-geranyl-coniferyl alcohol(15)、橙皮油素(16)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 4、5、7、8、11 为首次从橐吾属植物中分离得到。

关键词: 离舌橐吾; 倍半萜; 芥子醇; 7-hydroxy-11-hydroperoxybisabol-2,9E-diene; 3 β (ax)-hydroxyeremophilanolide; 乌苏酸; 阿魏酸松柏酯

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2019)21-5212-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.21.012

Study on chemical constituents of *Ligularia veitchiana*

ZHAO Qian-qian, WANG Jing, WANG Xu-yang, CAO Yun-gang

College of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the aerial parts of *Ligularia veitchiana*. **Methods** The isolation and purification were carried out by macroporous resin, silica gel column chromatography, Sephadex LH-20, and semi-preparative HPLC. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectroscopic data. **Results** A total of 16 compounds were isolated and elucidated from the aerial parts of *Ligularia veitchiana*, their structures were identified as: 2-hydroxyplatyphyllide (1), ligudentatin A (2), 2-methoxy-platyphyllide (3), 7-hydroxy-11-hydroperoxybisabol-2,9E-diene (4), bisabola-2,11-diene-7 α ,10 ζ -diol (5), 8 β ,10 β -dihydroxyeremophilanolide (6), 3 β (ax)-hydroxyeremophilanolide (7), 6 β -hydroxy-8 α -ethoxyeremophil-7(11)-en-12,8 β -olide (8), 3 β ,28-dihydroxylup-20(29)-ene (9), oleanolic acid (10), 3 β -hydroxyolean-12-en-27-oic acid (11), ursolic acid (12), coniferyl ferulate (13), 4-O-Geranyl-sinapyl alcohol (14), 4-O-geranyl-coniferyl alcohol (15), auraptene (16). **Conclusion** All compounds are isolated from *Ligularia veitchiana* for the first time. Compounds 4, 5, 7, 8, 11 are isolated from the genus *Ligularia* for the first time.

Key words: *Ligularia veitchiana* (Hemsl.) Greenm.; sesquiterpenes; sinapyl alcohol; 7-hydroxy-11-hydroperoxybisabol-2,9E-diene; 3 β (ax)-hydroxyeremophilanolide; ursolic acid; coniferyl ferulate

离舌橐吾 *Ligularia veitchiana* (Hemsl.) Greenm. 为菊科橐吾属多年生草本植物的干燥全草, 主要分布于云南西北部、陕西南部、湖北西部、四川、贵州、甘肃西南部等地, 生长于海拔 1 400~3 300 m 的河边、山坡及林下^[1]。其味辛、苦, 性温, 入肺经, 具

有润肺下气、清热解毒、抗菌消炎等功效; 民间主要用于治疗流行性感、咳嗽、溃疡和肺结核等症^[2]。目前从该植物中分离得到的化合物主要为艾里莫酚烷型倍半萜类、苯并呋喃类和三萜类等化合物。本实验对离舌橐吾的化学成分进行了系统研究, 从其

收稿日期: 2019-05-22

基金项目: 陕西省科技厅基金资助项目 (2019JQ-252); 陕西省科技厅基金资助项目 (2019JQ-453); 国家自然科学基金青年基金项目 (31801480)

作者简介: 赵倩倩 (1989—), 女, 山东德州人, 讲师, 博士, 研究方向为天然产物化学。E-mail: zhaoqianqian@sust.edu.cn

*通信作者 曹云刚 (1985—), 男, 副教授, 博士。E-mail: caoyungang@sust.edu.cn

95%乙醇提取物中共分离鉴定了 16 个化合物, 其中包括倍半萜类以及芥子醇类化合物, 分别为 2-hydroxylatyphyllide (1)、ligudentatin A (2)、2-methoxy-platyphyllide (3)、7-hydroxy-11-hydroperoxy-bisabol-2,9E-diene (4)、bisabola-2,11-diene-7 α ,10 ζ -diol (5)、8 β ,10 β -dihydroxyeremophilanolide (6)、3 β (ax)-hydroxyeremophilanolide (7)、6 β -hydroxy-8 α -ethoxyeremophil-7(11)-en-12,8 β -olide (8)、3 β ,28-dihydroxylup-20(29)-ene (9)、齐墩果酸 (oleanolic acid, 10)、3 β -hydroxyolean-12-en-27-oic acid (11)、乌苏酸 (ursolic acid, 12)、阿魏酸松柏酯 (coniferyl ferulate, 13)、4-O-geranyl-sinapyl alcohol (14)、4-O-geranyl-coniferyl alcohol (15)、橙皮油素 (auraptene, 16)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 4、5、7、8、11 为首次从橐吾属植物中分离得到。

1 仪器与材料

GCMS-TQ8030 质谱仪 (日本岛津公司); Bruker ADVANCE III 400 MHz 核磁共振波谱仪 (美国 Bruker 公司); Waters 1525 半制备型高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); SunFire 色谱柱 (C₁₈, 150 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m); 薄层色谱 (TLC) 硅胶 (GF₂₅₄, 10~40 μ m) 以及正相柱色谱所用的硅胶 (200~300 目), 青岛海洋化工厂; 葡聚糖凝胶 LH-20 (Amersham Biosciences); 大孔树脂 HP-20 (日本三菱公司); Laborota 4000 旋转蒸发仪 (德国 Heidolph 公司)。色谱纯甲醇及其他分析纯试剂均来自于天津二厂。

离舌橐吾地上部分于 2013 年 8 月采自陕西省宝鸡凤县的秦岭山, 该植物由兰州大学生命科学学院张国梁教授鉴定为菊科橐吾属多年生草本植物离舌橐吾 *Ligularia veitchiana* (Hemsl.) Greenm. 的干燥全草。植物标本 (No. 20130826-02) 存放于兰州大学化学化工学院国家重点实验室天然有机研究室。

2 提取与分离

干燥的离舌橐吾地上部分 7.0 kg 粉碎后用 95%乙醇室温下浸泡 3 次, 每次 7 d。减压蒸馏除去溶剂得粗浸膏 250.2 g。将粗浸膏过大孔树脂用甲醇-水进行梯度洗脱 (3:7、5:5、7:3、8:2、甲醇), 得到 5 个组分 (30%、50%、70%、80%、100%甲醇)。甲醇部分粗浸膏 (70.6 g) 过硅胶柱色谱, 用石油醚-丙酮 (100:1、50:1、30:1、20:1、10:1、5:1、2:1、1:1、0:1) 为洗脱剂进行梯度洗脱,

得到 9 个组分 (Fr. A~I)。

Fr. F (7.2 g) 经石油醚-醋酸乙酯 (1:0 $\rightarrow$ 0:1) 为洗脱剂进行洗脱, 组分经 TLC 检测合并相同的组分得到 4 个部分 Fr. F₁~F₄; 将 Fr. F₂ (2.7 g) 用葡聚糖凝胶进行纯化, 氯仿-甲醇 (1:1) 为洗脱剂, 将得到的组分分别用高效液相色谱进行纯化, 得到化合物 6 (12.7 mg)、8 (2.8 mg)、10 (7.2 mg)。

Fr. E (3.2 g) 部分用石油醚-醋酸乙酯 (1:0 $\rightarrow$ 0:1) 为洗脱剂进行正相硅胶柱色谱, 组分经 TLC 检测合并相同的组分得到 5 个部分 Fr. E₁~E₅; 将 Fr. E₂ (1.7 g) 用葡聚糖凝胶进行纯化, 用氯仿-甲醇 (1:1) 为洗脱剂, 得到组分 Fr. E₂₋₁~E₂₋₄, 将组分 Fr. E₂₋₂、E₂₋₃ 分别用高效液相色谱进行纯化, 得到化合物 7 (3.9 mg)。将 Fr. E₃ (0.8 g) 用葡聚糖凝胶进行纯化, 用甲醇为洗脱剂, 得到组分 Fr. E₃₋₁~E₃₋₅, 将组分 Fr. E₃₋₂、Fr. E₃₋₃ 分别用高效液相色谱进行纯化, 得到化合物 1 (5.7 mg)、2 (2.4 mg)、3 (2.9 mg)、4 (7.2 mg)、5 (3.4 mg)。

Fr. H 组分分别经葡聚糖凝胶色谱进行纯化有白色固体析出, 用醋酸乙酯洗涤后得化合物 9 (17.2 mg), 后又经高效液相色谱纯化分别得到化合物 11 (3.4 mg)、12 (2.7 mg)、13 (4.9 mg)、14 (2.2 mg)、15 (3.2 mg)、16 (3.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色油状物; EI-MS m/z : 231 [$M+H$]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.93 (1H, s, H-1), 7.11 (1H, s, H-3), 5.19 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-6), 4.97 (2H, s, H-12), 1.88 (3H, s, Me-13); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 120.3 (C-1), 157.5 (C-2), 108.8 (C-3), 135.5 (C-4), 126.2 (C-5), 80.7 (C-6), 46.9 (C-7), 26.4 (C-8), 26.3 (C-9), 141.7 (C-10), 144.3 (C-11), 112.4 (C-12), 20.9 (C-13), 170.5 (C-14)。以上波谱数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 1 为 2-hydroxylatyphyllide。

化合物 2: 白色无定形粉末; EI-MS m/z : 246 [M]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.75 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-1), 7.17 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-3), 3.15, 2.79 (各 1H, m, H-6), 2.27 (1H, m, H-7), 1.93, 1.61 (各 1H, m, H-8), 2.83 (2H, m, H-9), 4.76 (2H, s, H-12), 1.81 (3H, s, 13-Me), 3.86 (3H, s, OMe); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 119.1 (C-1), 152.8 (C-2), 115.1 (C-3), 131.2 (C-4), 130.7 (C-5), 32.4 (C-6), 41.7 (C-7), 27.3 (C-8), 30.4 (C-9), 139.5 (C-10), 149.3 (C-11), 109.2

(C-12), 20.8 (C-13), 168.3 (C-14), 51.8 (OMe)。以上波谱数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为 ligudentatin A。

化合物 **3**: 白色无定形粉末; EI-MS m/z : 244 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.07 (1H, m, H-3), 6.94 (1H, m, H-1), 5.17 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-6), 4.98 (2H, s, H-12), 1.88 (3H, t, $J = 1.0$ Hz, 13-Me), 3.88 (3H, s, OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 120.1 (C-1), 161.7 (C-2), 105.6 (C-3), 134.6 (C-4), 125.9 (C-5), 80.1 (C-6), 46.4 (C-7), 26.4 (C-8), 26.8 (C-9), 141.8 (C-10), 144.3 (C-11), 112.1 (C-12), 20.5 (C-13), 170.2 (C-14), 55.7 (OMe)。以上波谱数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **3** 为 2-methoxyplatyphillide。

化合物 **4**: 无色油状物; EI-MS m/z : 238 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.37 (1H, s, H-2), 2.22, 2.17 (各 1H, m, H-8), 5.69 (1H, m, H-9), 5.69 (1H, m, H-10), 1.31 (3H, s, 12-Me), 1.31 (3H, s, 13-Me), 1.08 (3H, s, 14-Me), 1.64 (3H, s, 15-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 27.1 (C-1), 120.2, (C-2), 134.1 (C-3), 31.1 (C-4), 23.5 (C-5), 43.4 (C-6), 74.1 (C-7), 43.2 (C-8), 122.2 (C-9), 142.5 (C-10), 70.6 (C-11), 29.6 (C-12), 29.7 (C-13), 23.3 (C-14), 23.7 (C-15)。以上波谱数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为 7-hydroxy-11-hydroperoxybisabol-2,9E-diene。

化合物 **5**: 无色油状物, 为 C-10 位同分异构体的混合物; EI-MS m/z : 238 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.34 (1H, s, H-2), 4.02 (1H, dd, $J = 10.0$, 4.4 Hz, H-10), 4.81, 4.93 (各 1H, s, H-12), 1.73 (3H, s, 13-Me), 1.08 (3H, s, 14-Me), 1.62 (3H, s, 15-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 27.2, 27.3 (C-1), 120.6, 120.7 (C-2), 134.4, 134.5 (C-3), 31.2 (C-4), 23.3 (C-5), 42.8, 43.3 (C-6), 74.1 (C-7), 35.7, 36.0 (C-8), 28.7, 28.8 (C-9), 76.3, 76.4 (C-10), 147.6 (C-11), 110.6 (C-12), 17.7 (C-13), 23.4 (C-14), 23.6 (C-15)。以上波谱数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **5** 为 bisabola-2,11-diene-7 α ,10 ζ -diol。

化合物 **6**: 无色油状物; EI-MS m/z : 266 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.69, 2.47 (各 1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6), 2.38, 2.01 (各 1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-9), 1.82 (3H, s, 13-Me), 1.05 (3H, s, 14-Me), 0.88 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 15-Me), 2.07 (3H, s, 13-Me);

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 35.8 (C-1), 23.1 (C-2), 30.7 (C-3), 34.5 (C-4), 47.7 (C-5), 31.3 (C-6), 160.6 (C-7), 104.5 (C-8), 43.9 (C-9), 75.3 (C-10), 123.4 (C-11), 174.2 (C-12), 8.5 (C-13), 15.4 (C-14), 16.7 (C-15)。以上波谱数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **6** 为 8 β ,10 β -dihydroxyeremophilanolide。

化合物 **7**: 无色油状物; EI-MS m/z : 250 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.84 (1H, m, H-3), 2.92 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-6), 4.65 (1H, m, H-8), 1.80 (3H, s, 13-Me), 1.30 (3H, s, 14-Me), 1.00 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, 15-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 22.3 (C-1), 29.0 (C-2), 70.5 (C-3), 40.2 (C-4), 40.1 (C-5), 37.6 (C-6), 161.6 (C-7), 80.5 (C-8), 35.2 (C-9), 34.1 (C-10), 120.1 (C-11), 174.7 (C-12), 8.3 (C-13), 25.2 (C-14), 13.1 (C-15)。以上波谱数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **7** 为 3 β (ax)-hydroxyeremophilanolide。

化合物 **8**: 白色无定形粉末; EI-MS m/z : 294 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.01 (1H, s, H-6), 3.38, 3.48 (各 1H, q, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 1.19 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, 2'-Me), 1.03 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, 15-Me), 0.82 (3H, s, 14-Me), 2.07 (3H, s, 13-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 28.1 (C-1), 20.1 (C-2), 28.7 (C-3), 31.6 (C-4), 45.7 (C-5), 70.8 (C-6), 159.1 (C-7), 106.5 (C-8), 37.6 (C-9), 36.2 (C-10), 126.2 (C-11), 171.7 (C-12), 8.8 (C-13), 18.4 (C-14), 15.7 (C-15), 58.4 (C-1'), 15.4 (C-2')。以上波谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **8** 为 6 β -hydroxy-8 α -ethoxyeremophil-7 (11)-en-12,8 β -olide。

化合物 **9**: 白色无定形粉末; EI-MS m/z : 442 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.67, 0.88 (各 1H, m, H-1), 1.57 (2H, m, H-2), 3.16 (1H, dd, $J = 4.8$, 11.2 Hz, H-3), 0.68 (1H, m, H-5), 1.39, 1.51 (各 1H, m, H-6), 1.38 (2H, m, H-7), 1.26 (1H, m, H-9), 1.42, 1.17 (各 1H, m, H-11), 1.02, 1.62 (各 1H, m, H-12), 1.66 (1H, m, H-13), 1.72, 1.07 (各 1H, m, H-15), 1.92, 1.22 (各 1H, m, H-16), 1.56 (1H, m, H-18), 2.39 (1H, m, H-19), 1.41, 1.96 (各 1H, m, H-21), 1.03, 1.87 (各 1H, m, H-22), 0.97 (3H, s, 23-Me), 0.77 (3H, s, 24-Me), 0.83 (3H, s, 25-Me), 1.03 (3H, s, 26-Me), 0.97 (3H, s, 27-Me), 3.77, 3.93 (各 1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-28), 4.67, 4.59 (各 1H, s, H-29), 1.69 (3H, s, 30-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.6 (C-1),

27.4 (C-2), 78.9 (C-3), 38.9 (C-4), 55.4 (C-5), 18.2 (C-6), 34.4 (C-7), 40.8 (C-8), 50.6 (C-9), 37.3 (C-10), 20.7 (C-11), 25.4 (C-12), 37.5 (C-13), 42.6 (C-14), 27.2 (C-15), 29.4 (C-16), 47.6 (C-17), 48.9 (C-18), 47.7 (C-19), 150.7 (C-20), 29.9 (C-21), 34.2 (C-22), 27.7 (C-23), 15.3 (C-24), 16.2 (C-25), 15.7 (C-26), 14.6 (C-27), 60.2 (C-28), 109.9 (C-29), 19.3 (C-30)。以上波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为 3 β ,28-dihydroxylup-20(29)-ene。

化合物 **10**: 无色油状物; EI-MS m/z : 456 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.74, 0.78, 0.91, 0.93, 1.01, 1.05, 1.09 (各 3H, s, 7 $\times$ Me), 2.78 (1H, m, H-18), 3.23 (1H, m, H-3), 5.28 (1H, s, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.6 (C-1), 27.3 (C-2), 79.2 (C-3), 39.1 (C-4), 55.4 (C-5), 18.4 (C-6), 32.0 (C-7), 39.6 (C-8), 47.4 (C-9), 35.7 (C-10), 23.5 (C-11), 122.7 (C-12), 143.6 (C-13), 41.7 (C-14), 27.8 (C-15), 22.9 (C-16), 46.2 (C-17), 40.6 (C-18), 45.4 (C-19), 30.7 (C-20), 33.9 (C-21), 32.3 (C-22), 28.1 (C-23), 15.2 (C-24), 15.3 (C-25), 17.1 (C-26), 25.6 (C-27), 183.4 (28-C), 33.3 (C-29), 23.6 (C-30)。以上波谱数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为齐墩果酸。

化合物 **11**: 白色无定形粉末; EI-MS m/z : 456 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.64, 1.70 (各 1H, m, H-1), 1.67, 2.04 (各 1H, m, H-2), 3.22 (1H, dd, $J = 5.2$, 14.4 Hz, H-3), 0.68 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-5), 1.52, 1.54 (各 1H, m, H-6), 1.64, 1.23 (各 1H, m, H-7), 2.07 (1H, m, H-9), 1.93, 1.07 (1H, m, H-11), 5.67 (1H, t, $J = 4.4$ Hz, H-12), 2.04, 1.72 (各 1H, m, H-15), 1.67 (2H, m, H-16), 2.04 (1H, m, H-18), 0.97, 1.32 (各 1H, m, H-19), 1.15, 1.23 (各 1H, m, H-21), 0.98, 1.07 (各 1H, m, H-22), 0.96 (3H, s, 23-Me), 0.79 (3H, s, 24-Me), 0.95 (3H, s, 25-Me), 1.03 (3H, s, 26-Me), 0.83 (3H, s, 28-Me), 0.81 (3H, s, 29-Me), 0.85 (3H, s, 30-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.4 (C-1), 27.4 (C-2), 79.5 (C-3), 38.5 (C-4), 55.3 (C-5), 18.1 (C-6), 36.2 (C-7), 39.5 (C-8), 47.3 (C-9), 37.0 (C-10), 22.7 (C-11), 126.3 (C-12), 138.4 (C-13), 55.7 (C-14), 22.3 (C-15), 26.8 (C-16), 32.7 (C-17), 49.1 (C-18), 43.8 (C-19), 31.3 (C-20), 36.4 (C-21), 34.1 (C-22), 28.2 (C-23), 16.2 (C-24), 16.5 (C-25), 18.2 (C-26), 179.2 (C-27), 28.3 (C-28), 33.6 (C-29),

23.5 (C-30)。以上波谱数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为 3 β -hydroxyolean-12-en-27-oic acid。

化合物 **12**: 白色无定形粉末; EI-MS m/z : 456 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 1.05 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-30), 0.85 (3H, s, H-24), 0.96 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-30), 1.24 (3H, s, H-23), 1.02 (3H, s, H-25), 0.99 (3H, s, H-26), 1.21 (3H, s, H-27), 3.40 (1H, m, H-3), 5.42 (1H, s, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 41.6 (C-1), 27.2 (C-2), 79.2 (C-3), 38.7 (C-4), 56.2 (C-5), 18.7 (C-6), 33.1 (C-7), 39.3 (C-8), 47.7 (C-9), 38.3 (C-10), 23.2 (C-11), 122.6 (C-12), 138.8 (C-13), 41.7 (C-14), 28.0 (C-15), 24.3 (C-16), 46.2 (C-17), 51.3 (C-18), 40.2 (C-19), 39.9 (C-20), 33.6 (C-21), 38.7 (C-22), 28.7 (C-23), 15.2 (C-24), 15.5 (C-25), 16.7 (C-26), 23.2 (C-27), 180.5 (C-28), 18.3 (C-29), 20.5 (C-30)。以上波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **12** 为乌苏酸。

化合物 **13**: 无色油状物; EI-MS m/z : 356 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.60 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.13 (1H, s, H-2'), 7.03 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 6.97 (1H, s, H-2), 6.84 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.72 (1H, dd, $J = 8.2$, 4.6 Hz, H-6'), 6.68 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.58 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 6.34 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 6.18 (1H, dd, $J = 9.2$, 6.6 Hz, H-8'), 4.76 (2H, d, $J = 6.5$ Hz, H-9'), 3.83 (3H, s, OMe), 3.81 (3H, s, OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 135.7 (C-1), 111.9 (C-2), 150.8 (C-3), 149.2 (C-4), 121.8 (C-5), 129.6 (C-6), 146.7 (C-7), 116.5 (C-8), 169.0 (C-9), 124.6 (C-1'), 110.8 (C-2'), 147.7 (C-3'), 149.3 (C-4'), 121.1 (C-5'), 127.6 (C-6'), 116.2 (C-7'), 115.1 (C-8'), 66.2 (C-9'), 56.2 (OMe), 56.1 (OMe)。以上波谱数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **13** 为阿魏酸松柏酯。

化合物 **14**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 346 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.58 (1H, brs, H-2), 6.58 (1H, brs, H-6), 6.52 (1H, dt, $J = 15.6$, 1.2 Hz, H-7), 6.27 (1H, dt, $J = 15.6$, 6.2 Hz, H-8), 4.30 (2H, dd, $J = 6.2$, 1.6 Hz, H-9), 4.51 (2H, brd, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 5.55 (1H, m, H-2'), 2.03 (4H, m, H-4', 5'), 5.05 (1H, m, H-6'), 1.67 (3H, brs, 8'-Me), 1.59 (3H, brs, H-9'), 1.64 (3H, brs, 10'-Me), 3.89 (6H, s, 2 $\times$ OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 136.5 (C-1), 103.5

(C-2), 153.8 (C-3), 103.1 (C-4), 153.7 (C-5), 103.2 (C-6), 131.2 (C-7), 127.7 (C-8), 63.4 (C-9), 69.2 (C-1'), 120.0 (C-2'), 132.0 (C-3'), 39.3 (C-4'), 26.2 (C-5'), 124.1 (C-6'), 131.5 (C-7'), 25.7 (C-8'), 17.9 (C-9'), 16.3 (C-10'), 55.8 (2×OMe)。以上波谱数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **14** 为 4-*O*-geranyl-sinapyl alcohol。

化合物 **15**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 316 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.92 (1H, brs, H-2), 6.81 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 6.90 (1H, dd, $J = 8.6$, 2.1 Hz, H-6), 6.53 (1H, dt, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.22 (1H, m, H-8), 4.31 (2H, dd, $J = 6.6$, 1.4 Hz, H-9), 4.61 (2H, brd, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 5.51 (1H, m, H-2'), 2.04 (2H, m, H-4'), 2.11 (2H, m, H-5'), 5.05 (1H, m, H-6'), 1.68 (3H, brs, 8'-Me), 1.60 (3H, brs, 9'-Me), 1.71 (3H, brs, H-10'), 3.86 (3H, s, OMe)。以上波谱数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **15** 为 4-*O*-geranyl-coniferyl alcohol。

化合物 **16**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 298 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.24 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-3), 7.63 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.35 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.84 (1H, dd, $J = 1.9$, 8.6 Hz, H-6), 6.82 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 4.59 (1H, brd, $J = 6.4$ Hz, H-1'), 5.48 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-2'), 2.10~2.12 (2H, m, H-4', 5'), 5.08 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'), 1.74 (3H, s, 8'-Me), 1.66 (3H, s, 9'-Me), 1.60 (3H, s, 10'-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.1 (C-2), 113.3 (C-3), 143.4 (C-4), 128.7 (C-5), 112.7 (C-6), 161.6 (C-7), 101.5 (C-8), 155.9 (C-9), 113.0 (C-10), 65.4 (C-1'), 119.4 (C-2'), 141.2 (C-3'), 40.1 (C-4'), 25.9 (C-5'), 123.5 (C-6'), 132.7 (C-7'), 16.6 (C-8'), 25.9 (C-9'), 17.9 (C-10')。以上波谱数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **16** 为橙皮油素。

参考文献

- [1] Zhao Y, Yang R, Wang C F, *et al.* Chemical constituents from the rhizomes of *Ligularia vellerea* [J]. *Nat Prod Res* Dev, 2014, 26: 340-344.
- [2] Zhang D Z, Yu G D, Zhang M, *et al.* Survey on the study of *Ligularia* [J]. *Chin Wild Plant Res*, 2003, 22(2): 4-7.
- [3] Naya K, Okayama T, Fujiwara M, *et al.* Sesquiterpenes from the rhizomes of *Ligularia dentata* Hara [J]. *Bull Chem Soc Jap*, 1990, 63(8): 2239-2245.
- [4] Gao K, Jia Z J. Phenolic Norsesquiterpenes from *Ligularia dentata* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(1): 167-169.
- [5] Barrero A F, E J Alvarez-Manzaneda R, R Alvarez-Manzaneda R. Bisabolene derivatives and other constituents from *Achillea odorata* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(10): 3213-3216.
- [6] Wang W S, Gao K, Yang L, *et al.* Eremophilenolides from *Ligularia fischeri* [J]. *Planta Med*, 2000, 66(2): 189-191.
- [7] Sugama K, Hayashi K, Mitsuhashi H. Eremophilenolides from *Petasites japonicus* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(7): 1531-1535.
- [8] Liu L L, Wang R, Yang J L, *et al.* Diversity of sesquiterpenoids from *Carpesium cernuum* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 93(3): 595-601.
- [9] Tinto W F, Blair L C, Alli A, *et al.* Lupane triterpenoids of *Salacia cordata* [J]. *J Nat Prods*, 1992, 55(3): 395-398.
- [10] 舒任庚, 蔡慧, 王晓敏, 等. 连钱草化学成分研究 [J]. *中草药*, 2017, 48(20): 4215-4218.
- [11] Sun H X, Zhang J X, Ye Y P, *et al.* Cytotoxic pentacyclic triterpenoids from the rhizome of *Astilbe chinensis* [J]. *Helv Chim Acta*, 2003, 86(7): 2414-2423.
- [12] Houghton P J, Lian L M. Triterpenoids from *Desfontainia spinosa* [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(8): 1939-1944.
- [13] 牛研, 王书芳. 当归中一个新苯酞类化合物 [J]. *中国中药杂志*, 2014, 39(1): 80-82.
- [14] Zhao Y, Jia Z J, Yang L. Sinapyl alcohol derivatives and other constituents from *Ligularia nelumbifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(4): 1149-1152.
- [15] Gao K, Wang W S, Jia Z J. Coniferyl and sinapyl alcohol derivatives from *Ligularia duciformis* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(2): 269-272.
- [16] Munoz M A, Torres R, Cassels B K. Aurapten and flindersine from *Zanthoxylum coco* [J]. *J Nat Prods*, 1982, 45(3): 367-369.