

新疆一枝蒿的化学成分研究

夏少立^{1,2}, 曹悦², 李庆林^{1*}, 程志红^{2*}

1. 安徽中医药大学 新安医学教育部重点实验室, 安徽 合肥 230038

2. 复旦大学药学院 天然药物学系, 上海 201203

摘要: 目的 研究一枝蒿 *Artemisia rupestris* 干燥带根全草的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及半制备高效液相色谱法分离纯化; 通过核磁共振、质谱等波谱数据分析鉴定化合物的结构。结果 从一枝蒿全草 70% 乙醇提取物的石油醚和醋酸乙酯萃取物中共分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 2 α -(2',4'-hexadiynoyl)-1,6-dioxaspiro [4,5]-deca-3-ene (1)、大萹酚 (2)、香草酸乙酯 (3)、亚麻酸甲酯 (4)、8,11-十八碳二烯酸甲酯 (5)、香豆酸二十烷酯 (6)、大萹素 (7)、2,5-二叔丁基苯酚 (8)、珊瑚菜内酯 (9)、紫丁香酸 (10)、7-甲氧基香豆素 (11)、香草醛 (12)、欧前胡素 (13)、千层纸素 A (14)、5-羟基-3,4',6,7-二甲氧基黄酮 (15)、芥酸酰胺 (16)、octadecyl 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl) propanoate (17) 和 3,5,3',4'-四羟基-6,7-二甲氧基黄酮 (18)。结论 除化合物 1、4、11~14 和 18 为首次从该植物中分离得到外, 其余化合物均为首次从蒿属植物中分离得到。

关键词: 一枝蒿; 聚炔; 珊瑚菜内酯; 7-甲氧基香豆素; 欧前胡素; 千层纸素 A

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)13-3393-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.13.005

Chemical constituents of *Artemisia rupestris*

XIA Shao-li^{1,2}, CAO Yue², LI Qing-lin¹, CHENG Zhi-hong²

1. Key Laboratory of Xin'an Medicine, Ministry of Education, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230038, China

2. Department of Natural Medicine, School of Pharmacy, Fudan University, Shanghai 201203, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of the whole plants of *Artemisia rupestris*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography and semi-preparative HPLC. The structures of the isolated compounds were identified by NMR and MS spectroscopic method. **Results** Eighteen compounds were isolated and purified, which structures were identified as 2 α -(2',4'-hexadiynoyl)-1,6-dioxaspiro [4,5]-deca-3-ene (1), chrysophanol (2), ethyl vanillate (3), methyl linolenate (4), 8,11-octadecadienoic acid methyl ester (5), eicosane coumaric acid ester (6), emodin (7), 2,5-di-*tert*-butylphenol (8), phellopterin (9), syringic acid (10), 7-methoxycoumarin (11), vanillin (12), imperatorin (13), oroxylin A (14), 5-hydroxy-3,4',6,7-tetramethoxyflavone (15), erucylamide (16), octadecyl 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl) propanoate (17) and 3,5,3',4'-tetrahydroxy-6,7-dimethoxyflavone (18). **Conclusion** Compounds 1, 4, 11—14 and 18 are isolated from *A. rupestris* for the first time, and all the other compounds were isolated from the genus *Artemisia* for the first time.

Key words: *Artemisia rupestris* L.; polyacetylenes; phellopterin; 7-methoxycoumarin; imperatorin; oroxylin A

一枝蒿为菊科 (Asteraceae) 蒿属 *Artemisia* L. 植物岩蒿 *Artemisia rupestris* L. 的干燥带根全草。一枝蒿为我国传统维药,《新疆药用植物志》中记载其具有清热解毒、祛风活血、散瘀消肿、健胃消食等功效; 主要用于感冒头痛、消化不良、跌打损伤、

大便秘结等症^[1]。现代药理研究表明, 一枝蒿具有良好的抗病毒、抗炎、抗氧化、保肝降酶等生物活性^[2]。目前为止, 已从该植物中主要发现黄酮类、倍半萜类、倍半萜生物碱类、噻吩类等成分^[2-3]。近年来发现该植物中的倍半萜和黄酮类化合物具有

收稿日期: 2019-10-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (81473421)

作者简介: 夏少立 (1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为中药药效物质基础及质量控制研究。

*通信作者 李庆林 (1968—), 教授。Tel: (0551)65169371 E-mail: liqinglin@ahtcm.edu.cn

程志红 (1973—), 教授。Tel: (021)51980137 E-mail: chengzh@fudan.edu.cn

良好的抗流感病毒活性^[4-5],为了进一步明确其化学成分,本研究对采自新疆的一枝蒿进行化学成分的研究,从其全草的 70%乙醇提取物中分得 18 个化合物。经理化鉴定和波谱数据分别鉴定为 2 α -(2',4'-hexadiynoyl)-1,6-dioxaspiro [4,5]-deca-3-ene (**1**)、大黄酚(chrysophanol, **2**)、香草酸乙酯(ethyl vanillate, **3**)、亚麻酸甲酯(methyl linolenate, **4**)、8,11-十八碳二烯酸甲酯(8,11-octadecadienoic acid methyl ester, **5**)、香豆酸二十烷酯(eicosane coumaric acid ester, **6**)、大黄素(emodin, **7**)、2,5-二叔丁基苯酚(2,5-di-*tert*-butylphenol, **8**)、珊瑚菜内酯(phellopterin, **9**)、紫丁香酸(syringic acid, **10**)、7-甲氧基香豆素(7-methoxycoumarin, **11**)、香草醛(vanillin, **12**)、欧前胡素(imperatorin, **13**)、千层纸素 A (oroxylin A, **14**)、5-羟基-3,4',6,7-四甲氧基黄酮(5-hydroxy-3,4',6,7-tetramethoxyflavone, **15**)、芥酸酰胺(erucylamide, **16**)、octadecyl 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl) propanoate (**17**)、3,5,3',4'-四羟基-6,7-二甲氧基黄酮(3,5,3',4'-tetrahydroxy-6,7-dimethoxyflavone, **18**)。化合物**2**、**3**、**5**~**10**、**15**~**17**为首次从蒿属植物中分离得到,化合物**1**、**4**、**11**~**14**、**18**为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Autopol VI 型旋光仪(美国鲁道夫公司); EasySep-1010 型半制备液相色谱仪(上海通微分析技术有限公司); 制备色谱柱为 Pronto SIL C₁₈ 柱(250 mm×10.0 mm, 10 μ m); Thermo Velos Pro Dual-Pressure 型低分辨 ESI 线性离子阱质谱仪(美国); GCT Premier 气质联用仪(美国 Waters 公司); Bruker DRX 400 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); 色谱柱硅胶 H(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(瑞典 Pharmacia 公司); 薄层色谱板 HGF₂₅₄(烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂); 石油醚、丙酮和醋酸乙酯等试剂为分析纯。

一枝蒿药材购于新疆西部加斯特药业有限公司,为人工种植品,经复旦大学药学院天然药物学系程志红教授鉴定为菊科蒿属植物岩蒿 *Artemisia rupestris* L. 的干燥带根全草,凭证标本(CZH20150720)保存于复旦大学药学院天然药物学系。

2 提取与分离

干燥一枝蒿带根全草 50 kg,粉碎后,用 70% 乙醇热回流提取 2 次,每次 3 h。合并提取液,于 50 $^{\circ}$ C 下减压浓缩,得到浸膏 9.3 kg。所得浸膏分批

用蒸馏水混悬,依次以等体积的石油醚和醋酸乙酯萃取,得石油醚萃取物 47.4 g 和醋酸乙酯萃取物 637.1 g。取石油醚萃取物(47.4 g)经硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯(25:1、10:1、5:1、3:1、1:1)梯度洗脱,得到 5 个组分(P₁~P₅)。组分 P₁(6.2 g)和 P₂(7.3 g)均经反复硅胶柱色谱和半制备高效液相色谱分离纯化,分别得到化合物 **1**(4.3 mg)、**2**(2.9 mg)和 **3**(6.3 mg)。取醋酸乙酯部位(637.1 g)经硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯(14:1、10:1、3:1、1:1)梯度洗脱得到 6 个组分(E₁~E₆),其中 1:1 洗脱部分由薄层色谱监测而分成 3 个组分(E₄~E₆)。组分 E₁(5.3 g)经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、及半制备高效液相色谱分离纯化得到 **4**(2.7 mg)和 **5**(8.9 mg)。组分 E₃(15.6 g)经硅胶柱色谱和半制备高效液相色谱分离纯化得到化合物 **6**(18.9 mg)和 **7**(6.2 mg)。组分 E₄(120.6 g)经反复硅胶柱色谱和半制备高效液相色谱分离纯化得到化合物 **8**(10.3 mg)和 **9**(8.1 mg)。组分 E₅(27.9 g)和 E₆(11.3 g)均经 ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、及半制备高效液相色谱分离纯化,分别得到化合物 **10**(6.8 mg)、**11**(12.1 mg)、**12**(7.3 mg)、**13**(4.7 mg)、**14**(4.5 mg)、**15**(6.8 mg)、**16**(5.1 mg)、**17**(6.2 mg)和 **18**(1.9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末。[α]_D²⁵ -12.0 $^{\circ}$ (c 0.30, MeOH); ESI-MS *m/z*: 231 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.20 (2H, dd, *J* = 12.4, 4.0 Hz, H-6, 7), 4.63 (1H, brs, H-8), 4.11 (1H, ddd, *J* = 7.9, 7.9, 2.0 Hz, H-1a), 3.82 (1H, dd, *J* = 7.6, 3.2 Hz, H-1b), 2.00 (3H, s, H-14), 1.79~1.82 (2H, m, H-4), 1.66~1.74 (2H, m, H-2, 3); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 64.4 (C-1), 24.4 (C-2), 19.3 (C-3), 32.7 (C-4), 113.0 (C-5), 138.1 (C-6), 126.8 (C-7), 78.8 (C-8), 168.1 (C-9), 80.6 (C-10), 71.0 (C-11), 78.9 (C-12), 64.4 (C-13), 5.0 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[6],故鉴定化合物 **1** 为 2 α -(2',4'-hexadiynoyl)-1,6-dioxaspiro [4,5]-deca-3-ene。

化合物 **2**: 黄色粉末。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 224; ESI-MS *m/z*: 253 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 12.12 (1H, s, 8-OH), 12.01 (1H, s, 1-OH), 7.83 (1H, dd, *J* = 4.2, 0.8 Hz, H-6), 7.68 (2H, m, H-4, 5), 7.30 (1H, dd, *J* = 4.2, 0.8 Hz, H-7), 7.11 (1H, d, *J* =

0.9 Hz, H-2), 2.47 (3H, s, 3-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 162.6 (C-1), 124.7 (C-2), 149.5 (C-3), 121.5 (C-4), 133.5 (C-4a), 120.1 (C-5), 137.1 (C-6), 124.5 (C-7), 162.9 (C-8), 116.1 (C-8a), 192.7 (C-9), 113.9 (C-9a), 182.2 (C-10), 133.8 (C-10a), 22.4 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为大黄酚。

化合物 **3**: 无色针状结晶 (甲醇)。ESI-MS *m/z*: 197 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.67 (1H, dd, *J* = 5.4, 1.2 Hz, H-6), 7.58 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-3), 6.96 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, H-5), 4.37 (2H, q, *J* = 7.1 Hz, -OCH₂), 3.97 (3H, s, -OCH₃), 1.41 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 122.8 (C-1), 111.9 (C-2), 150.1 (C-3), 146.1 (C-4), 114.1 (C-5), 124.3 (C-6), 166.6 (C-7), 60.9 (-OCH₂), 14.5 (-CH₃), 56.3 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为香草酸乙酯。

化合物 **4**: 无色油状液体。HR-EI-TOF-MS *m/z*: 292.240 2 [M]⁺ (计算值 292.239 7, C₁₉H₃₂O₂), 分子式为 C₁₉H₃₂O₂; EI-MS 碎片离子 *m/z*: 67 (80%), 79 (100%), 95 (85%), 108 (77%), 121 (30%), 135 (20%), 149 (15%), 173 (5%), 236 (10%)。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 5.30 (6H, m, H-9, 10, 12, 13, 15, 16), 3.60 (3H, s, -OCH₃), 2.81 (4H, m, H-11, 14), 2.30 (2H, s, H-2), 2.00 (4H, m, H-8, 17), 1.55 (2H, m, H-3), 1.28~1.34 (8H, m, H-4~7), 0.93 (3H, m, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 176.0 (C-1), 34.8 (C-2), 23.8 (C-3), 30.2 (C-4), 30.3 (C-5), 30.7 (C-6), 30.8 (C-7), 28.1 (C-8), 132.7 (C-9), 128.2 (C-10), 26.5 (C-11), 130.8 (C-12), 129.2 (C-13), 26.4 (C-14), 128.9 (C-15), 131.1 (C-16), 21.5 (C-17), 14.7 (C-18), 52.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为亚麻酸甲酯。

化合物 **5**: 淡黄色油状物。HR-EI-TOF-MS *m/z*: 294.255 9 [M]⁺ (计算值 294.255 3, C₁₉H₃₄O₂), 分子式为 C₁₉H₃₄O₂; EI-MS 碎片离子 *m/z*: 55 (70%), 67 (100%), 81 (90%), 95 (70%), 150 (20%), 220 (5%), 263 (15%), 294 (30%)。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 5.34 (4H, m, H-8, 9, 11, 12), 3.65 (3H, s, -OCH₃), 2.78 (2H, m, H-10), 2.31 (2H, m, H-2), 2.06 (4H, m, H-7, 13), 1.60 (2H, m, H-3), 1.32 (14H, m, H-4~6, 14~17), 0.91 (3H, m, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 175.9 (C-1), 34.8 (C-2), 26.0 (C-3), 30.3,

30.2, 28.2, 28.1, 26.6 (C-4~6, 14~16), 32.7 (C-7), 130.9 (C-8), 129.1 (C-9), 30.5 (C-10), 129.0 (C-11), 130.8 (C-12), 32.7 (C-13), 23.6 (C-17), 14.1 (C-18), 51.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为 8,11-十八碳二烯酸甲酯。

化合物 **6**: 白色蜡状固体。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 254; ESI-MS *m/z*: 445 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.67 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 7.45 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.89 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3, 5), 6.34 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8), 4.22 (1H, t, *J* = 6.7 Hz, H-10), 1.72 (2H, m, H-28), 1.50~1.10 (34H, m, H-10~28), 0.90 (3H, t, *J* = 6.8 Hz, H-29); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 158.2 (C-1), 130.1 (C-2, 6), 116.0 (C-3), 144.7 (C-4), 115.5 (C-5), 127.1 (C-7), 130.1 (C-8), 168.1 (C-9), 65.0 (C-10), 32.1 (C-11), 29.8 (C-12~25), 28.9 (C-26), 26.01 (C-27), 22.8 (C-28), 14.3 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为香豆酸二十烷酯。

化合物 **7**: 黄色针状结晶 (甲醇)。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 224, 278; ESI-MS *m/z*: 269 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.02 (1H, s, 8-OH), 11.95 (1H, s, 1-OH), 11.37 (1H, brs, OH-6), 7.41 (1H, s, H-4), 7.10 (1H, s, H-2), 7.05 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-5), 6.54 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-7), 2.36 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 161.4 (C-1), 124.1 (C-2), 148.2 (C-3), 120.5 (C-4), 132.8 (C-4a), 108.9 (C-5), 165.6 (C-6), 107.9 (C-7), 164.4 (C-8), 108.8 (C-8a), 189.7 (C-9), 113.3 (C-9a), 181.3 (C-10), 135.1 (C-10a)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为大黄素。

化合物 **8**: 白色粉末。ESI-MS *m/z*: 205 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.45 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-3), 7.23 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-4), 7.21 (1H, s, H-6), 4.64 (1H, s, 1-OH), 1.34 (18H, m, 6×CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 149.1 (C-1), 139.9 (C-2), 125.9 (C-3), 125.2 (C-4), 148.8 (C-5), 120.0 (C-6), 35.5 (C-7), 35.9 (C-8), 31.8, 30.8 (6×CH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 2,5-二叔丁基苯酚。

化合物 **9**: 淡黄色油状物。ESI-MS *m/z*: 301 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 8.27 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-4), 7.83 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-2'), 7.23 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-3'), 6.30 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-3), 5.56 (1H, t, *J* = 7.4 Hz, H-2''), 4.83 (2H, d, *J* = 7.5 Hz,

H-1''), 4.22 (3H, s, 5-OCH₃), 1.70 (3H, s, 3''-CH₃), 1.64 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 170.2 (C-2), 113.1 (C-3), 147.0 (C-4), 144.4 (C-5, 9), 114.9 (C-6), 149.3 (C-7), 126.9 (C-8), 107.7 (C-10), 145.1 (C-2'), 106.4 (C-3'), 71.0 (C-1''), 121.0 (C-2''), 141.5 (C-3''), 61.4 (5-OCH₃), 25.9 (3''-CH₃), 18.0 (3''-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为珊瑚菜内酯。

化合物 **10**: 白色粉末。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 220, 280; ESI-MS m/z : 199 [M+H]⁺, 221 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.34 (2H, s, H-3, 5), 3.89 (6H, s, 2×OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 141.7 (C-1), 148.8 (C-2, 6), 108.4 (C-3, 5), 122.2 (C-4), 56.8 (2×OCH₃), 170.2 (-COOH)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为紫丁香酸。

化合物 **11**: 淡黄色油状物。ESI-MS m/z : 177 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.86 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 7.51 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.91 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8), 6.87 (1H, t, J = 8.5 Hz, H-6), 6.22 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 3.88 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 164.7 (C-2), 113.9 (C-3), 145.8 (C-4), 130.4 (C-5), 113.4 (C-6), 163.4 (C-7), 101.7 (C-8), 157.2 (C-9), 114.0 (C-10), 56.4 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为 7-甲氧基香豆素。

化合物 **12**: 黄色油状物。ESI-MS m/z : 153 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.75 (1H, s, H-7), 7.44 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-6), 7.42 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2), 6.95 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-5), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 130.7 (C-1), 111.2 (C-2), 149.7 (C-3), 154.7 (C-4), 116.3 (C-5), 127.9 (C-6), 192.9 (C-7), 56.4 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为香草醛。

化合物 **13**: 淡黄色油状物。ESI-MS m/z : 293 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 8.03 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.88 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 7.56 (1H, s, H-5), 6.95 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-3'), 6.38 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 5.57 (1H, t, J = 8.6 Hz, H-2''), 4.98 (2H, d, J = 7.3 Hz, H-1''), 1.70 (3H, s, 3''-CH₃), 1.64 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 162.8 (C-2), 114.9 (C-3), 146.8 (C-4), 115.2 (C-5), 127.8 (C-6), 150.1 (C-7), 132.4 (C-8),

145.1 (C-9), 117.9 (C-10), 148.5 (C-2'), 107.9 (C-3'), 70.9 (C-1''), 120.9 (C-2''), 140.0 (C-3''), 25.9 (3''-CH₃), 18.0 (3''-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为欧前胡素。

化合物 **14**: 黄色粉末。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 213, 272, 318; ESI-MS m/z : 285 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.93 (1H, s, 5-OH), 10.85 (1H, s, 7-OH), 8.04 (2H, dd, J = 6.7, 1.6 Hz, H-2', 6'), 7.60 (1H, m H-4'), 7.57 (2H, m, H-3', 5'), 6.95 (1H, s, H-3), 6.63 (1H, s, H-8), 3.73 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.3 (C-2), 104.7 (C-3), 182.3 (C-4), 152.8 (C-5), 131.5 (C-6), 157.6 (C-7), 94.4 (C-8), 152.6 (C-9), 104.4 (C-10), 130.8 (C-1'), 126.4 (C-2', 6'), 129.2 (C-3', 5'), 132.1 (C-4'), 60.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为千层纸素 A。

化合物 **15**: 黄色粉末。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 212, 273, 337; ESI-MS m/z : 359 [M+H]⁺, 381 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.58 (1H, s, 5-OH), 8.07 (2H, d, J = 9.2 Hz, H-2', 6'), 7.15 (2H, d, J = 9.1 Hz, H-3', 5'), 6.92 (1H, s, H-8), 3.92 (3H, s, 7-OCH₃), 3.86 (3H, s, 6-OCH₃), 3.81 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.73 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 155.6 (C-2), 138.0 (C-3), 178.4 (C-4), 151.9 (C-5), 131.7 (C-6), 158.8 (C-7), 91.5 (C-8), 151.7 (C-9), 105.7 (C-10), 122.2 (C-1'), 130.1 (C-2', 6'), 114.3 (C-3', 5'), 161.5 (C-4'), 60.1 (3-OCH₃), 59.8 (6-OCH₃), 56.6 (7-OCH₃), 55.5 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **15** 为 5-羟基-3,4',6,7-四甲氧基黄酮。

化合物 **16**: 白色针状粉末。HR-EI-TOF-MS m/z : 337.334 5 (计算值 337.333 9, C₂₂H₄₃NO), 分子式为 C₂₂H₄₃NO; EI-MS 碎片离子 m/z : 59 (100%), 72 (95%), 83 (85%), 97 (78%), 136 (75%), 150 (35%), 178 (30%)。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.7 (2H, s, -NH₂), 5.35 (2H, m, H-13, 14), 2.19 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-2), 2.04 (4H, d, J = 5.6 Hz, H-12, 15), 1.56 (2H, s, H-3), 1.30 (28H, m, H-4~11, 16~21), 0.90 (3H, m, H-22); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 179.0 (C-1), 36.6 (C-2), 30.8, 30.7, 30.6, 30.5, 30.3, 28.1, 27.0 (C-3~12, 15~19), 130.9 (C-13, 14), 33.0 (C-20), 23.7 (C-21), 14.4 (C-22)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **16** 为芥酸酰胺。

化合物 **17**: 无色油状液体。HR-EI-TOF-MS m/z : 530.469 9 (计算值 530.469 3, $C_{35}H_{62}O_3$), 分子式为 $C_{35}H_{62}O_3$; EI-MS 碎片离子 m/z : 59 (60%), 69 (30%), 97 (30%), 147 (30%), 203 (20%), 219 (35%), 278 (10%), 471 (10%), 515 (50%), 530 (100%)。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.87 (2H, s, H-3', 5'), 5.29 (1H, s, 1'-OH), 3.95 (2H, t, $J = 3.6$ Hz, H-1''), 2.70 (2H, d, $J = 6.9$ Hz, H-1), 2.51 (2H, d, $J = 6.9$ Hz, H-2), 1.32 (18H, m, H-8'~10', 12'~14'), 1.20 (28H, m, H-4''~16''), 1.10 (2H, s, H-17''), 0.82 (3H, s, H-18''); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 31.1 (C-1), 35.6 (C-2), 172.5 (C-3), 152.0 (C-1'), 139.1 (C-2', 6'), 124.1 (C-3', 5'), 131.3 (C-4'), 34.4 (C-7', 11'), 30.4 (C-8'~10', 12'~14'), 63.7 (C-1''), 26.9 (C-2'', 3''), 25.1 (C-4''~16''), 22.1 (C-17''), 13.9 (C-18'')。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **17** 为 octadecyl 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl) propanoate。

化合物 **18**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 347 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 9.65, 9.48, 9.35 (各 1H, s, 3, 3', 4'-OH), 7.75 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 7.55 (1H, dd, $J = 8.4, 1.6$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.83 (1H, s, H-8), 3.91 (3H, s, -OCH₃), 3.78 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 148.1 (C-2), 135.8 (C-3), 176.1 (C-4), 151.0 (C-5), 131.4 (C-6), 158.2 (C-7), 91.1 (C-8), 151.7 (C-9), 104.2 (C-10), 122.3 (C-1'), 115.4 (C-2'), 145.2 (C-3'), 147.7 (C-4'), 115.7 (C-5'), 119.8 (C-6'), 59.9, 56.6 ($2 \times OCH_3$)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **18** 为 3,5,3',4'-四羟基-6,7-二甲氧基黄酮。

4 讨论

本研究从一枝蒿全草中分离鉴定了 1 个聚炔类 (**1**)、2 个蒽醌类 (**2**、**7**)、5 个酚酸类 (**3**、**6**、**8**、**10**、**12**)、3 个黄酮类 (**14**、**15**、**18**)、3 个香豆素类 (**9**、**11**、**13**) 和 4 个长链脂肪族类 (**4**、**5**、**16**、**17**) 成分; 其中蒽醌类成分为首次从一枝蒿中分得的化合物类型。化合物 **16** 和 **17** 可能为该植物在人工栽培环境中带入的环境污染物, 尽管此前, 这类成分也从别的中药中提取分离得到过^[20]。此外, 本课题组前期研究发现黄酮类成分是一枝蒿中抑制流感病毒神经氨酸酶的主要活性成分^[5], 本研究为一枝蒿发现了更多的潜在活性黄酮结构。

参考文献

- [1] 新疆生物土壤沙漠研究所. 新疆药用植物志 (第二册) [M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1981.
- [2] 董慧君, 蒋云涛, 俞可云, 等. 维药新疆一枝蒿的研究进展 [J]. 现代中药研究与实践, 2013, 27(4): 73-77.
- [3] Zhang C, Liu B Y, Zeng K W, et al. New sesquiterpene and thiophene derivatives from *Artemisia rupestris* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2015, 17(12): 1129-1136.
- [4] 雍建平, 阿吉艾克拜尔·艾萨. 一枝蒿酮酸酰胺衍生物的合成和抗 A₃, B 型流感病毒和单纯 I、II 型疱疹病毒活性研究 [J]. 有机化学, 2008, 28(10): 1807-1812.
- [5] Cao Y, Zang Y C, Huang X Y, et al. Chemical constituents from *Artemisia rupestris* and their neuraminidase inhibitory activity [J]. *Nat Prod Res*, 2019, doi: 10.1080/14786419.2019.1639178.
- [6] Tan R X, Jia Z J, Zhao J, et al. Sesquiterpenes and acetylenes from *Artemisia feddei* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(9): 3135-3138.
- [7] Onoda T, Wei L, Sasaki T, et al. Identification and evaluation of magnolol and chrysophanol as the principle protein tyrosine phosphatase-1B inhibitory compounds in a Kampo medicine, Masiningan [J]. *J Ethnopharmacol*, 2016, 186: 84-90.
- [8] Refaat J, Samy M N, Desoukey S Y, et al. Chemical constituents from *Chorisia chodatii*, flowers and their biological activities [J]. *Med Chem Res*, 2015, 24(7): 2939-2949.
- [9] 王明明, 曹芳, 李海涛. 密花角蒿化学成分的研究 [J]. 中成药, 2019, 41(1): 110-113.
- [10] 钱西勇, 张兴旺, 唐旭利, 等. 中国南海扁小尖柳珊瑚 *Muricella sibogae* 化学成分研究 [J]. 中国海洋药物, 2016, 35(1): 65-68.
- [11] Martinez V, Barbera O, Sanchez-Parareda J, et al. Phenolic and acetylenic metabolites from *Artemisia assoana* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(9): 2619-2624.
- [12] Liu D, Yan L, Ma L, et al. Diphenyl derivatives from coastal saline soil fungus *Aspergillus iizukae* [J]. *Arch Pharm Res*, 2015, 38(6): 1038-1043.
- [13] 杨婷, 阎光宇, 张怡平, 等. 蜈蚣藻化学成分研究 [J]. 中国海洋药物, 2019, 38(1): 37-41.
- [14] 赵爱红, 杨秀伟. 兴安白芷脂溶性部位中新的天然产物 [J]. 中草药, 2014, 45(13): 1820-1828.
- [15] 胡疆, 张卫东, 柳润辉, 等. 两面针的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(20): 1689-1691.

- [16] 李红亮, 李 俊, 赵海清, 等. 新疆千叶蓍中化学成分及其抗氧化和抗菌活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2019, 31(1): 122-128.
- [17] 杜伟东, 吴 蓓, 李志峰, 等. 小花清风藤化学成分的分离与鉴定 (II) [J]. 中草药, 2019, 50(18): 4277-4280.
- [18] 肖丽和, 王红燕, 宋少江, 等. 滇黄芩化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(3): 181-183.
- [19] Sy L K, Brown G D. Three sesquiterpenes from *Artemisia annua* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(7): 1207-1211.
- [20] 李坤平, 陈艳芬, 岳春华, 等. 布渣叶保护急性心肌缺血损伤有效部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(23): 3373-3376.
- [21] Nguyen T B L, Delalande O, Rouaud I, *et al.* *tert*-Butylphenolic derivatives from *Paenibacillus odorifer*-A case of bioconversion [J]. *Molecules*, 2018, doi: 10.3390/molecules23081951.
- [22] 王忠海, 杨 阳, 王延年. 中药沙漠嘎化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(3): 638-639.