

• 化学成分 •

矢瓣叶蟹甲草中 1 个新的 8-O-3'-型新木脂素

金 岸^{1,2}, 刘 思¹, 李 港¹, 阮汉利^{2*}

1. 湖南医药学院药学院, 湖南 怀化 418000

2. 华中科技大学 同济医学院药学院, 湖北 武汉 430030

摘要: 目的 研究矢瓣叶蟹甲草 *Parasenecio rubescens* 全草的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、MCI 小孔树脂柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及半制备高效液相色谱法对矢瓣叶蟹甲草全草化学成分进行分离纯化, 并通过 NMR 等波谱学技术鉴定所分离得到的单体化合物的结构; 运用 MTT 法测试细胞毒活性。结果 从矢瓣叶蟹甲草 90% 丙酮提取物中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 7R,8S-3-(3,4-methylenedioxybenzyl)-7,9-diangeloyloxy-5'-methoxy-9'-hydroxy-8-O-3'-neolignan (1)、黄体酮 (2)、孕甾-1,4-二烯-3,20-二酮 (3)、 β -谷甾醇 (4)、胡萝卜苷 (5)、珊瑚菜内酯 (6)、异茴芹素 (7)、咖啡酸乙酯 (8)、(+)-annuionone D (9)、(-)-asperentin (10)。结论 化合物 1~10 均为首次从该植物中分离得到。化合物 1 为 1 种新的 8-O-3'-型新木脂素, 命名为矢瓣叶蟹甲草素 W。化合物 2 和 3 为植物来源的较少见的孕甾烷类成分。化合物 1 在给药浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 时, 对小鼠黑色素瘤 B16 细胞、人肝癌 HepG2 细胞、人乳腺癌 MCF7 细胞均无明显细胞毒活性。

关键词: 矢瓣叶蟹甲草; 新木脂素; 孕甾烷; 黄体酮; 矢瓣叶蟹甲草素 W; 孕甾-1,4-二烯-3,20-二酮

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2022)02-0329-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.02.001

A new 8-O-3'-type neolignan from *Parasenecio rubescens*JIN An^{1,2}, LIU Si¹, LI Gang¹, RUAN Han-li²

1. School of Pharmaceutical Sciences, Hunan University of Medicine, Huaihua 418000, China

2. School of Pharmacy, Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the whole plant of *Parasenecio rubescens*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by using silica gel, MCI, and Sephadex LH-20 column chromatography, as well as semi-preparative HPLC. Their structures were elucidated by analysis of spectroscopic and reported data. MTT method was used for cytotoxic activity analysis. **Results** A total of 10 compounds were isolated from the acetone extract of *P. rubescens*, and they were identified as 7R,8S-3-(3,4-methylenedioxybenzyl)-7,9-diangeloyloxy-5'-methoxy-9'-hydroxy-8-O-3'-neolignan (1), progesterone (2), pregna-1,4-diene-3,20-dione (3), β -sitosterol (4), daucosterol (5), phelloptorin (6), isopimpinellin (7), ethyl caffeate (8), (+)-annuionone D (9), and (-)-asperentin (10), respectively. **Conclusion** Compounds 1—10 are isolated from *P. rubescens* for the first time. Compound 1 is a new neolignan, named pararubin W, and compounds 2 and 3 are plant-derived steroidal pregnanes, which are scarce in plant resources. Compound 1 showed no cytotoxic activity against mouse melanoma B16 cells, human hepatoma HepG2 cells and human breast cancer MCF7 cells at 100 $\mu\text{mol/L}$.

Key words: *Parasenecio rubescens* (S. Moore) Y. L. Chen; neolignan; pregnane; progesterone; pararubin W; pregna-1,4-diene-3,20-dione

菊科 (Compositae) 蟹甲草属 *Parasenecio* W. W. Smith et J. Small 植物矢瓣叶蟹甲草 *Parasenecio rubescens* (S. Moore) Y. L. Chen 为多年生草本植物, 又名牛芳草, 蝙蝠草, 主要分布于我国江西、湖南、

安徽、福建等省海拔 800~1400 m 的山谷林下或林缘灌丛中。民间以该植物全草入药, 性平, 味辛、微苦, 可以清热散结、化痰止咳, 主要用于治疗上呼吸道感染、肺热咳嗽、肺结核等疾病^[1]。

收稿日期: 2021-09-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (22077041); 湖南省教育厅优秀青年项目 (18B531); 湖南省自然科学基金青年项目 (2019JJ50422)

作者简介: 金 岸 (1986—), 男, 副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: 3405004@qq.com

*通信作者: 阮汉利, 女, 教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: ruanhl@mails.tjmu.edu.cn

在课题组前期对矢瓣叶蟹甲草化学成分研究中,首次从该植物中发现了一系列结构新颖的高度氧化没药烷型和高度氧化红没药烷型倍半萜,且部分具有较好的细胞毒活性及抗菌活性^[2-3]。为了更合理利用开发该植物资源,充分发挥其价值,本研究继续对矢瓣叶蟹甲草其它类型的化学成分进行了研究。本实验通过运用多种色谱分离手段及现代波谱技术,从矢瓣叶蟹甲草的醋酸乙酯部位分离鉴定了 10 个化合物,分别为 7R,8S-3-(3,4-methylenedioxybenzyl)-7,9-diangeloyloxy-5'-methoxy-9'-hydroxy-8-O-3'-neolignan (1)、黄体酮 (progesterone, 2)、孕甾-1,4-二烯-3,20-二酮 (pregna-1,4-diene-3,20-dione,

3)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 4)、胡萝卜苷(daucosterol, 5)、珊瑚菜内酯 (phelloptorin, 6)、异茴芹素(isopimpinellin, 7)、咖啡酸乙酯(ethyl caffeate, 8)、(+)-annuionone D (9)、(-)-asperentin (10), 结构见图 1。其中,化合物 1 为 1 种新的 8-O-3'-型新木脂素,命名为矢瓣叶蟹甲草素 W。化合物 2 和 3 为比较少见的植物来源孕甾烷类成分,为首次从蟹甲草属植物中分离得到。其余所有化合物均为首次从矢瓣叶蟹甲草中分离得到。化合物 1 对 3 种肿瘤细胞株(小鼠黑色素瘤 B16 细胞、人肝癌 HepG2 细胞、人乳腺癌 MCF 7 细胞)均无明显的体外细胞毒活性。

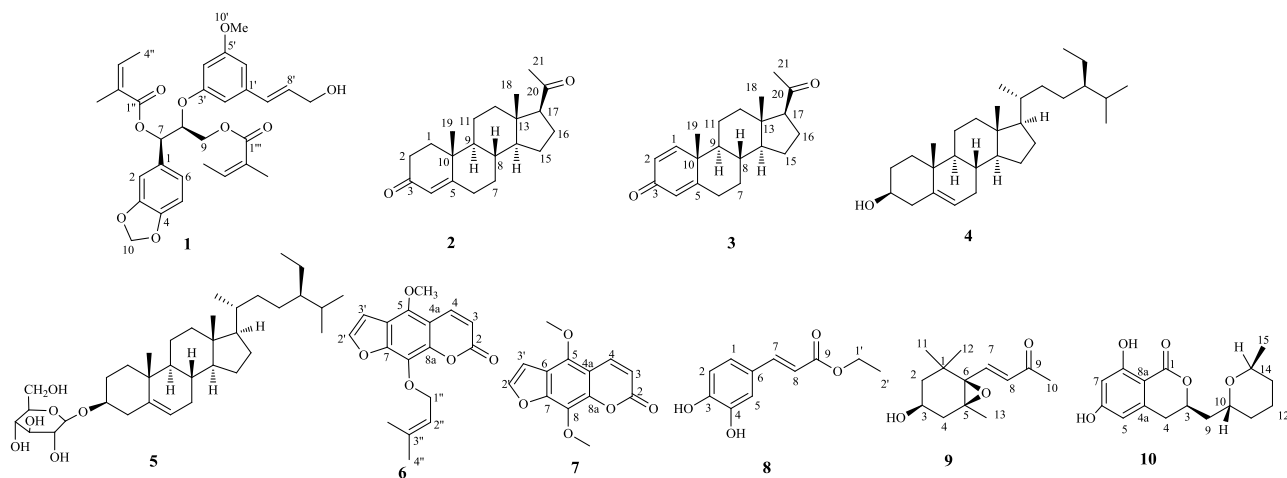


图 1 化合物 1~10 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—10

1 仪器与材料

Bruker Avance 400 MHz 核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司); Agilent 1200 型液相色谱仪(美国安捷伦公司); J-810 型圆二色光谱仪(日本佳司科公司); 中低压半制备液相色谱系统(北京慧德易科技有限公司); 341 型微量旋光仪(美国珀金埃尔默公司); 半制备色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μ m, 日本 YMC 公司); 柱色谱硅胶(100~200、200~300 目, 青岛海洋化工厂); MCI CHP 20P 型色谱填料(75~150 μ m, 日本三菱株式会社); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(美国 GE 公司); 色谱纯试剂(国药集团); 分析纯试剂(江苏强盛); 实验用小鼠黑色素瘤细胞 B16、人肝癌细胞 HepG2、人乳腺癌细胞 MCF7 均由华中科技大学同济医学院基础医学院提供。

矢瓣叶蟹甲草采于江西庐山, 药材原植物由庐

山植物园黄蓓莉研究员鉴定为菊科蟹甲草属植物矢瓣叶蟹甲草 *P. rubescens* (S. Moore) Y. L. Chen 的全草。植物标本(20120901)存放于华中科技大学药学院。

2 提取与分离

取矢瓣叶蟹甲草干燥全草 18.4 kg, 粉碎后经用 90% 丙酮冷浸提取 5 次并减压浓缩得粗提物。将粗提物加水混悬, 然后依次用石油醚、醋酸乙酯萃取, 收集萃取液并减压浓缩后得到石油醚部位浸膏 280 g、醋酸乙酯部位浸膏 180 g。

取醋酸乙酯部位浸膏用硅胶柱色谱分段, 以石油醚-丙酮(20:1~1:10)为洗脱剂, 共得到 5 个组分 Fr. A~E。

Fr. A (35.0 g) 首先经 MCI 脱色(甲醇-水 3:1→1:0), 并粗分成 3 个流分 Fr. A1~A3。Fr. A1 经 Sephadex LH-20 (甲醇) 柱色谱分为 3 部分 Fr. A1-1~A1-3: 其中 Fr. A1-1 经重结晶得到化合物 4

(10.5 mg); Fr. A1-2 经开放硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 20:1→1:10) 和反相半制备高效液相色谱 (70%甲醇) 得到化合物 **3** (2.4 mg) 和 **10** (4.6 mg); Fr. A1-3 经 ODS 开放柱色谱 (甲醇-水 3:7→1:0) 及反相半制备高效液相色谱 (70%甲醇) 得到化合物 **7** (6.1 mg)、**8** (7.4 mg)、**9** (4.3 mg)。Fr. B 首先经 Sephadex LH-20 (甲醇) 柱色谱分为 3 部分 Fr. B1~B3: 其中 Fr. B1 经重结晶得到化合物 **5** (50.1 mg); Fr. C 经 Sephadex LH-20 (甲醇) 柱色谱得到 4 个组分: Fr. C1~C4。Fr. C1 经 ODS 开放柱色谱 (甲醇-水 3:7→1:0) 及反相半制备高效液相色谱 (70%甲醇) 分离得到化合物 **2** (6.8 mg) 和 **6** (4.5 mg); Fr. C3 经 ODS 开放柱色谱 (甲醇-水 3:7→1:0) 和反相半制备高效液相色谱 (70%甲醇) 得到化合物 **1** (5.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色胶状物质; $[\alpha]_D^{20} + 7.4^\circ$ (c 1.3, CH₃OH); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3434, 1720, 1680, 1649, 1622, 1596; ECD (c 0.4, MeOH) $\lambda_{\max}$ ($\Delta\epsilon$) 202 (0.03), 207 (-2.88), 212 (0.93), 220 (7.72), 250 (0.76); HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 561.209 0 [$M + Na$]⁺ (计算值 561.210 1), 确定分子式为 C₃₀H₃₄O₉, 不饱和度为 14。¹H-NMR 谱 (表 1) 中低场区显示有 1 组 1,3,4-三取代的芳香质子信号 [δ_H 7.05 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.76 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.89

(1H, dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, H-6)]; 1 组 1,3,5-三取代芳香质子信号 [δ_H 6.85 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-4'), 6.90 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6')]; 1 个亚甲二氧基 [δ_H 5.94 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-10a), 5.95 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-10b)]; 1 对反式 ($J_{7',8'} = 15.9$ Hz) 烯烃质子 [δ_H 6.52 (1H, dt, $J = 15.9, 1.2$ Hz, H-7'), 6.24 (1H, dt, $J = 15.9, 6.0$ Hz, H-8')]; 1 个甲氧基 [δ_H 3.81 (3H, s, H-10')]. 以上核磁信号并结合分子式及参考文献, 初步推断化合物 **1** 的母核结构为 8-O-3'-型新木脂素^[4]。¹H 和 ¹³C-NMR 显示化合物 **1** 中还含有 2 个当归酰基 [δ_H 6.08 (1H, qq, $J = 7.2, 1.6$ Hz, H-3''), 1.95 (3H, dq, $J = 7.2, 1.6$ Hz, H-4''), 1.86 (3H, q, $J = 1.6$ Hz, H-5''); δ_C 166.5 (C-1''), 127.6 (C-2''), 139.5 (C-3''), 15.9 (C-4''), 20.6 (C-5'')] 和 [δ_H 6.08 (1H, qq, $J = 7.2, 1.3$ Hz, H-3'''), 1.95 (3H, dq, $J = 7.2, 1.3$ Hz, H-4'''), 1.83 (3H, q, $J = 1.3$ Hz, H-5'''); δ_C 167.7 (C-1'''), 127.5 (C-2'''), 139.1 (C-3'''), 15.9 (C-4'''), 20.6 (C-5''')], 其双键的构型可由 C-4''、C-5''及 C-4'''、C-5'''的化学位移确定^[5]。

从 ¹H-¹H COSY 谱 (图 2) 可推出-CH(H-7)-CH(H-8)-CH₂(H-9)- 和 -CH(H-7')-CH(H-8')-CH₂(H-9')- 两个相连的片段。在 HMBC 谱中 (图 2), H-10 与 C-3/C-4、H-7 与 C-2/C-6、H-8 与 C-3'以及 H-7'与 C-2'/C-6'有相关。另外, 2 个当归酰基及 1 个甲氧基的位置可由 H-7 与 C-1''、H-9 与 C-1'''、H-10'与 C-5'

表 1 化合物 **1** 的 ¹H- 和 ¹³C-NMR 数据 (400/100 MHz, CDCl₃)

Table 1 ¹H- and ¹³C-NMR data of compound **1** (400/100 MHz, CDCl₃)

碳位	δ_C	δ_H	碳位	δ_C	δ_H
1	130.4	—	5'	151.1	—
2	108.3	7.05 (d, $J = 1.6$ Hz)	6'	110.3	6.90 (d, $J = 1.6$ Hz)
3	147.9	—	7'	131.1	6.52 (dt, $J = 15.9, 1.2$ Hz)
4	147.7	—	8'	127.6	6.24 (dt, $J = 15.9, 6.0$ Hz)
5	108.2	6.76 (d, $J = 8.1$ Hz)	9'	63.9	4.30 (overlapped)
6	121.4	6.89 (dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz)	10'	55.7	3.81 (s)
7	74.3	6.02 (d, $J = 4.6$ Hz)	1''	166.5	—
8	80.3	4.79 (ddd, $J = 6.6, 4.6, 3.6$ Hz)	2''	127.6	—
9	62.7	4.40 (dd, $J = 11.1, 6.6$ Hz)	3''	139.5	6.08 (qq, $J = 7.2, 1.6$ Hz)
		4.30 (overlapped)	4''	15.9	1.95 (dq, $J = 7.2, 1.6$ Hz)
10	101.2	5.94 (d, $J = 1.5$ Hz)	5''	20.6	1.86 (q, $J = 1.6$ Hz)
		5.95 (d, $J = 1.5$ Hz)	1'''	167.7	—
1'	132.1	—	2'''	127.5	—
2'	119.7	6.85 (d, $J = 1.6$ Hz)	3'''	139.1	6.08 (qq, $J = 7.2, 1.6$ Hz)
3'	147.4	—	4'''	15.9	1.95 (dq, $J = 7.2, 1.6$ Hz)
4'	118.6	6.86 (d, $J = 1.6$ Hz)	5'''	20.6	1.83 (q, $J = 1.6$ Hz)

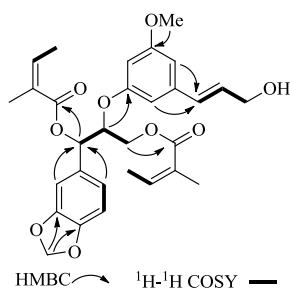


图 2 化合物 1 的结构以及主要 HMBC、 ^1H - ^1H COSY 相关
Fig. 2 Structure of compound 1 and key HMBC, ^1H - ^1H COSY correlations

的 HMBC 相关分别确定。综合以上数据分析得到化合物 1 的平面结构。 δ_{H} 6.02 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-7) 提示 7,8 位的相对构型为赤式 (苏式 $J > 6.0$ Hz)。在 CD 谱中, 210~250 nm 下为正 Cotton 效应, 提示 8 位的绝对构型为 S, 则 7 位绝对构型为 $R^{[6-7]}$ 。综上, 化合物 1 鉴定为 7R,8S-3-(3,4-methylenedioxybenzyl)-7,9-diangeloyloxy-5'-methoxy-9'-hydroxy-8-O-3'-neoligan, 命名为矢瓣叶蟹甲草素 W。

化合物 2: 白色无定形粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 95^\circ$ (c 1.2, CHCl_3)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.71 (1H, s, H-4), 2.52 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-17), 2.11 (3H, s, H-21), 1.17 (3H, s, H-19), 0.65 (3H, s, H-18), 0.92~2.46 (19H, overlapped, H-1, 2, 6~9, 11, 12, 14~16); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 209.3 (C-20), 199.5 (C-3), 171.0 (C-5), 124.0 (C-4), 63.6 (C-17), 56.1 (C-14), 53.8 (C-9), 44.0 (C-13), 38.8 (C-10), 38.7 (C-12), 35.8 (C-8), 35.7 (C-1), 34.1 (C-2), 32.9 (C-7), 32.0 (C-6), 31.6 (C-21), 24.5 (C-15), 23.0 (C-16), 21.1 (C-11), 17.5 (C-19), 13.4 (C-18)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[8], 故鉴定化合物 2 为黄酮酮。

化合物 3: 白色无定形粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 97^\circ$ (c 0.9, CHCl_3)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.05 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-1), 6.24 (1H, dd, $J = 1.8, 10.1$ Hz, H-2), 6.08 (1H, s, H-4), 2.52 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-17), 2.12 (3H, s, H-21), 1.24 (3H, s, H-19), 0.70 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 209.3 (C-20), 186.5 (C-3), 169.0 (C-5), 155.7 (C-1), 127.8 (C-2), 124.1 (C-4), 63.5 (C-17), 55.8 (C-14), 52.4 (C-9), 44.2 (C-13), 43.6 (C-10), 38.7 (C-12), 35.6 (C-8), 33.7 (C-7), 32.9 (C-6), 31.6 (C-21), 24.7 (C-15), 23.0 (C-16), 22.9 (C-11), 18.8 (C-19), 13.6 (C-18)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[9], 故鉴定化合物 3 为孕甾-1,4-二烯-3,20-二酮。

化合物 4: 白色针状晶体 (甲醇); 10%硫酸-乙醇溶液显色为紫红色; Liebermann-Burchard 反应阳性。经与 β -谷甾醇对照品对照, TLC 中 R_f 值及显色行为一致, 故鉴定化合物 4 为 β -谷甾醇。

化合物 5: 白色无定形粉末; 10%硫酸-乙醇溶液显色为紫色; Liebermann-Burchard 反应及 Molish 反应阳性。经与胡萝卜苷对照品对照, TLC 中 R_f 值及显色行为一致, 故鉴定化合物 5 为胡萝卜苷。

化合物 6: 淡黄色胶状物质; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.13 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.62 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 6.28 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 5.60 (1H, m, H-2''), 4.85 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 1.74 (3H, s, H-4''), 1.70 (3H, s, H-5'')。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[10], 故鉴定化合物 6 为珊瑚菜内酯。

化合物 7: 白色无定形粉末; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.08 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.65 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.08 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.37 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 4.14 (3H, s, 5-OCH₃), 4.03 (3H, s, 8-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.0 (C-2), 150.0 (C-7), 145.5 (C-2'), 144.6 (C-5), 143.4 (C-8a), 140.1 (C-4), 135.3 (C-8), 114.3 (C-6), 113.9 (C-3), 109.6 (C-4a), 104.5 (C-3'), 62.5 (5-OCH₃), 61.4 (8-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[11-12], 故鉴定化合物 7 为异茴芹素。

化合物 8: 淡黄色油状物; HR-ESI-MS m/z : 209.080 3 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.56 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H-7), 7.08 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-5), 7.01 (1H, dd, $J = 8.4, 1.9$ Hz, H-1), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2), 6.26 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H-8), 4.25 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 1.33 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2')。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[13], 故鉴定化合物 8 为咖啡酸乙酯。

化合物 9: 白色无定形粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 27^\circ$ (c 0.9, CHCl_3)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.02 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 6.26 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-8), 3.89 (1H, m, H-3), 2.39 (1H, dd, $J = 14.1, 1.6$ Hz, H-4), 2.27 (3H, s, H-10), 1.62 (1H, m, H-2a), 1.25 (1H, m, H-2b), 1.18 (3H, s, H-13), 1.18 (3H, s, H-11), 0.96 (3H, s, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.6 (C-9), 142.5 (C-7), 132.7 (C-8), 69.6 (C-6), 67.4 (C-5), 64.1 (C-3), 46.8 (C-2), 40.7 (C-4), 35.3 (C-1), 29.5 (C-11), 28.4 (C-10), 25.1 (C-12), 20.0 (C-13)。以

上波谱数据与文献报道的数据一致^[14-15], 故鉴定化合物 **9** 为 (+)-annuionone D。

化合物 **10**: 淡黄色无定形粉末; $[\alpha]_D^{20} -21^\circ$ (c 1.6, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.29 (1H, s, H-5), 6.17 (1H, s, H-7), 4.70 (1H, m, H-3), 4.10 (1H, m, H-10), 3.97 (1H, m, H-14), 2.83 (2H, m, H-4), 1.94, 1.83 (各 1H, m, H-9), 1.70, 1.35 (各 1H, m, H-11), 1.70, 1.35 (各 1H, m, H-13), 1.70, 1.61 (各 1H, m, H-12), 1.22 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-15); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 169.9 (C-1), 164.5 (C-6), 162.9 (C-8), 142.0 (C-4a), 106.8 (C-5), 102.1 (C-7), 102.0 (C-8a), 76.5 (C-3), 67.9 (C-10), 66.6 (C-14), 39.6 (C-9), 33.8 (C-4), 31.1 (C-11), 31.1 (C-13), 19.1 (C-15), 18.4 (C-12)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为 (-)-asperentin。

4 生物活性

运用 MTT 法测试了新化合物 **1** 对 3 种肿瘤细胞株 (B16 细胞、HepG2 细胞、MCF7 细胞) 的体外细胞毒活性, 结果显示化合物 **1** 在给药浓度为 100 μ mol/L 时无明显细胞毒活性。

5 讨论

本课题从矢镞叶蟹甲草干燥全草的丙酮提取物中分离得到 10 个多种类型的化合物, 其中化合物 **1** 为 1 种新的 8-O-3'型新木脂素, 化合物 **2** 和 **3** 为 C-21 甾体成分黄体酮及其衍生物。黄体酮是由卵巢分泌的主要孕激素, 临床上有很大的应用范围及需求^[17]。由于世界卫生组织禁止采用全合成的方法生产甾体激素类药物, 目前国内甾体药物的生产基本都来自于薯蓣属植物的薯蓣皂苷元为原料, 采用半合成的方法进行工业化生产, 但该种植物存在着种植周期长、相关皂苷含量低等缺点, 并且合成过程中会产生大量含酸废水及废渣, 造成了较大的环境负担, 使得甾体药物的开发受到了一定制约^[18]。本研究结果对蟹甲草属植物资源的开发利用以及分类学提供科学依据, 并可为黄体酮及相关甾体药物的生产提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 贾旭, 高昂, 巩江, 等. 蟹甲草属药学研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(7): 3955-3956.
- [2] Jin A, Wu W M, Ruan H L. Sesquiterpenoids and monoterpene coumarins from *Parasenecio rubescens*

- [J]. RSC Adv, 2017, 7(9): 5167-5176.
- [3] Jin A, Wu W M, Yu H Y, et al. Bisabolane-type sesquiterpenoids from the whole plant of *Parasenecio rubescens* [J]. J Nat Prod, 2015, 78(8): 2057-2066.
- [4] Gao X, Jia Z J. A new 8-O-4'-type neolignan from *Ligularia narynensis* [J]. Chin Chem Lett, 2008, 19(1): 71-72.
- [5] Chen Y G, Qin G W, Xie Y Y, et al. Lignans from *Kadsura angustifolia* [J]. J Asian Nat Prod Res, 1998, 1(2): 125-131.
- [6] Greca M D, Molinaro A, Monaco P, et al. Lignans from *Arum italicum* [J]. Phytochemistry, 1994, 35(3): 777-779.
- [7] Arnoldi A, Merlini L. Asymmetric synthesis of 3-methyl-2-phenyl-1,4-benzodioxanes. Absolute configuration of the neolignans eusiderin and eusiderin C and D [J]. J Chem Soc, Perkin Trans 1, 1985: doi: 10.1002/chin.198617252.
- [8] Al-Awadi S, Afzal M, Oommen S. Studies on *Bacillus stearothermophilus*: Part II. Transformation of progesterone [J]. J Steroid Biochem Mol Biol, 2002, 82(2/3): 251-256.
- [9] Chen K X, Liu C, Deng L, et al. A practical delta 1-dehydrogenation of delta 4-3-keto-steroids with DDQ in the presence of TBDMSCl at room temperature [J]. Steroids, 2010, 75(7): 513-516.
- [10] 黄平, 郑学忠, 赖茂祥. 岩前胡的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(4): 222.
- [11] 王文泽, 赵燕燕, 李锐, 等. 椒目化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(2): 184-186.
- [12] Dehghan H, Sarrafi Y, Salehi P, et al. A-glucosidase inhibitory and antioxidant activity of furanocoumarins from *Heracleum persicum* [J]. Med Chem Res, 2017, 26(4): 849-855.
- [13] 陈立娜, 李萍. 牵牛子化学成分研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(3): 146-148.
- [14] Ren Y L, Anaya-Eugenio G D, Czarnecki A A, et al. Cytotoxic and NF- κ B and mitochondrial transmembrane potential inhibitory pentacyclic triterpenoids from *Syzygium corticosum* and their semi-synthetic derivatives [J]. Bioorg Med Chem, 2018, 26(15): 4452-4460.
- [15] Cheng J T, He J, Li X Y, et al. Three new sucrose fatty acid esters from *Equisetum hiemale* L. [J]. Helvetica Chimica Acta, 2012, 95(7): 1158-1163.
- [16] Tang Q, Guo K, Li X Y, et al. Three new asperentin derivatives from the algicolous fungus *Aspergillus* sp. F00785 [J]. Mar Drugs, 2014, 12(12): 5993-6002.
- [17] 应明华, 徐从轩, 张自强, 等. 黄体酮临床研究进展 [J]. 药学与临床研究, 2018, 26(5): 361-364.
- [18] 吴庆安, 徐志超, 柏挺. 黄体酮的合成工艺改进 [J]. 合成化学, 2016, 24(2): 174-177.

[责任编辑 王文倩]