

• 化学成分 •

藏药黄帚橐吾化学成分研究

王 瑶, 张馨予, 廖佳慧, 王洪玲*

江西中医药大学, 中药资源与民族药研究中心, 江西 南昌 330004

摘要: 目的 研究藏药黄帚橐吾 *Ligularia virgaurea* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、ODS 反相柱色谱与半制备 HPLC 对黄帚橐吾进行分离纯化, 结合 NMR、MS 等波谱学方法鉴定化合物结构。结果 从黄帚橐吾石油醚和醋酸乙酯部位中分离得到 19 个化合物, 分别鉴定为 1-[(1S,3aR,4R,7S,7aS)-4-羟基-4-羟甲基-7-异丙基-1,2,3,3a,5,6,7,7a-八氢茛-1-基]乙酮 (1)、10 α -hydroxy-1-oxoeremophila-7(11),8(9)-dien-12,8-olide (2)、6 α ,10 α -dihydroxy-1-oxoeremophila-7(11),8(9)-dien-12,8-olide (3)、3-hydroxycacalolide (4)、6 β -acetoxy-9-oxo-10 α H-furanoeremophilane (5)、松脂醇 (6)、皮树脂醇 (7)、丁香脂素 (8)、对羟基苯甲酸 (9)、3,4-二羟基苯甲酸甲酯 (10)、丁香酸 (syringic acid, 11)、3,4,5-三甲氧基苯甲酸 (3,4,5-trimethoxybenzoic acid, 12)、邻苯二甲酸二甲酯 (13)、紫丁香苷 (14)、羽扇豆醇 (15)、钝叶醇 (16)、亚油酸乙酯 (17)、15-十八碳烯酸 (18)、10-二十碳烯酸 (19)。结论 其中, 化合物 1 为新化合物, 命名为黄帚橐吾酮 A (14-hydroxy-oplopanone); 化合物 5~14、16~19 均为首次从黄帚橐吾中分离得到。

关键词: 藏药; 黄帚橐吾; 黄帚橐吾酮 A; 松脂醇; 皮树脂醇; 紫丁香苷; 15-十八碳烯酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2026)09-3274-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.09.002

Chemical constituents of Tibetan medicine *Ligularia virgaurea*

WANG Yao, ZHANG Xinyu, LIAO Jiahui, WANG Hongling

Research Center for Traditional Chinese Medicine Resources and Ethnic Minority Medicine, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of Tibetan medicine *Ligularia virgaurea*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography, Sephadex LH-20, ODS reversed-phase column chromatography and semi-preparative HPLC, and the structures were identified by spectral data (NMR and MS). **Results** A total of 19 compounds were isolated and identified as follows 1-[(1S,3aR,4R,7S,7aS)-4-hydroxy-4-hydroxymethyl-7-propan-2-yl-1,2,3,3a,5,6,7,7a-octahydroinden-1-yl]ethanone (1), 10 α -hydroxy-1-oxoeremophila-7(11),8(9)-dien-12,8-olide (2), 6 α ,10 α -dihydroxy-1-oxoeremophila-7(11),8(9)-dien-12,8-olide (3), 3-hydroxycacalolide (4), 6 β -acetoxy-9-oxo-10 α H-furanoeremophilane (5), pinoresinol (6), medioresinol (7), syringaresinol (8), *p*-hydroxybenzoic acid (9), methyl 3,4-dihydroxybenzoate (10), syringic acid (11), 3,4,5-trimethoxybenzoic acid (12), dimethyl phthalate (13), syringin (14), lupeol (15), obtusifoliol (16), ethyl linoleate (17), 15-vaccenic acid (18), 10-eicosenoic acid (19). **Conclusion** Compound 1 is a new compound, designated 14-hydroxy-oplopanone. Compounds 5—14, 16—19 are isolated from *L. virgaurea* for the first time.

Key words: Tibetan medicine; *Ligularia virgaurea* (Maxim.) Mattf.; 14-hydroxy-oplopanone; pinoresinol; medioresinol; syringin; 15-vaccenic acid

橐吾属是菊科多年生草本植物, 主要含有倍半萜、苯丙素、黄酮等成分, 其中艾里莫酚烷型倍半

萜是橐吾属植物的特征性成分, 被认为是橐吾属植物的化学分类学标记^[1-3]。黄帚橐吾 *Ligularia*

收稿日期: 2026-01-23

基金项目: 江西中医药大学横向合作项目 (横 20220368)

作者简介: 王 瑶 (2002—), 女, 汉族, 硕士研究生, 主要从事中药尤其是民族药药效物质基础研究。E-mail: wangyao1@jxutcm.edu.cn

*通信作者: 王洪玲 (1983—), 女, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事中药及民族药药效物质基础研究。

Tel: (0791)87119060 E-mail: centurymaomao2008@163.com

virgaurea (Maxim.) Mattf. 是藏药“日肖”的基原植物之一, 在《藏药志》和《部颁标准·藏药分册》中均有记载, 具有清宿热、解毒愈疮、干黄水等^[4-5]。本课题组前期研究发现黄帚橐吾 75%乙醇提取物对胶原诱导性关节炎大鼠具有良好的治疗作用, 其机制可能与调控 Toll 样受体/核转录因子- κ B (toll-like receptor/nuclear factor κ B, TLRs/NF- κ B) 和酪氨酸激酶 (Janus kinase, JAK) -信号转导和转录激活因子 (signal transducer and activator of transcription, STAT) 信号通路有关^[6], 且从黄帚橐吾中分离鉴定 33 个化合物, 其中包含 14 个倍半萜、11 个苯环类、4 个木脂素和 4 个其他类化合物, 发现 13 个化合物对 RAW264.7 细胞 NO 的释放量有抑制作用 ($P < 0.05, 0.01$)^[7-8]。为了进一步探究黄帚橐吾化学成分, 本研究继续对黄帚橐吾全草进行研究, 从石油醚和醋酸乙酯部位中分离得到 19 个化合物 (图 1), 分别鉴定为 1-[1*S*,3*aR*,4*R*,7*S*,7*aS*]-4-羟基-4-羟甲基-7-异丙基-1,2,3,3*a*,5,6,7,7*a*-八氢茛-1-基]乙酮 (1-[1*S*,3*aR*,4*R*,7*S*,7*aS*]-4-hydroxy-4-hydroxymethyl-7-

propan-2-yl-1,2,3,3*a*,5,6,7,7*a*-octahydroinden-1-yl] ethanone, **1**)、10 α -hydroxy-1-oxoeremophila-7(11), 8(9)-dien-12,8-olide (**2**)、6 α ,10 α -dihydroxy-1-oxoeremophila-7(11),8(9)-dien-12,8-olide (**3**)、3-hydroxycacalolide (**4**)、6 β -acetoxy-9-oxo-10 α -H-furanoeremophilane (**5**)、松脂醇 (pinoresinol, **6**)、皮树脂醇 (medioresinol, **7**)、丁香脂素 (syringaresinol, **8**)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, **9**)、3,4-二羟基苯甲酸甲酯 (methyl 3,4-dihydroxybenzoate, **10**)、丁香酸 (syringic acid, **11**)、3,4,5-三甲氧基苯甲酸 (3,4,5-trimethoxybenzoic acid, **12**)、邻苯二甲酸二甲酯 (dimethyl phthalate, **13**)、紫丁香苷 (syringin, **14**)、羽扇豆醇 (lupeol, **15**)、钝叶醇 (obtusifoliol, **16**)、亚油酸乙酯 (ethyl linoleate, **17**)、15-十八碳烯酸 (15-vaccenic acid, **18**)、10-二十碳烯酸 (10-eicosenoic acid, **19**)。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为黄帚橐吾酮 A; 化合物 **5**~**14**、**16**~**19** 均为首次从黄帚橐吾中分离得到。

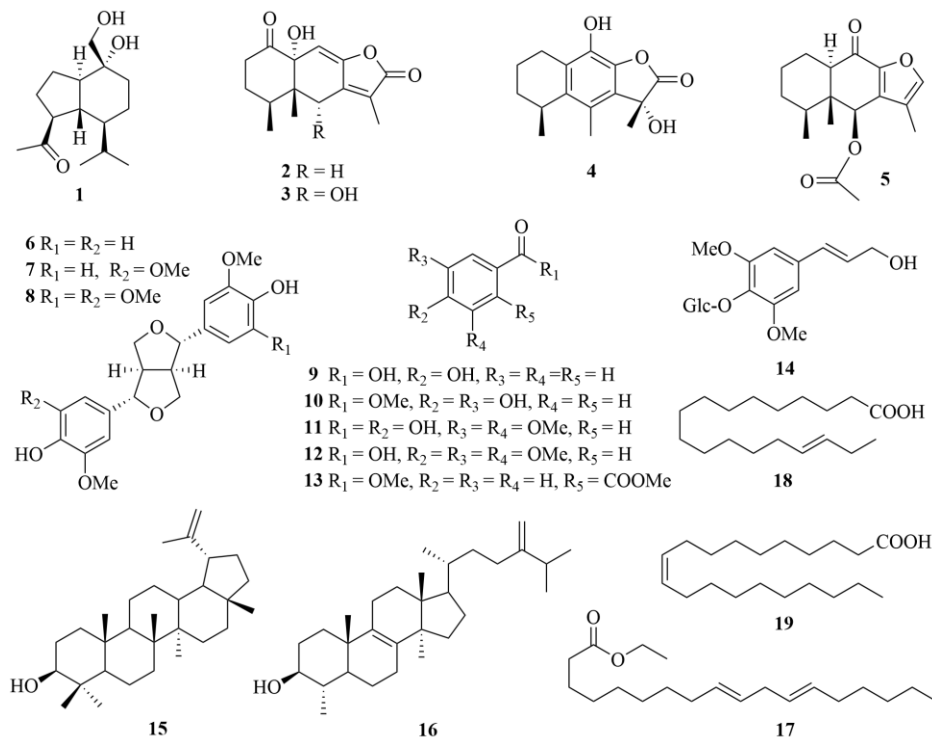


图 1 黄帚橐吾中分离得到的 19 个化合物的结构

Fig. 1 Structures of 19 compounds isolated from *L. virgaurea*

1 仪器与材料

AX-600 核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); 高效液相色谱仪 Waters e2695 型 (美国 Waters 公司); 安捷伦 1260 色谱仪 (美国安捷伦公司);

Rotavator R-210 旋转蒸发仪 (瑞士 Buchi 公司); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶 (瑞士 Amersham Pharmacia 公司); 柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂); 色谱甲醇 (美国 Tedia 公司)。

黄帚橐吾于2020年8月采自四川甘孜,由钟国跃研究员鉴定为菊科橐吾属植物黄帚橐吾 *L. virgaurea* (Maxim.) Mattf.的干燥全草。

2 提取与分离

黄帚橐吾干燥全草3.7 kg,用二氯甲烷-无水乙醇(1:1)冷浸提取3次,合并浓缩得浸膏,分别用石油醚、醋酸乙酯、水萃取,得到石油醚部位(73.8 g)、醋酸乙酯部位(122.3 g)和水部位(125.0 g)。

石油醚部位经硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯(100:2~7:3)洗脱,最终得到7个流分Fr. 1-1~7。Fr. 1-2流分再次经过反复硅胶柱色谱、凝胶柱色谱以及ODS反相柱色谱技术处理得到化合物**17**(21.3 mg)。Fr. 1-4经过ODS反相柱色谱,反复硅胶柱色谱和凝胶柱色谱处理得到化合物**5**(13.81 mg)、**15**(6.30 mg)、**16**(6.83 mg)、**18**(42.14 mg)和**19**(38.45 mg)。

醋酸乙酯部位用二氯甲烷-甲醇(1:1)溶解,经硅胶柱色谱,用石油醚-醋酸乙酯(10:1~6:4)洗脱,得6个流分Fr. 2-1~2-6。Fr. 2-2经硅胶柱色谱,ODS反相柱色谱以及凝胶柱色谱依次洗脱后得到化合物**13**(16.0 mg)。Fr. 2-3经ODS反相柱色谱,以甲醇-水(3:7~9:1)梯度洗脱,得到流分Fr. 2-3-1~12。Fr. 2-3-5经反复硅胶柱色谱,凝胶柱色谱洗脱后分离得到化合物**3**(16.6 mg)和**4**(35.7 mg)。Fr. 2-3-8经凝胶柱色谱洗脱,再经半制备液相色谱在甲醇-水(10:90~22:78, 3 mL/min)洗脱得到化合物**14**($t_R=17$ min, 4.8 mg)。Fr. 2-4经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-醋酸乙酯(100:1~10:1)洗脱得到Fr. 2-4-1~6。Fr. 2-4-4经反复凝胶柱色谱后分离得到化合物**2**(18.1 mg)、**10**(62.4 mg)和**12**(11.2 mg)。Fr. 2-4-5经硅胶柱色谱,反复凝胶柱色谱后得到化合物**9**(30.9 mg)。Fr. 2-5经ODS反相柱色谱,反复硅胶柱色谱后得到化合物**11**(19.9 mg)。Fr. 2-6经ODS反相柱色谱,反复硅胶柱色谱和凝胶柱色谱处理后得到化合物**1**(35.4 mg)、**6**(24.6 mg)、**7**(10.1 mg)和**8**(20.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:白色粉末(甲醇)。 $[\alpha]_D^{15.5} -118.0$ (c 0.1, MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 255 (2.97)。其HRESIMS谱在 m/z 289.158 5处显示准分子离子峰 $[M+Cl]^-$, 计算值为 254.157 6, 由此得出分子式 $C_{15}H_{26}O_3$, 不饱和度为3。其红外(KBr)谱显示具有羟基($3\ 325.28\ cm^{-1}$)和羰基($1\ 705\ cm^{-1}$)信号。

1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) 谱图显示3个甲基信号 δ_H 2.21 (3H, s), 0.94 (3H, d, $J=6.9$ Hz), 0.70 (3H, d, $J=6.8$ Hz), 1个羟甲基信号 δ_H 3.71 (1H, d, $J=11.5$ Hz), 3.65 (1H, d, $J=11.5$ Hz); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) 谱图给出15个碳原子信号,包括3个甲基 (δ_C 16.0, 22.3, 29.7)、5个亚甲基 (δ_C 23.4, 26.2, 29.8, 36.4, 63.2)、5个次甲基 (δ_C 30.7, 47.4, 50.6, 56.6, 56.9)、2个季碳信号 (δ_C 75.1, 214.5), 其中包含1个羰基信号。仔细分析化合物**1**核磁数据(表1)发现其与7-*epi*-oplopanone很相似^[9]。通过核磁数据比对发现,化合物**1**在 1H -NMR和 ^{13}C -NMR核磁图谱中少了 δ_H 1.09 (3H, s)和 δ_C 19.4信号,多出 δ_H 3.71 (1H, d, $J=11.5$ Hz), 3.65 (1H, d, $J=11.5$ Hz)和 δ_C 63.2信号;故推测多出1个羟甲基信号,少了1个甲基信号,在HMBC谱(图2)中可见 δ_H 3.71 (1H, d, $J=11.5$ Hz), 3.65 (1H, d, $J=11.5$ Hz)和 δ_C 56.9 (C-1), 36.4 (C-9), 75.1 (C-10)相关,由此推测羟甲基信号连在C-10位;NOESY谱中显示H-1和H-6、H-14, H-6和H-5、H-7均无相关信号,由此可确定其相对构型。为进一步确定化合物**1**的绝对构型,模拟了(1*R*,5*S*,6*S*,7*S*,10*R*)-**1**和(1*S*,5*R*,6*R*,7*R*,10*S*)-**1**的ECD曲线(图3),发现化合物**1**与(1*R*,5*S*,6*S*,7*S*,10*R*)-**1**的ECD曲线匹配良好,确定化合物**1**的

表1 化合物**1**的 1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据(600/150 MHz, CD_3OD)

Table 1 1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound **1** (600/150 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_H	δ_C
1	1.64 (1H, m)	56.9
2	1.88 (1H, m), 1.43 (1H, m)	26.2
3	1.99 (1H, m), 1.53 (1H, m)	29.8
4		214.5
5	2.74 (1H, ddd, $J=11.6, 9.1, 5.0$ Hz)	56.6
6	1.17 (1H, m)	47.4
7	1.94 (1H, m)	50.6
8	1.59 (1H, m), 1.17 (1H, m)	23.4
9	2.18 (1H, m), 1.17 (1H, m)	36.4
10		75.1
11	1.48 (1H, m)	30.7
12	0.70 (3H, d, $J=6.8$ Hz)	16.0
13	0.94 (3H, d, $J=6.9$ Hz)	22.3
14	3.71 (1H, d, $J=11.5$ Hz) 3.65 (1H, d, $J=11.5$ Hz)	63.2
15	2.21 (3H, s)	29.7

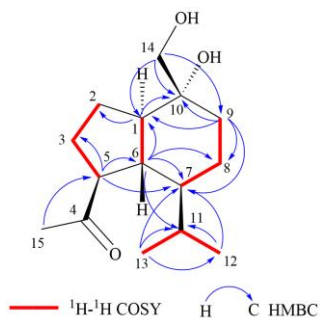


图2 化合物1的选择性¹H-¹H COSY和HMBC相关
Fig. 2 Selected ¹H-¹H COSY and HMBC correlation of compound 1

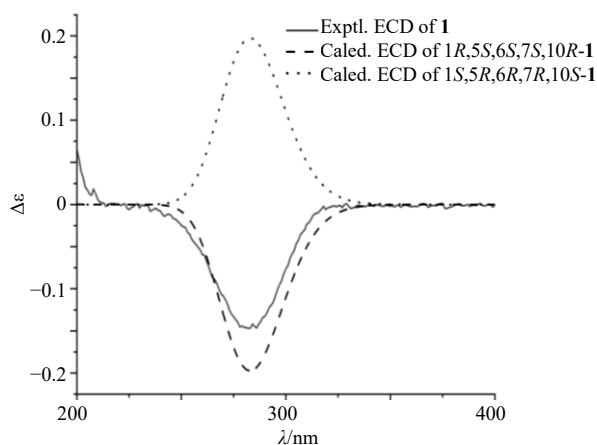


图3 化合物1的实验和计算ECD谱图
Fig. 3 Calculated and experimental ECD spectra of compound 1

绝对构型为1*R*,5*S*,6*S*,7*S*,10*R*,命名为黄帚橐吾酮A。

化合物2: 白色粉末(甲醇), C₁₅H₁₈O₄, ESI-MS *m/z*: 263.1 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 6.03 (1H, s, H-9), 2.69 (1H, m, H-4), 1.92 (3H, brs, H-13), 0.97 (3H, d, *J* = 6.9 Hz, H-15), 0.65 (3H, brs, H-14); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 211.6 (C-1), 37.3 (C-2), 31.3 (C-3), 34.2 (C-4), 46.8 (C-5), 31.4 (C-6), 148.4 (C-7), 152.4 (C-8), 105.9 (C-9), 78.6 (C-10), 124.4 (C-11), 172.5 (C-12), 8.4 (C-13), 13.7 (C-14), 14.8 (C-15)。以上NMR数据与文献基本一致^[10], 故鉴定化合物2为10*α*-hydroxy-1-oxoeremophila-7(11),8(9)-dien-12,8-olide。

化合物3: 白色粉末(甲醇), C₁₅H₁₈O₅, ESI-MS *m/z*: 574.3 [2M + NH₄]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 6.10 (1H, s, H-9), 4.62 (1H, s, H-6), 3.20 (1H, m, H-4), 2.04 (3H, s, H-13), 1.07 (3H, d, *J* = 6.9 Hz, H-15), 0.56 (3H, s, H-14); ¹³C-NMR (150 MHz,

CD₃OD) δ: 209.9 (C-1), 37.4 (C-2), 30.5 (C-3), 29.3 (C-4), 48.4 (C-5), 69.1 (C-6), 148.6 (C-7), 150.8 (C-8), 106.5 (C-9), 80.6 (C-10), 127.4 (C-11), 172.2 (C-12), 8.6 (C-13), 13.3 (C-14), 14.4 (C-15)。以上NMR数据与文献基本一致^[10], 故鉴定化合物3为6*α*,10*α*-dihydroxy-1-oxoeremophila-7(11),8(9)-dien-12,8-olide。

化合物4: 白色粉末(甲醇), C₁₅H₁₈O₄, ESI-MS *m/z*: 262.1 [M]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 3.09 (1H, m, H-4), 2.34 (3H, s, H-14), 1.67 (3H, s, H-13), 1.16 (3H, d, *J* = 6.9 Hz, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 24.4 (C-1), 17.5 (C-2), 30.7 (C-3), 29.8 (C-4), 139.1 (C-5), 127.1 (C-6), 125.1 (C-7), 138.8 (C-8), 137.5 (C-9), 127.7 (C-10), 75.0 (C-11), 180.0 (C-12), 24.7 (C-13), 12.8 (C-14), 21.3 (C-15)。以上NMR数据与文献基本一致^[11], 故鉴定化合物4为3-hydroxycacalolide。

化合物5: 淡黄色粉末(甲醇), C₁₇H₂₂O₄, ESI-MS *m/z*: 291.2 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 7.56 (1H, s, H-12), 6.39 (1H, s, H-6), 2.55 (1H, dd, *J* = 11.5, 3.4 Hz, H-10), 2.18 (3H, s, H-2'), 1.92 (3H, s, H-13), 1.84 (2H, overlapped, H-2a, 4), 0.93 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-15), 0.90 (3H, s, H-14); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 33.4 (C-1), 21.6 (C-2), 26.0 (C-3), 43.3 (C-4), 51.1 (C-5), 76.9 (C-6), 136.8 (C-7), 147.9 (C-8), 188.7 (C-9), 56.1 (C-10), 122.4 (C-11), 147.2 (C-12), 8.6 (C-13), 18.2 (C-14), 7.8 (C-15), 172.6 (C-1'), 21.9 (C-2')。以上NMR数据与文献基本一致^[12], 故鉴定化合物5为6*β*-acetoxy-9-oxo-10*α*-H-furanoeremophilane。

化合物6: 无色油状物(甲醇), C₂₀H₂₂O₆, ESI-MS *m/z*: 359.1 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 6.94 (2H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2, 2'), 6.80 (2H, dd, *J* = 8.1, 1.9 Hz, H-6, 6'), 6.77 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5, 5'), 4.70 (2H, d, *J* = 4.1 Hz, H-7, 7'), 4.22 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.85 (6H, s, 2 × -OMe), 3.83 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.12 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 133.8 (C-1, 1'), 111.0 (C-2, 2'), 149.1 (C-3, 3'), 147.3 (C-4, 4'), 116.1 (C-5, 5'), 120.0 (C-6, 6'), 87.5 (C-7, 7'), 55.3 (C-8, 8'), 72.6 (C-9, 9'), 56.4 (2 × -OMe)。以上NMR数据与文献基本一致^[13], 故鉴定化合物6为松脂醇。

化合物7: 无色油状物(甲醇), C₂₁H₂₄O₇, ESI-MS *m/z*: 389.2 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz,

CD₃OD) δ : 6.95 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.81 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.66 (2H, brs, H-2', 6'), 4.71 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7, 7'), 4.25 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.87 (2H, m, H-9b, 9b'), 3.86 (3H, s, 3-OMe), 3.84 (6H, s, 3', 5'-OMe), 3.14 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 133.8 (C-1), 111.0 (C-2), 149.1 (C-3), 147.3 (C-4, 4'), 116.1 (C-5), 120.1 (C-6), 87.7 (C-7), 55.3 (C-8), 72.7 (C-9), 133.1 (C-1'), 104.5 (C-2', 6'), 149.3 (C-3', 5'), 136.2 (C-4'), 87.5 (C-7'), 55.5 (C-8'), 72.6 (C-9'), 56.4 (3-OMe), 56.8 (3', 5'-OMe)。以上 NMR 数据与文献基本一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为皮树脂醇。

化合物 **8**: 无色油状物 (甲醇), C₂₂H₂₆O₈, ESI-MS m/z : 419.2 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.67 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.73 (2H, d, $J = 3.9$ Hz, H-7, 7'), 4.28 (2H, m, H-9a, 9a'), 3.89 (2H, m, H-9b, 9b'), 3.86 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OMe), 3.15 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 133.1 (C-1, 1'), 104.5 (C-2, 2', 6, 6'), 149.3 (C-3, 3', 5, 5'), 136.1 (C-4, 4'), 87.6 (C-7, 7'), 55.5 (C-8, 8'), 72.8 (C-9, 9'), 56.8 (3, 3', 5, 5'-OMe)。以上 NMR 数据与文献基本一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为丁香脂素。

化合物 **9**: 淡黄色粉末 (甲醇), C₇H₆O₃, ESI-MS m/z : 139.0 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.88 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 122.9 (C-1), 133.0 (C-2, 6), 116.0 (C-3, 5), 163.2 (C-4), 170.4 (-COOH)。以上 NMR 数据与文献基本一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **10**: 白色粉末 (吡啶), C₈H₈O₄, ESI-MS m/z : 169.0 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 8.17 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6), 8.08 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 7.31 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 3.76 (3H, s, OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 125.1 (C-1), 114.0 (C-2), 148.5 (C-3), 152.9 (C-4), 116.4 (C-5), 124.3 (C-6), 169.4 (COO-), 56.0 (OMe)。以上 NMR 数据与文献基本一致^[17], 故鉴定化合物 **10** 为 3,4-二羟基苯甲酸甲酯。

化合物 **11**: 白色粉末 (二甲基亚砜), C₉H₁₀O₅, ESI-MS m/z : 199.0 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.19 (2H, s, H-2, 6), 3.79 (6H, s, 2 × -OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 120.8 (C-1), 106.9 (C-2, 6), 147.4 (C-3, 5), 140.1 (C-4), 167.4

(-COOH), 56.0 (2 × -OMe)。以上 NMR 数据与文献基本一致^[18], 故鉴定化合物 **11** 为丁香酸。

化合物 **12**: 黄色油状 (甲醇), C₁₀H₁₂O₅, ESI-MS m/z : 213.1 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.34 (2H, s, H-2, 6), 3.88 (6H, s, 3, 5-OMe), 3.82 (3H, s, 4-OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 128.0 (C-1), 108.1 (C-2, 6), 154.2 (C-3, 5), 143.1 (C-4), 170.0 (-COOH), 56.6 (3, 5-OMe), 61.1 (4-OMe)。以上 NMR 数据与文献基本一致^[19], 故鉴定化合物 **12** 为 3,4,5-三甲氧基苯甲酸。

化合物 **13**: 无色油状 (甲醇), C₁₀H₁₀O₄, ESI-MS m/z : 195.1 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.75 (2H, dd, $J = 5.7, 3.3$ Hz, H-3, 6), 7.63 (2H, dd, $J = 5.7, 3.3$ Hz, H-4, 5), 3.90 (6H, s, 2 × -OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 133.3 (C-1, 2), 132.4 (C-3, 6), 129.9 (C-4, 5), 169.6 (-C=O × 2), 53.1 (2 × -OMe)。以上 NMR 数据与文献基本一致^[20], 故鉴定化合物 **13** 为邻苯二甲酸二甲酯。

化合物 **14**: 白色胶状物 (甲醇), C₁₇H₂₄O₉, ESI-MS m/z : 373.1 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.75 (2H, s, H-2, 6), 6.55 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.33 (1H, dt, $J = 15.8, 5.6$ Hz, H-8), 4.59 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.22 (2H, m, H-9), 3.86 (6H, s, 3, 5-OMe), 3.78 (1H, dd, $J = 12.0, 2.3$ Hz, H-6'b), 3.67 (1H, dd, $J = 12.0, 5.2$ Hz, H-6'a), 3.48 (1H, m, H-2'), 3.42 (2H, m, H-4', 5'), 3.21 (1H, m, H-3'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 135.8 (C-1), 105.4 (C-2, 6), 154.3 (C-3, 5), 135.3 (C-4), 131.3 (C-7), 130.0 (C-8), 63.6 (C-9), 105.3 (C-1'), 75.7 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.3 (C-4'), 77.8 (C-5'), 62.5 (C-6'), 57.0 (3, 5-OMe)。以上 NMR 数据与文献基本一致^[21], 故鉴定化合物 **14** 为紫丁香苷。

化合物 **15**: 白色粉末 (氯仿), C₃₀H₅₀O, ESI-MS m/z : 425.7 [M - H]⁻。 ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.68 (1H, brs, H-29a), 4.56 (1H, brs, H-29b), 3.17 (1H, dd, $J = 11.5, 4.8$ Hz, H-3), 2.38 (1H, dt, $J = 5.8, 16.3$ Hz, H-19), 1.67 (3H, s, H-30), 1.02 (3H, s, H-28), 0.96 (3H, s, H-27), 0.94 (3H, s, H-26), 0.82 (3H, s, H-25), 0.78 (3H, s, H-24), 0.75 (3H, s, H-23); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.8 (C-1), 28.1 (C-2), 79.2 (C-3), 40.2 (C-4), 55.4 (C-5), 18.5 (C-6), 34.4 (C-7), 39.0 (C-8), 50.6 (C-9), 37.3 (C-10), 21.1 (C-11), 25.3 (C-12), 38.2 (C-13), 43.1 (C-14), 27.6 (C-15), 35.7 (C-16),

43.0 (C-17), 48.1 (C-18), 48.4 (C-19), 151.1 (C-20), 30.0 (C-21), 41.0 (C-22), 29.8 (C-23), 15.5 (C-24), 16.3 (C-25), 16.1 (C-26), 14.7 (C-27), 18.2 (C-28), 109.5 (C-29), 19.4 (C-30)。以上 NMR 数据与文献基本一致^[22], 故鉴定化合物 **15** 为羽扇豆醇。

化合物 **16**: 白色粉末 (氯仿), $C_{30}H_{50}O$, ESI-MS m/z : 426.4 $[M]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.71 (1H, s, H-30a), 4.65 (1H, s, H-30b), 3.10 (1H, m, H-3), 1.02 (6H, overlapped, H-26, 27), 0.99 (3H, d, $J=6.3$ Hz, H-21), 0.97 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-29), 0.91 (3H, s, H-28), 0.71 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 35.1 (C-1), 31.3 (C-2), 76.7 (C-3), 39.3 (C-4), 47.2 (C-5), 20.8 (C-6), 28.3 (C-7), 133.7 (C-8), 134.7 (C-9), 36.6 (C-10), 21.9 (C-11), 25.7 (C-12), 44.6 (C-13), 50.0 (C-14), 31.4 (C-15), 31.2 (C-16), 50.5 (C-17), 15.9 (C-18), 18.9 (C-19), 36.5 (C-20), 18.4 (C-21), 35.0 (C-22), 30.9 (C-23), 157.0 (C-24), 33.9 (C-25), 22.0 (C-26), 22.2 (C-27), 24.6 (C-28), 15.2 (C-29), 106.1 (C-30)。以上 NMR 数据与文献基本一致^[23], 故鉴定化合物 **16** 为钝叶醇。

化合物 **17**: 淡黄色油状 (氯仿), $C_{20}H_{36}O_2$, ESI-MS m/z : 307.3 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.33 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 4.11 (2H, q, $J=7.1$, H-1'), 2.75 (2H, t, $J=6.9$ Hz, H-11), 2.27 (2H, t, $J=7.6$ Hz, H-2), 2.03 (4H, m, H-8, 14), 1.60 (3H, t, $J=7.5$ Hz, H-2'), 0.87 (3H, t, $J=6.8$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.0 (C-1), 34.5 (C-2), 25.1 (C-3), 29.3 (C-4), 29.8 (C-5), 29.8 (C-6), 29.7 (C-7), 27.3 (C-8), 130.2 (C-9), 130.3 (C-10), 27.3 (C-11), 128.2 (C-12), 128.0 (C-13), 31.7 (C-14), 22.7 (C-15), 29.3 (C-16), 29.5 (C-17), 14.4 (C-18), 64.3 (C-1'), 14.2 (C-2')。以上 NMR 数据与文献基本一致^[24], 故鉴定化合物 **17** 为亚油酸乙酯。

化合物 **18**: 淡黄色油状 (氯仿), $C_{18}H_{34}O_2$, ESI-MS m/z : 283.5 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.34 (2H, m, H-15, 16), 2.34 (2H, t, $J=7.6$ Hz, H-2), 2.01 (2H, m, H-17), 0.88 (3H, t, $J=6.7$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 180.3 (C-1), 34.2 (C-2), 27.4 (C-3), 29.2 (C-4), 29.4 (C-5), 29.5 (C-6), 29.6 (C-7), 29.7 (C-8), 29.8 (C-9), 29.8 (C-10), 29.8 (C-11), 29.8 (C-12), 32.1 (C-13), 27.3 (C-14), 130.2 (C-15), 129.9 (C-16), 22.8 (C-17), 14.3 (C-18)。以上 NMR 数据与文献基本一致^[25], 故鉴定化合物 **18** 为 15-十八

碳烯酸。

化合物 **19**: 白色粉末 (氯仿), $C_{20}H_{38}O_2$, ESI-MS m/z : 311.7 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.34 (2H, m, H-10, 11), 2.34 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-2), 0.88 (3H, t, $J=6.7$ Hz, H-20); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 180.3 (C-1), 34.2 (C-2), 24.8 (C-3), 29.9 (C-4), 29.8 (C-5), 29.8 (C-6), 29.8 (C-7), 29.7 (C-8), 29.7 (C-9), 130.0 (C-10), 130.0 (C-11), 27.4 (C-12), 29.5 (C-13), 29.5 (C-14), 29.4 (C-15), 29.2 (C-16), 29.6 (C-17), 32.1 (C-18), 22.8 (C-19), 14.3 (C-20)。以上 NMR 数据与文献基本一致^[26], 故鉴定化合物 **19** 为 10-二十碳烯酸。

4 讨论

本研究从黄帚橐吾石油醚部位和醋酸乙酯部位分离得到 19 个化合物, 包括 5 个倍半萜类 (**1**~**5**)、3 个木脂素类 (**6**~**8**)、6 个酚酸类 (**9**~**14**)、5 个其他类型化合物 (**15**~**19**), 其中化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **5**~**14**、**16**~**19** 均为首次从黄帚橐吾中分离得到。

根据文献可知, 化合物 **6** 对脂多糖 (lipopolysaccharides, LPS) 诱导的 RAW264.7 细胞 NO 释放具有显著抑制作用, 半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC_{50}) 为 (51.04 ± 3.00) $\mu\text{mol/L}$ ^[27]; 化合物 **7** 能强效抑制 LPS 诱导的骨髓来源的树突状细胞 BMDCs 中白细胞介素-12 亚基 p40 的生成, IC_{50} 值为 (2.00 ± 0.15) $\mu\text{mol/L}$ ^[28]; 化合物 **8** 在 25、50、100 $\mu\text{mol/L}$ 浓度下, 呈剂量相关性抑制 LPS 刺激的 RAW264.7 细胞 NO、前列腺素 E_2 、肿瘤坏死因子- α 、白细胞介素-1 β 、白细胞介素-6 水平及 mRNA 表达, 同时下调诱导型一氧化氮合酶、环氧酶-2、核因子 κB 的 mRNA 及蛋白水平^[29]; 化合物 **9** 在 25 $\mu\text{mol/L}$ 浓度下能显著抑制人骨关节炎软骨细胞 3D 球囊炎症模型的基质金属蛋白酶 (matrix metalloproteinase, MMP1、MMP3、MMP13) 的 mRNA 水平^[30]; 化合物 **10** 在浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 对 LPS 刺激的 RAW264.7 巨噬细胞具有抑制作用, 能抑制核因子 κB 的活化和白细胞介素 6 的产生^[31]; 化合物 **11** 在 100 $\mu\text{mol/L}$ 浓度时显著降低 LPS 诱导的 RAW264.7 巨噬细胞肿瘤坏死因子- α 、前列腺素 E_2 和白细胞介素-6 的产生^[32]; 此外, 本课题前期也发现倍半萜、木脂素、苯环类化合物具有潜在抗炎活性^[8], 后期将继续对分离得到的化合物进行抗炎活性筛选及作用机制研究, 为黄帚橐吾抗炎活性的

开发和利用提供一定基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] Wu L, Liao Z X, Liu C, *et al.* Eremophilane sesquiterpenes from the genus *Ligularia* [J]. *Chem Biodivers*, 2016, 13(6): 645-671.
- [2] Kinghorn A D, Falk H, Gibbons S, *et al.* *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products 113* [M]. Cham: Springer International Publishing, 2020.
- [3] 廖佳慧, 张馨予, 罗日措, 等. 橐吾属植物化学成分和药理活性的研究进展 [J]. *中药材*, 2023, 46(5): 1310-1317.
- [4] 杨永昌. *藏药志* [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991: 391-392.
- [5] 中华人民共和国卫生部药品标准·藏药 [S]. 第一册. 1995: 91.
- [6] 王珏, 张馨予, 欧阳香, 等. 藏药黄帚橐吾不同提取部位抗类风湿关节炎的药效学评价 [J]. *中药材*, 2025, 48(2): 468-472.
- [7] 王晓云, 廖佳慧, 刘晨熙, 等. 黄帚橐吾乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. *中药材*, 2022, 45(6): 1354-1357.
- [8] 张馨予, 罗日措, 王洪玲, 等. 藏药黄帚橐吾化学成分及抗炎活性研究 [J]. *广西植物*, 2024, 44(6): 1017-1027.
- [9] Yang J L, Zhao Y M, Shi Y P. Sesquiterpenoids from the rhizomes of *Homalomena occulta* [J]. *Nat Prod Bioprospect*, 2016, 6(4): 211-216.
- [10] Wu Q X, Shi Y P, Yang L. Eremophilane sesquiterpene lactones from *Ligularia virgaurea* ssp. *oligocephala* [J]. *Planta Med*, 2004, 70(5): 479-482.
- [11] Inman W D, Luo J, Jolad S D, *et al.* Antihyperglycemic sesquiterpenes from *Psacalium decompositum* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(8): 1088-1092.
- [12] Marcelo D, Olov S, Nelson H. Furanoeremophilanes from *Senecio clivicolus* Weddell [J]. *Bolivian J Chem*, 2013, 30(1): 80-83.
- [13] In S J, Seo K H, Song N Y, *et al.* Lignans and neolignans from the stems of *Viburnum erosum* and their neuroprotective and anti-inflammatory activity [J]. *Arch Pharmacol Res*, 2015, 38(1): 26-34.
- [14] 王威, 刘小红, 高华, 等. 东北铁线莲地上部位化学成分研究 [J]. *中草药*, 2014, 45(17): 2440-2446.
- [15] 邓雪红, 郑承剑, 吴宇, 等. 爬岩红化学成分研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2013, 48(10): 777-781.
- [16] 柳建军, 刘锡葵. 黄连木食用部位化学成分研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(2): 186-189.
- [17] Luo X D, Wu S H, Ma Y B, *et al.* Chemical constituents from *Dysoxylum hainanense* [J]. *Acta Bot Yunnan*, 2001, 3: 368-372.
- [18] 乔灏祎, 叶贤胜, 赫军, 等. 山茱萸中一个新的环烯醚萜苷类化合物 [J]. *中国药理学杂志*, 2017, 52(14): 1212-1216.
- [19] 吴培云, 蔡百祥, 王国凯, 等. 紫藤瘤化学成分研究 (II) [J]. *中药材*, 2017, 40(2): 338-341.
- [20] 秦淳, 林秀萍, 艾文, 等. 红树林植物无瓣海桑内生真菌 *Neofusicoccum* sp. SaBA3 次级代谢产物的研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2014, 26(8): 1212-1215.
- [21] Ahmad G, Soodabeh S, Matin B M, *et al.* Phytochemical and chemotaxonomic investigation of *Stelleropsis iranica* [J]. *Aust J Basic Appl Sci*, 2009, 3 (4): 3423-3427.
- [22] Fotie J, Bohle D S, Leimanis M L, *et al.* Lupeol long-chain fatty acid esters with antimalarial activity from *Holarrhena floribunda* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(1): 62-67.
- [23] 赵明, 孙伟健, 陈丽杰, 等. 狼毒大戟地上部分化学成分研究 [J]. *中草药*, 2014, 45(19): 2752-2756.
- [24] 舒朋华, 唐荣平, 李军萍, 等. 禹白附化学成分研究 [J]. *时珍国医国药*, 2019, 30(5): 1058-1060.
- [25] 龚邦, 战凯璇, 周雨华, 等. 沙蓬地上部分化学成分分离与鉴定 (I) [J]. *中国现代中药*, 2012, 14(10): 7-11.
- [26] 韦建华, 李亚楠, 莫惠雯, 等. 壮药龙脷叶化学成分的研究 (I) [J]. *时珍国医国药*, 2017, 28(2): 289-291.
- [27] Cheng J, Yi X M, Wang Y H, *et al.* Phenolics from the roots of hairy fig (*Ficus hirta* Vahl.) exert prominent anti-inflammatory activity [J]. *J Funct Foods*, 2017, 31: 79-88.
- [28] Nhiem N X, Kiem P V, Minh C V, *et al.* Diarylheptanoids and flavonoids from *Viscum album* inhibit LPS-stimulated production of pro-inflammatory cytokines in bone marrow-derived dendritic cells [J]. *J Nat Prod*, 2013, 76(4): 495-502.
- [29] Bajpai V K, Alam M B, Quan K T, *et al.* Attenuation of inflammatory responses by (+)-syringaresinol via MAP-Kinase-mediated suppression of NF- κ B signaling *in vitro* and *in vivo* [J]. *Sci Rep*, 2018, 8: 9216.
- [30] Ziadlou R, Barbero A, Stoddart M J, *et al.* Regulation of inflammatory response in human osteoarthritic chondrocytes by novel herbal small molecules [J]. *Int J Mol Sci*, 2019, 20(22): 5745.
- [31] Tsai Y C, Chen S H, Lin L C, *et al.* Anti-inflammatory principles from *Sarcandra glabra* [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(31): 6497-6505.
- [32] Yoo S R, Jeong S J, Lee N R, *et al.* Simultaneous determination and anti-inflammatory effects of four phenolic compounds in *Dendrobii Herba* [J]. *Nat Prod Res*, 2017, 31(24): 2923-2926.

[责任编辑 王文倩]