

紫茎泽兰醋酸乙酯部位化学成分研究

李余钊^{1,2}, 文琰章², 杨新洲², 陈路³, 梁旭⁴, 袁经权^{1,4*}

1. 南宁师范大学化学与材料学院, 广西 南宁 530001

2. 中南民族大学药学院, 湖北 武汉 430074

3. 广西药用植物研究所, 广西 南宁 530023

4. 广西中医药大学 科学实验中心, 广西 南宁 530200

摘要: 目的 研究紫茎泽兰 *Eupatorium adenophorum* 的化学成分。方法 应用多种色谱方法对紫茎泽兰乙醇提取物的醋酸乙酯部位进行分离纯化, 结合波谱技术与化学方法进行结构鉴定。结果 从紫茎泽兰乙醇提取物的醋酸乙酯部位中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为对羟基苯甲酸乙酯(1)、(1*R*,4*R*)-8*α*-羟基-1-异丙基-4,7-二甲基-1,2,3,4,6,8*a*-六氢-萘-2,6-二酮(2)、daedalin A (3)、10-氧-7-羟基-去甲去氢丙呋甲酮(4)、咖啡酸乙酯(5)、丁香酸(6)、3-羟基-4-乙酰基苯甲酸(7)、阿魏酸(8)、对羟基苯乙醇(9)、原儿茶酸乙酯(10)、4-羟基-3-异丙基苯甲酸(11)、蛇菰宁(12)、3-吲哚甲酸(13)、6-甲氧基山柰酚(14)。结论 化合物 11 为首次从天然产物中分离得到, 化合物 1、3、6、7、9、10、12~14 为首次从泽兰属分离得到, 化合物 5 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 紫茎泽兰; 咖啡酸乙酯; 丁香酸; 4-羟基-3-异丙基苯甲酸; 蛇菰宁; 3-吲哚甲酸; 6-甲氧基山柰酚

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)04-0932-05

DOI:10.7501/j.issn.0253-2670.2020.04.017

Chemical constituents from ethyl acetate extract of *Eupatorium adenophorum*LI Yu-zhao^{1,2}, WEN Yan-zhang², YANG Xin-zhou², CHEN Lu³, LIANG Xu⁴, YUAN Jing-quan^{1,4}

1. School of Chemistry and Materials, Nanning Normal University, Nanning 530001, China

2. School of Pharmacy, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

3. Guangxi Institute of Medicinal Plant, Nanning 530023, China

4. Scientific Experimental Center of Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the *Eupatorium adenophorum*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel chromatography repeatedly from the ethyl acetate extract of *E. adenophorum*, and their structures were identified by spectral analysis and chemical methods. **Results** Fourteen compounds were isolated from *E. adenophorum* and identified as *p*-hydroxybenzoic acid ethyl ester (1), (1*R*,4*R*)-8*α*-hydroxy-1-isopropyl-4,7-dimethyl-1,2,3,4,6,8*a*-hexahydro-naphthalene-2,6-dione (2), daedalin A (3), 10-oxo-7-hydroxy-nordehydrotremetone (4), caffeoyl acetate (5), syringic acid (6), 3-hydroxy-4-(1-oxo-ethane)-benzoic acid (7), ferulic acid (8), *p*-hydroxyphenylethyl alcohol (9), protocatechuic acid ethyl ester (10), 4-hydroxy-3-isopropyl benzoic acid (11), balanophonin (12), indole-3-carboxylic acid (13), and 6-methoxy kaempferol (14). **Conclusion** Compound 11 is obtained from natural products for the first time, compounds 1, 3, 6, 7, 9, 10, 12—14 are obtained from this genus for the first time, and compound 5 is obtained from this plant for the first time.

Key words: *Eupatorium adenophorum* Spreng.; caffeoyl acetate; syringic acid; 4-hydroxy-3-isopropyl benzoic acid; balanophonin; indole-3-carboxylic acid; 6-methoxy kaempferol

紫茎泽兰 *Eupatorium adenophorum* Spreng. 为 菊科 (Compositae) 泽兰属 *Eupatorium* Linnaeus 植物, 原产于墨西哥, 自 20 世纪 30 年代起入侵我国, 现于我国西南地区生长繁育, 并且迅速往东部北部

收稿日期: 2019-09-06

基金项目: 国家自然科学基金项目“基于 STAT-3 靶点的泽兰属两种外来入侵植物抗肝癌药效物质基础及作用机理研究”(81660656); 国家自然科学基金项目“民族药石上柏作用于喉癌 COX-2 和 EGFR 多靶标的活性成分及作用机制研究”(81774000)

作者简介: 李余钊 (1994—), 男, 硕士。Tel: 18666113032 E-mail: liyz94@163.com

*通信作者 袁经权 (1967—), 男, 研究员, 主要从事中药及天然药物研究与开发。Tel: (0771)3946492 E-mail: yjqgx@163.com

蔓延,对我国生态环境和农业经济造成巨大破坏^[1]。紫茎泽兰虽为2003年首批入侵植物排名第一的植物^[2],但紫茎泽兰在蔓延过程中逐渐被我国人民认识和利用,自20世纪70年代起,已有典籍记载应用中医药理论对其进行临床应用研究,其全草具活血调经、清热解毒的功效,内用可治感冒发热、月经不调、跌打肿痛,外用可治足癣、无名肿痛、外伤出血^[3];且根据现代药理研究表明紫茎泽兰具有抗炎、抗菌、抗氧化、抗肿瘤等活性^[4]。为充分利用紫茎泽兰,系统阐明紫茎泽兰物质基础,本课题组在前期研究紫茎泽兰抗肝癌活性基础上^[5-6],现对其醋酸乙酯部位化学成分进行研究,从醋酸乙酯部位中分离得到了14个化合物,分别鉴定为对羟基苯甲酸乙酯(*p*-hydroxybenzoic acid ethyl ester, **1**)、(1*R*,4*R*)-8*α*-羟基-1-异丙基-4,7-二甲基-1,2,3,4,6,8*a*-六氢-萘-2,6-二酮 [(1*R*,4*R*)-8*α*-hydroxy-1-isopropyl-4,7-dimethyl-1,2,3,4,6,8*a*-hexahydro-naphthalene-2,6-dione, **2**]、daedalin A (**3**)、10-氧-7-羟基-去甲去氢丙呋甲酮(10-oxo-7-hydroxy-nordehydro tremetone, **4**)、咖啡酸乙酯(caffeoyl acetate, **5**)、丁香酸(syringic acid, **6**)、3-羟基-4-乙酰基苯甲酸(3-hydroxy-4-[1-oxo-ethane]-benzoic acid, **7**)、阿魏酸(ferulic acid, **8**)、对羟基苯乙醇(*p*-hydroxyphenylethyl alcohol, **9**)、原儿茶酸乙酯(protocatechuic acid ethyl ester, **10**)、4-羟基-3-异丙基苯甲酸(4-hydroxy-3-isopropyl benzoic acid, **11**)、蛇菰宁(balanophonin, **12**)、3-吲哚甲酸(indole-3-carboxylic acid, **13**)、6-甲氧基山柰酚(6-methoxy kaempferol, **14**)。其中化合物**11**为首次从天然产物中分离得出,化合物**1**、**3**、**6**、**7**、**9**、**10**、**12**~**14**为首次从泽兰属分离得到,化合物**5**为首次从紫茎泽兰中分离得到。

1 仪器与材料

Finnigan MAT-95 型质谱仪(德国 Finnigan 公司); Waters ACQUITY SQD 液相质谱仪(美国 Waters 公司); Bruker Avance III 600 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司); 中压色谱制备系统(青岛 Alga 公司); Waters 2535 半制备型高效液相色谱仪、Waters 2998 DAD 检测器、Waters 2707 自动进样器(美国 Waters 公司); 色谱柱为 Thermo Betasil C₁₈ 半制备柱(150 mm×20 mm, 5 μm; 150 mm×10 mm, 5 μm, 美国 Thermo 公司); D101 大孔树脂(青岛海洋化工厂); 薄层色谱硅胶 H、300~400 目柱

色谱用硅胶(烟台江友硅胶开发有限公司); CHP-20P MCI 凝胶(75~150 μm, 日本三菱化学公司); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(美国 GE 公司); HPLC 级乙腈(美国 Tedia 公司); 常规试剂均为分析纯(天津博迪化工公司)。

药材采集于广西南宁,经广西中医药大学药用植物教研室韦松基教授鉴定为菊科植物紫茎泽兰 *Eupatorium adenophorum* Spreng. 的全草,药材标本(SC0862)存放于中南民族大学药学院标本馆。

2 提取与分离

紫茎泽兰全草 19.0 kg,阴干,粉碎,以 95%乙醇冷浸提取得提取液,减压回收乙醇,浓缩至无醇味,得到浸膏。浸膏加入蒸馏水震荡均匀分散,依次加入石油醚、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取。分别得到相应部位。醋酸乙酯部位(180 g)经 D101 大孔树脂色谱得到 A₁~A₃ 部分。浓缩 A₁ 部分(102 g)经中压硅胶(300~400 目)柱色谱分离,以二氯甲烷-丙酮(100:1→2:1)梯度洗脱,薄层色谱(TLC)检测,合并洗脱液得 18 个组分 Fr. 1~18。组分 Fr. 4 (413 mg)先后经 HPLC 半制备色谱分离(Thermo Betasil C₁₈ 柱,250 mm×10 mm, 5 μm, 乙腈-水 19:81→47.5:52.5, 两相均含 0.1%甲酸),制备薄层色谱分离(石油醚-醋酸乙酯 3:1, 展开 2 次)得到化合物 **1** (10.3 mg)。组分 Fr. 9 (832.3 mg)经过 HPLC 半制备色谱分离(Thermo Betasil C₁₈ 柱,250 mm×20 mm, 5 μm, 乙腈-水 30:70→68:32, 两相均含 0.1%甲酸)得到组分 Fr. 9-1~9-8, Fr. 9-1 (227.3 mg)经过制备薄层色谱分离(石油醚-醋酸乙酯 4:1, 展开 2 次),得到化合物 **2** (20.5 mg)。Fr. 9-8 (150.3 mg)经过甲醇重结晶得到化合物 **3** (126.5 mg)。组分 Fr. 10 (405.3 mg)经过 LH-20 葡聚糖凝胶得到组分 Fr. 10-1~10-3, 组分 Fr. 10-3 (309.3 mg)经过 HPLC 半制备色谱分离(Thermo Betasil C₁₈ 柱,250 mm×10 mm, 5 μm, 乙腈-水 16:84→30:70, 两相均含 0.1%甲酸),得到组分 Fr. 10-3-1~10-3-7, 经分析组分 Fr. 10-3-3 和 Fr. 10-3-7 为单体化合物,即化合物 **4** (13.1 mg)和 **5** (13.8 mg)。组分 Fr. 10-3-1 (35.9 mg)经过制备薄层色谱(石油醚-醋酸乙酯 3:1, 展开 3 次)得到化合物 **6** (13.9 mg)和 **7** (15.3 mg)。组分 Fr. 10-3-5 (57.1 mg)经过 HPLC 半制备色谱分离(Thermo Betasil C₁₈ 柱,250 mm×10 mm, 5 μm, 乙腈-水 12:88, 两相均含 0.1%甲酸)得到化合物 **8** (21.9 mg)。组分 Fr. 11

(1.922 4 g) 经过 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶得到组分 Fr. 11-1~11-5。其中组分 Fr. 11-4 (370.4 mg) 经过 HPLC 半制备色谱分离 (Thermo Betasil C₁₈ 柱, 250 mm×10 mm, 5 μm, 乙腈-水 15:85→28:72, 两相均含 0.1%甲酸) 得到化合物 **9** (22.9 mg)、**10** (21.9 mg)、**11** (82.3 mg)、**12** (7.4 mg)。组分 Fr. 11-5 (77.1 mg) 经过 HPLC 半制备色谱分离 (Thermo Betasil C₁₈ 柱, 250 mm×10 mm, 5 μm, 乙腈-水 20:80→50:50, 两相均含 0.1%甲酸), 得到化合物 **13** (10.4 mg)。组分 Fr. 12 (3.366 8 g) 经过 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶色谱得到化合物 **14** (8.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色块状晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 165 [M-H]⁻, 167 [M+H]⁺, 分子式 C₉H₁₀O₃。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 1.36 (3H, t, J = 7.1 Hz, -OCH₂CH₃), 4.31 (2H, q, J = 7.1 Hz, -OCH₂CH₃), 6.83 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2, 6), 7.87 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 122.4 (C-1), 132.7 (C-2, 6), 116.1 (C-3, 5), 163.6 (C-4), 168.3 (C-7), 61.7 (C-8), 14.7 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为对羟基苯甲酸乙酯。

化合物 **2**: 无色块状晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 247 [M-H]⁻, 249 [M+H]⁺, 分子式 C₁₅H₂₀O₃。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.73 (3H, d, J = 6.8 Hz, 10-CH₃), 0.91 (3H, d, J = 6.5 Hz, 11-CH₃), 1.23 (3H, d, J = 6.5 Hz, 12-CH₃), 1.50~1.58 (1H, m, H-9), 1.90 (3H, s, 13-CH₃), 2.12 (1H, dd, J = 14.4, 12.7 Hz, H-3a), 2.43 (1H, dd, J = 8.4, 1.4 Hz, H-1), 2.61 (1H, ddd, J = 14.5, 6.4, 1.6 Hz, H-3b), 3.27 (1H, m, H-4), 6.22 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-5), 6.51 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 68.2 (C-1), 209.0 (C-2), 46.3 (C-3), 32.1 (C-4), 161.9 (C-4a), 124.2 (C-5), 187.0 (C-6), 135.0 (C-7), 145.6 (C-8), 73.8 (C-8a), 27.2 (C-9), 20.8 (C-10), 24.5 (C-11), 17.2 (C-12), 15.4 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为 (1*R*,4*R*)-8*αα*-羟基-1-异丙基-4,7-二甲基-1,2,3,4,6,8*a*-六氢化萘-2,6-二酮。

化合物 **3**: 黄色油状液体, ESI-MS m/z : 191 [M-H]⁻, 193 [M+H]⁺, 分子式 C₁₁H₁₂O₃。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 1.26 (3H, s, 10-CH₃), 3.46 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-9b), 3.55 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-9a), 5.61 (1H, d, J = 9.8 Hz, H-3), 6.34 (1H, d, J = 9.8 Hz,

H-4), 6.40 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-8), 6.49 (1H, dd, J = 8.6, 2.9 Hz, H-7), 6.56 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 79.6 (C-2), 129.2 (C-3), 125.4 (C-4), 123.2 (C-4a), 117.7 (C-5), 152.3 (C-6), 116.4 (C-7), 113.7 (C-8), 147.0 (C-8a), 68.2 (C-9), 22.7 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为 daedalin A。

化合物 **4**: 白色固体, ESI-MS m/z : 217 [M-H]⁻, 219 [M+H]⁺, 分子式 C₁₂H₁₀O₄。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ: 2.59 (3H, s, 12-CH₃), 2.61 (3H, s, 9-CH₃), 7.60 (1H, brs, H-3), 7.80 (1H, brs, H-4), 8.00 (1H, brs, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ: 154.7 (C-2), 114.8 (C-3), 113.3 (C-4), 129.8 (C-4a), 135.8 (C-5), 117.0 (C-6), 144.0 (C-7), 148.0 (C-7a), 197.1 (C-8), 26.8 (C-9), 188.3 (C-10), 26.6 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为 10-氧-7-羟基-去甲去氢丙呋甲酮。

化合物 **5**: 黄色固体, ESI-MS m/z : 207 [M-H]⁻, 209 [M+H]⁺, 分子式 C₁₁H₁₂O₄。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ: 1.26 (3H, t, J = 7.1 Hz, H-OCH₂CH₃), 4.18 (2H, q, J = 7.1 Hz, H-OCH₂CH₃), 6.28 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 6.88 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 7.04 (1H, dd, J = 8.1, 1.7 Hz, H-6), 7.16 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2), 7.54 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ: 122.5 (C-1), 116.3 (C-2), 148.5 (C-3), 146.1 (C-4), 115.7 (C-5), 127.6 (C-6), 145.5 (C-7), 115.1 (C-8), 167.4 (C-9), 60.5 (C-10), 14.6 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为咖啡酸乙酯。

化合物 **6**: 白色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 197 [M-H]⁻, 分子式 C₉H₁₀O₅。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 3.88 (6H, s, 8, 9-OCH₃), 7.33 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 139.8 (C-4), 148.5 (C-3, 5), 108.0 (C-2, 6), 126.9 (C-1), 170.2 (C-7), 56.6 (C-8, 9)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为丁香酸。

化合物 **7**: 黄色固体, ESI-MS m/z : 179 [M-H]⁻, 181 [M+H]⁺, 分子式 C₉H₈O₄。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 2.69 (3H, s, H-9), 7.52 (1H, brs, H-2), 7.55 (1H, dd, J = 8.2, 1.3 Hz, H-6), 7.98 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 206.3 (C-8), 168.5 (C-7), 162.7 (C-3), 138.8 (C-1), 132.5 (C-5), 123.8 (C-4), 120.7 (C-6), 120.1 (C-2), 27.4 (C-9)。以

上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 3-羟基-4-乙酰基苯甲酸。

化合物 **8**: 白色晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 193 $[M-H]^-$, 195 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{10}H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 3.89 (3H, s, 8-OCH₃), 6.31 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 6.81 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 7.06 (1H, dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, H-6), 7.18 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.60 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 127.8 (C-1), 111.6 (C-2), 150.5 (C-3), 149.4 (C-4), 116.4 (C-5), 124.0 (C-6), 146.9 (C-7), 115.9 (C-8), 171.0 (C-9), 56.4 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为阿魏酸。

化合物 **9**: 棕色油状液体, ESI-MS m/z : 137 $[M-H]^-$, 139 $[M+H]^+$, 分子式 $C_8H_{10}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 2.71 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7), 3.68 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-8), 6.70 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 7.03 (2H, brd, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 130.9 (C-1, 2, 6), 116.1 (C-3, 5), 156.7 (C-4), 64.6 (C-7), 39.4 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为对羟基苯乙醇。

化合物 **10**: 白色固体, ESI-MS m/z : 181 $[M-H]^-$, 分子式 $C_9H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 1.33 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-9), 4.30 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-8), 6.90 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 7.45 (1H, brd, $J = 8.2$ Hz, H-6), 7.50 (1H, brs, H-2); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 123.1 (C-1), 117.1 (C-2), 145.5 (C-3), 150.6 (C-4), 115.7 (C-5), 123.2 (C-6), 166.5 (C-7), 60.9 (C-8), 14.6 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为原儿茶酸乙酯。

化合物 **11**: 粉红色固体, ESI-MS m/z : 179 $[M-H]^-$, 181 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{10}H_{12}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 1.24 (6H, d, $J = 7.0$ Hz, 9, 10-CH₃), 3.36 (1H, m, H-8), 6.93 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 7.77 (1H, dd, $J = 8.3, 1.9$ Hz, H-6), 7.92 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 122.3 (C-1), 129.9 (C-2), 135.4 (C-3), 159.7 (C-4), 115.5 (C-5), 129.1 (C-6), 168.6 (C-7), 27.5 (C-8), 22.6 (C-9, 10)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为 4-羟基-3-异丙基苯甲酸。

化合物 **12**: 黄色油状液体, ESI-MS m/z : 355 $[M-H]^-$, 357 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{20}H_{20}O_6$ 。 1H -NMR (600

MHz, CD_3COCD_3) δ : 3.64 (1H, q, $J = 6.2$ Hz, H-8), 3.83 (3H, brs, 10-OCH₃), 3.91 (2H, m, H-9), 3.93 (3H, s, 10'-CH₃), 5.67 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-7), 6.67 (1H, dd, $J = 15.8, 7.7$ Hz, H-8'), 6.83 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.89 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6), 7.06 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 7.31 (1H, brs, H-2'), 7.33 (1H, brs, H-6'), 7.60 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7'), 9.64 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-9'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 133.7 (C-1), 110.5 (C-2), 148.4 (C-3), 147.5 (C-4), 115.7 (C-5), 119.7 (C-6), 89.4 (C-7), 54.2 (C-8), 64.3 (C-9), 56.2 (C-10), 129.0 (C-1'), 113.4 (C-2'), 145.6 (C-3'), 152.4 (C-4'), 131.2 (C-5'), 119.7 (C-6'), 154.2 (C-7'), 127.1 (C-8'), 193.9 (C-9'), 56.4 (C-10')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为蛇菰宁。

化合物 **13**: 无色油状液体, ESI-MS m/z : 160 $[M-H]^-$, 162 $[M+H]^+$, 分子式 $C_9H_7NO_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.19~7.24 (2H, m, H-5, 6), 7.53 (1H, dd, $J = 6.3, 2.1$ Hz, H-7), 8.07 (1H, brd, $J = 2.9$ Hz, H-2), 8.18 (1H, m, H-4); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 133.0 (C-2), 108.5 (C-3), 121.9 (C-4), 122.1 (C-5), 123.3 (C-6), 112.9 (C-7), 137.8 (C-8), 127.4 (C-9), 166.6 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为 3-吲哚甲酸。

化合物 **14**: 黄色粉末状固体, ESI-MS m/z : 315 $[M-H]^-$, 317 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{16}H_{12}O_7$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 3.88 (3H, s, 11-OCH₃), 6.63 (1H, s, H-8), 7.02 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 8.17 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 136.2 (C-2), 147.1 (C-3), 176.8 (C-4), 152.4 (C-5), 131.6 (C-6), 157.7 (C-7), 94.5 (C-8), 153.1 (C-9), 104.5 (C-10), 60.8 (C-11), 123.3 (C-1'), 116.2 (C-2', 6'), 130.5 (C-3', 5'), 160.1 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为 6-甲氧基山柰酚。

参考文献

- [1] 贾桂康, 薛跃规. 紫茎泽兰和飞机草在广西的入侵生境植物多样性分析 [J]. 生态环境学报, 2011, 20(5): 819-823.
- [2] 周启武, 龙凤, 王绍梅, 等. 入侵植物紫茎泽兰的危害及综合防控与利用 [J]. 动物医学进展, 2014, 32(5): 108-113.
- [3] 云南省药物研究所. 云南药用植物名录 [M]. 昆明: 云

- 南省药物研究所, 1975.
- [4] 李永明, 李正跃, 叶敏. 紫茎泽兰不同部位的化学成分及其生物活性 [J]. 云南农业大学学报: 自然科学版, 2008, 23(1): 42-46.
- [5] Chen H, Zhou B, Yang J, *et al.* Essential oil derived from *Eupatorium adenophorum* Spreng mediates anticancer effect by inhibiting STAT3 and Akt activation to induce apoptosis in hepatocellular carcinoma [J]. *Front Pharmacol*, 2018, doi: 10.3389/fphar.2018.00483.
- [6] 陈豪, 杨洁, 杨新洲, 等. 紫茎泽兰抗肝癌活性研究 [J]. 中药材, 2018, 41(5): 1211-1214.
- [7] 张鹏耀, 舒任庚, 严喜鸾, 等. 山蜡梅化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2017, 52(18): 1594-1596.
- [8] He L, Yang J, Cao A C, *et al.* A new sesquiterpenoid from *Eupatorium adenophorum* Spreng [J]. *Chin J Chem*, 2006, 24(10): 1375-1377.
- [9] Morimura K, Yamazaki C, Hattori Y, *et al.* A tyrosinase inhibitor, daedalin A, from mycelial culture of *Daedalea dickinsii* [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2007, 71(11): 2837-2840.
- [10] Zheng G W, Luo S H, Li S F, *et al.* Specialized metabolites from *Ageratina adenophora*, and their inhibitory activities against pathogenic fungi [J]. *Phytochemistry*, 2018, 148: 57-62.
- [11] 夏光惠, 毕德文, 李宏哲, 等. 土丹参根中的三萜类和酚酸类成分 [J]. 中草药, 2019, 50(5): 1043-1047.
- [12] 秦小萍, 林壁润, 王振中. 灰色变异链霉菌 2507 抑菌活性成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(6): 998-1000.
- [13] Elsbaey M, Tanaka C, Miyamoto T. New secondary metabolites from the mangrove endophytic fungus *Aspergillus versicolor* [J]. *Phytochem Lett*, 2019, 32: 70-76.
- [14] 刘瑞, 宋亚玲, 刘莉娜, 等. 腰痹通胶囊化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2018, 49(3): 549-553.
- [15] Park C H, Kim K H, Lee I K, *et al.* Phenolic constituents of *Acorus gramineus* [J]. *Arch Pharm Res*, 2011, 34(8): 1289-1296.
- [16] 王剑丽, 瞿璐, 阮静雅, 等. 花生衣化学成分了与结构鉴定 [J]. 天津中医药大学学报, 2019, 38(2): 175-179.
- [17] Pezzato C, Nguyen M T, Cheng C, *et al.* An efficient artificial molecular pump [J]. *Tetrahedron*, 2017, 73(33): 4849-4857.
- [18] 曾孝杰, 王国才, 吴霞, 等. 山沉香化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(13): 1721-1725.
- [19] 何江波, 欧阳芬, 张燊, 等. 刺山柑化学成分研究 [J]. 云南农业大学学报: 自然科学, 2018, 33(3): 558-562.
- [20] 马久太, 卢新义, 孙宝平, 等. 红花中影响山柰素含量测定的化合物研究 [J]. 西北药学杂志, 2015, 30(6): 679-681.