

天山橐吾的化学成分研究

尉梅

兰州交通大学化学与化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2024年3月20日; 录用日期: 2024年6月19日; 发布日期: 2024年6月29日

摘要

天山橐吾(*Ligularianarynensis*)系橐吾属(*Ligularia*)菊科(Compositae)千里光族(Senecioneae Cass)。橐吾属植物含多种类型的萜类化合物, 结构新颖、生物活性较强, 为了挖掘更多的生物活性突出的橐吾属植物, 开发新的中草药资源, 本论文以采自我国新疆地区的天山橐吾为研究对象, 对其全草进行系统的化学成分研究, 使用 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DEPT、 $^1\text{H-}^1\text{HCOSEY}$ 、HMBC、HSQC、NOESY等分析技术并且与相关文献数据比较鉴定了10个化合物的结构, 主要包括倍半萜类、苯丙素类等化合物。为进一步研究天山橐吾的化学成分提供了一定的参考, 也为下一步该植物的生物活性研究提供了一定的基础。

关键词

天山橐吾, 化学成分, 倍半萜

Studies on the Chemical Constituents of *Ligularia narynensis*

Mei Wei

College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Mar. 20th, 2024; accepted: Jun. 19th, 2024; published: Jun. 29th, 2024

Abstract

Ligularia narynensis belongs to *Ligularia* Compositae Senecioneae Cass. *Ligularia* plants contain many types of terpenoids compounds with novel structures and strong bioactivities. In order to explore more *Ligularia* plants with outstanding bioactivities and to develop new resources of Chinese herbal medicine, the present thesis took *Ligularia narynensis* harvested from the Xinjiang

region of China as the research object. By using analysis techniques such as $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DEPT, $^1\text{H-}^1\text{HCOSEY}$, HMBC, HSQC, and NOESY, the structures of 10 compounds were identified and compared with relevant literature data. The compounds mainly include sesquiterpenes and phenylpropanoids, and other compounds. This work provides a certain reference for the further study of the chemical constituents of *Ligularia narynensis* and also lays a foundation for the subsequent research on the bioactivity of this plant.

Keywords

Ligularia narynensis, Chemical Constituents, Sesquiterpenes

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

天山橐吾(*Ligularia narynensis*)是菊科(Compositae)无鞘橐吾属(*Ligularia*)多年生草本植物,根细,肉质。根茎直立,高60 cm以上,分布于海拔800~3200 m的阴坡灌木丛、林荫高大的树下、山坡和高山草地等地区[1]。

橐吾属植物中的化合物种类较多,主要为萜类、生物碱、黄酮、甾醇等类型的化合物,其中以倍半萜类化合物居多。橐吾属植物中的倍半萜化合物主要有艾里莫芬烷型、桉烷型、愈创木型、吉玛烷型等类型。基于倍半萜类化合物多变的骨架构型及复杂的立体结构,使其具有诸多的生物活性,如抗菌消炎、抗肿瘤、抗病毒、杀虫、降血脂等作用。

橐吾属植物有极高的药用价值,一般具有止咳化痰、活血化瘀、清热解毒的功效,经常作为藏药在民间广泛使用,其全草和根皆可入药,蹄叶橐吾具有理气活血、清热润肺的功效;箭叶橐吾具有于解毒、治疗皮肤病的功效[2];黄帚橐吾具有清热解毒的功效;阿勒泰橐吾具有治疗失眠的功效;大头橐吾常被用于活血化瘀,消肿;齿叶橐吾常被用于消炎镇痛、止咳祛痰;藏橐吾常被用于利尿、平喘等。近几年来,诸多国内外学者对橐吾属植物开展一系列的深入研究,不仅丰富了橐吾属植物化合物种类,更是进一步对其次生代谢产物的拓展。

橐吾属植物中的倍半萜化合物主要有艾里莫芬烷型、桉烷型、愈创木型、吉玛烷型等类型。基于倍半萜类化合物多变的骨架构型及复杂的立体结构,使其具有诸多的生物活性,如抗菌消炎、抗肿瘤、抗病毒、杀虫、降血脂等作用。

鉴于该植物的化学成分结构复杂、生物活性多样,故而,为寻找其结构新颖的倍半萜以及生物活性突出的单体化合物,对天山橐吾的化学成分进行了基础研究。将采用甲醇浸泡的天山橐吾全草所得到的总浸膏进行石油醚、乙酸乙酯、正丁醇的萃取,减压浓缩后经过柱层析、高效液相色谱等技术进行分离纯化,最后通过核磁共振波谱等技术以及查阅文献鉴定出10个单体化合物。

2. 实验部分

2.1. 实验仪器与试剂材料

(1) 本实验中所用到的主要仪器及生产厂家见表1。

Table 1. The main instrument**表 1.** 主要实验仪器

仪器名称	型号	厂家
制备型高效液相色谱仪	LC-20A	日本岛津
核磁共振仪	BRUCKER AV 500 MHZ	德国布鲁克(Bruker)
旋转蒸发器	EYELA N-1300	上海爱朗仪器有限公司
电子分析天平	FA1004	浙江力辰仪器有限公司
紫外检测仪	BFDUV-2300	深圳市博飞达科技有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	上海一恒仪器有限公司
可调式微量移液器	200 μ L-1000 μ L	浙江拓派医疗器械有限公司
电子天平	PTX-FA210S	美国康州 HZ 电子有限公司
超纯水机	Sartorius arium 611-UF	德国塞得利斯公司
超声波清洗机	KQ-250B	昆山市超声仪器有限公司
循环水式多用真空泵	SHZ-DIII	郑州亚荣仪器有限公司
台式离心机	TCL-16C	上海安亭科学仪器厂
通风橱	GSP-III	北京成威
循环水式真空泵	SHB-B95T	郑州长城科工贸有限公司

(2) 本实验中所用到的试剂材料主要为柱层析硅胶、葡聚糖凝胶、硅胶薄层板等,所用试剂均为分析纯、色谱纯,具体试剂材料以及生产厂家见表 2。显色剂为碘、硫酸显色剂等。

Table 2. The main reagents**表 2.** 主要实验试剂

试剂与材料名称	型号	生产厂家
大孔树脂	D101	西安蓝晓科技新材料股份有限公司
色谱级甲醇	色谱纯	云南新蓝景化学工业有限公司
色谱级乙腈	色谱纯	云南新蓝景化学工业有限公司
娃哈哈纯净水	色谱纯	杭州娃哈哈集团有限公司
二氯甲烷	分析纯	天津大茂化学试剂厂
乙酸乙酯	分析纯	天津大茂化学试剂厂
石油醚	分析纯	天津大茂化学试剂厂
丙酮	分析纯	天津大茂化学试剂厂
甲醇	分析纯	天津大茂化学试剂厂
正丁醇	分析纯	天津大茂化学试剂厂
柱层层析硅胶	200~300 目	青岛海洋化工厂
薄层层析硅胶板	0.2~0.25 mm	青岛海洋化工厂
柱层层析反相硅胶	12 nm S-50 μ m	德国 Merck 公司
葡聚糖凝胶	17009002	北京元宝山色谱技术有限公司
氘代氯仿	10 \times 0.6 mL	上海麦克林生化科技股份有限公司
氘代甲醇	10 \times 0.6 mL	上海麦克林生化科技股份有限公司

2.2. 实验结果

化合物 **1**: 无色针状晶体, 紫外灯(254 nm)下有荧光, 易溶于氯仿及甲醇。根据氢谱碳谱数据, 推测化合物为分子式 $C_{16}H_{22}O_4$ 。 1H -NMR 谱显示了三个甲基信号 δ_H 0.93 (s, 3H), 1.17 (d, 3H), 2.10 (s, 3H), 一个甲氧基信号 δ_H 3.16 (s, 3H), 一个羟基信号 δ_H 5.70 (s, 1H, H-OH)。根据碳谱数据, 化合物存在 16 个碳原子, 还有一个甲氧基碳, 预测化合物 **1** 的构型为三环内酯型的艾里莫芬烷型, ^{13}C -NMR 谱显示出一个羰基碳信号 δ_C 172.12, 以及四个双键碳信号 δ_C 157.50 (C-7), 134.85 (C-10), 129.52 (C-1), 126.41 (C-11), 故进一步推测化合物的构型含两个环内双键, 又确定了亚甲基的数目及其化学位移, 根据 δ_C 79.17 (C-6) 和 δ_C 105.52 (C-8) 的化学位移, 推测该碳为连氧碳。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H 5.70 (s, 1H, H-OH), 4.42 (s, 1H, H-1), 3.16 (s, 3H, H-OCH₃), 2.78 (s, 1H, H-6), 2.42 (ddd, $J = 17.4, 8.7, 6.0$ Hz, 2H, H-9), 2.10 (s, 3H, H-13), 1.94~1.92 (m, 2H, H-2), 1.89 (ddd, $J = 9.9, 6.8, 2.9$ Hz, 1H, H-4), 1.53~1.36 (m, 2H, H-3), 1.17 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, H-15), 0.93 (s, 3H, H-14)。 ^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ_C 172.12 (C-12), 157.50 (C-7), 134.85 (C-10), 129.52 (C-1), 126.41 (C-11), 105.52 (C-8), 79.17 (C-6), 50.76 (C-OCH₃), 47.27 (C-5), 43.83 (C-9), 38.22 (C-4), 29.02 (C-3), 25.17 (C-2), 18.98 (C-14), 12.91 (C-15), 9.29 (C-13)。综合分析化合物的核磁数据, 通过查阅文献发现与参考文献报道的数据一致, 确定化合物为 6 β -hydroxy-8 α -methoxyeremophil-1 (10), 7 (11)-dien- 12,8 β -olide [3]。

化合物 **2**: 白色针状晶体, 紫外灯(254 nm)下有荧光, 易溶于氯仿及甲醇。根据氢谱碳谱数据, 推测化合物为分子式 $C_{16}H_{22}O_5$ 。 1H -NMR 谱显示两个氧代次甲基氢 δ_H 4.62 (s, 1H), 3.10 (m, 1H), 一组甲氧基氢 δ_H 3.15 (s, 3H), 三组甲基氢 δ_H 2.07 (s, 3H), 1.06 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.01 (s, 3H)。 ^{13}C -NMR 谱显示一个羰基信号 δ_C 173.20 (C-12), 一组双键碳信号 δ_C 159.42 (C-7), 127.73 (C-11), 一个双氧代季碳信号 δ_C 105.53 (C-8), 三个单氧代碳信号 δ_C 73.01 (C-6), 63.64 (C-1), 62.25 (s, C-10), 一个甲氧基碳信号 δ_C 50.34 (q, 8-OMe), 三个甲基碳信号 δ_C 16.37 (C-14), 13.80 (C-15), 8.59 (C-13), 其余为亚甲基、次甲基及季碳信号。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ_H 4.62 (1H, s, H-6), 3.15 (3H, s, 8-OMe), 3.10 (1H, m, H-1), 2.07 (3H, s, Me-13), 1.06 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, Me-15), 1.01 (3H, s, Me-14)。 ^{13}C -NMR (126 MHz, CD_3OD) δ_C 173.20 (C-12), 159.42 (C-7), 127.73 (C-11), 105.53 (C-8), 73.01 (C-6), 63.64 (C-1), 62.25 (C-10), 50.34 (8-OMe), 45.15 (C-5), 43.70 (C-9), 32.91 (C-4), 24.64 (C-2), 21.25 (C-3), 16.37 (C-14), 13.80 (C-15), 8.59 (C-13)。综合分析化合物的核磁数据, 通过查阅文献发现与参考文献报道的数据一致, 确定化合物为 1 β ,10 β -Epoxy-6 β -hydroxy-8 α -methoxyeremophil-7(11)-en-12,8 β -olide [3]。

化合物 **3**: 无色针状晶体, 紫外灯(254 nm)下有荧光, 易溶于氯仿及甲醇。根据氢谱碳谱数据, 推测化合物为分子式 $C_{16}H_{22}O_4$ 。 1H -NMR 谱显示两个双键氢 δ_H 6.86 (s, 1H), 6.13 (s, 1H), 两个次甲基氢 δ_H 4.49 (m, 1H), 3.68 (q, $J = 7.3$ Hz, 1H), 一组甲氧基氢 δ_H 3.63 (s, 3H), 三组甲基氢 δ_H 1.31 (s, 3H), 1.29 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.09 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H)。 ^{13}C -NMR 谱显示两个羰基信号 δ_C 185.83 (C-8), 175.37 (C-12), 两组双键碳信号 δ_C 166.43 (C-10), 153.10 (C-6), 136.52 (C-7), 125.86 (C-9), 一个氧代次甲基碳信号 73.86 (C-1), 一个甲氧基碳信号 52.36 (12-OMe), 三个甲基碳信号 δ_C 19.00 (C-13), 16.64 (C-14), 16.50 (C-15), 其余为亚甲基及次甲基碳信号。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H 6.86 (1H, s, H-6), 6.13 (1H, s, H-9), 4.49 (1H, m, H-1), 3.68 (1H, q, $J = 7.3$ Hz, H-11), 3.63 (3H, s, 12-OMe), 1.31 (3H, s, Me-14), 1.29 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, Me-13), 1.09 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, Me-15)。 ^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ_C 185.83 (C-8), 175.37 (C-12), 166.43 (C-10), 153.10 (C-6), 136.52 (C-7), 125.86 (C-9), 73.86 (C-1), 52.36 (12-OMe), 44.15 (C-5), 41.75 (C-4), 38.36 (C-11), 34.74 (C-2), 25.40 (C-3), 19.00 (C-13), 16.64 (C-14), 16.50 (C-15)。综合分析化合物的核磁数据, 通过查阅文献发现与参考文献报道的数据一致, 确定化合物为 methylation of 1 β -hydroxy-6,9-diene-8-oxo-eremophil-(12)-oic acid [4]。

化合物 **4**: 无色针状晶体, 紫外灯(254 nm)下有荧光, 易溶于氯仿及甲醇。根据氢谱碳谱数据, 推测化合物为分子式 $C_{21}H_{28}O_7$ 的倍半萜类化合物。 1H -NMR 谱显示, δ_H 1.06 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H)和 1.16 (s, 3H) 为两个甲基, δ_H 3.31 (s, 3H)为一个甲氧基。 ^{13}C -NMR 谱显示环氧碳信号 δ_C 62.95 (C-1), 61.10 (C-10), 双键碳信号 δ_C 154.73 (C-7), 132.43 (C-11), 一个羰基碳信号 δ_C 171.07 (C-12), 以及 δ_C 65.12 (C-5')可能连有羟基。 1H -NMR (500 MHz $CDCl_3$), δ_H 6.60 (q, $J = 7.3$ Hz, 1H, H-3'a), 5.83~5.78 (m, 1H, H-6), 4.35 (d, $J = 13.1$ Hz, 1H, H-5'a), 4.33 (d, $J = 13.1$ Hz, 1H, H-5'b), 3.28 (s, 3H, H-OCH₃), 3.17 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, H-1), 2.31 (d, $J = 13.4$ Hz, 1H, H-9a), 2.17 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, H-4'), 2.04 (ddp, $J = 12.7, 8.2, 4.0$ Hz, 2H, H-2a, H-2b), 1.86 (d, $J = 1.5$ Hz, 3H, H-13), 1.82 (dd, $J = 7.2, 4.1$ Hz, 1H, H-9b), 1.79 (d, $J = 13.4$ Hz, 1H, H-4), 1.63 (ddt, $J = 11.2, 7.1, 3.5$ Hz, 1H, H-3a), 1.39~1.34 (m, 1H, H-3b), 1.16 (s, 3H, H-15), 1.06 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, H-14)。 ^{13}C -NMR (126MHz, $CDCl_3$) δ_C 171.07(C-12), 166.36(C-1'), 153.73(C-7), 143.98(C-3'), 130.97(C-11), 126.96(C-2'), 104.55(C-8), 73.82(C-6), 65.12(C-5'), 62.95(C-1), 61.10(C-10), 51.06(C-OCH₃), 43.50(C-9), 43.48(C-5), 32.19(C-4), 24.11(C-3), 20.14(C-2), 16.50(C-15), 16.05(C-4'), 15.77(C-14), 8.48(C-13)。综合分析化合物的核磁数据, 通过查阅文献发现与参考文献报道的数据一致, 确定化合物为 sagittacin C [5]。

化合物 **5**: 无色针状晶体, 紫外灯(254 nm)下有荧光, 易溶于氯仿及甲醇。根据氢谱碳谱数据, 推断化合物分子式为 $C_{15}H_{22}O_2$ 。 1H -NMR 谱显示 δ_H 1.18 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H)存在一个甲基, δ_H 1.77 (s, 3H)和 1.75 (d, $J = 2.3$ Hz, 3H)存在两个烯炔甲基, δ_H 4.75 (s, 2H)是一个末端双键, δ_H 3.90 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H)为一个典型的含氧次甲基。 ^{13}C -NMR 谱显示 δ_C 149.90 (C-11)和 110.01 (C-12)为明显的末端双键碳化学信号, 一个 δ_C 75.17 (C-2)的连氧碳。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H 4.75 (s, 2H, H-12), 3.90 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H, H-2), 2.82~2.78 (m, 1H, H-1), 2.77 (dd, $J = 11.9, 1.9$ Hz, 1H, H-6a), 2.29 (t, $J = 11.7$ Hz, 1H, H-6b), 2.20~2.15 (m, 1H, H-10), 1.92~1.86 (m, 1H, H-7), 1.84~1.78 (m, 1H, H-8a), 1.77 (s, 3H, H-13), 1.75 (d, $J = 2.4$ Hz, 3H, H-15), 1.18 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, H-14), 1.13~1.11 (m, 1H, H-9)。 ^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ_C 208.61(C-3), 173.20(C-5), 149.90(C-11), 134.14(C-4), 110.01(C-12), 75.17(C-2), 55.26(C-1), 49.16(C-7), 36.19(C-8), 34.72(C-6), 34.50(C-10), 31.57(C-9), 21.26(C-13), 20.85(C-14), 8.13(C-15)。通过查阅文献发现与参考文献报道的数据一致, 确定化合物为 2 α -hydroxy-1 β H,7 α H,10 α H-guai-4,11-(12)-dien-3-one [6]。

化合物 **6**: 无色针状晶体, 紫外灯(254 nm)下有荧光, 易溶于氯仿及甲醇。根据氢谱碳谱数据, 推测化合物为分子式 $C_{20}H_{26}O_7$ 的倍半萜类化合物。 1H -NMR 谱显示一个双键氢 δ_H 6.15 (m, 1H), 两个氧代次甲基氢 δ_H 5.12 (s, 1H), 3.18 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H), 五组甲基氢 δ_H 2.06 (s, 3H), 1.97 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.87 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.03 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H)。 ^{13}C -NMR 谱显示两个羰基信号 δ_C 172.04 (C-12), 168.44 (C-1'), 两组双键碳信号 δ_C 158.01 (C-7), 139.81 (C-3'), 127.60 (C-2'), 125.51 (C-11), 五个连氧碳信号 δ_C 101.40 (C-8), 71.07 (C-6), 68.37 (C-3), 61.12 (C-10), 60.58 (C-1), 五个甲基碳信号 δ_C 20.68 (C-4'), 16.11 (C-5'), 14.35 (C-14), 9.59 (C-15), 8.78 (C-13), 其余为亚甲基和次甲基碳信号。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H 6.15 (1H, m, H-3'), 5.19 (1H, ddd, $J = 11.2, 6.7, 4.0$ Hz, H-3), 5.12 (1H, s, 6), 3.18 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-1), 2.06 (3H, s, Me-5'), 1.97 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, Me-4'), 1.87 (3H, s, Me-13), 1.08 (3H, s, Me-14), 1.03 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, Me-15)。 ^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ_C 172.04 (s, C-12), 168.44 (C-1'), 158.01 (C-7), 139.81 (C-3'), 127.60 (C-2'), 125.51 (C-11), 101.40 (C-8), 71.07 (C-6), 68.37 (C-3), 61.12 (C-10), 60.58 (C-1), 46.07 (C-5), 42.55 (C-9), 33.77 (C-4), 25.29 (C-2), 20.68 (C-4'), 16.11 (C-5'), 14.35 (C-14), 9.59 (C-15), 8.78 (C-13)。通过查阅文献发现与参考文献报道的数据一致, 确定化合物为 (1 β ,3 β ,6 β ,8 β ,10 β)-3-(Angeloyloxy)-1,10-epoxy-6,8-dihydroxyeremophil-7(11)-en-8,12 α -olide [3]。

化合物 **7**: 无色胶状, 紫外(254 nm)下有荧光, 易溶于氯仿及甲醇。根据氢谱碳谱数据, 推测化合物分子式为 $C_{11}H_{16}O_3$ 。 1H -NMR 谱中 δ_H 1.45 (3H, s), 1.25 (3H, s), 1.76 (3H, s)表明分子中存在三个甲基氢信

号以及一个烯炔氢信号 $\delta_{\text{H}}5.66$ (1H, s)。根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中数据表明结构中可能存在一个羰基碳原子信号 $\delta_{\text{C}}112.74$ (C-7)和两个双键碳原子信号 $\delta_{\text{C}}183.11$ (C-6)和 172.33 (C-8)。一个羟基碳信号 $\delta_{\text{C}}66.66$ (C-3)，一个环氧碳信号 $\delta_{\text{C}}87.17$ (C-5)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{H}}5.66$ (s, 1H, H-7), 4.30 (q, $J = 3.4$ Hz, 1H, H-3), 2.47 (dt, $J = 13.8, 2.7$ Hz, 1H, H-4a), 1.99 (dt, $J = 14.5, 2.7$ Hz, 1H, H-2a), 1.76 (s, 3H, H-9), 1.72 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H, H-4b), 1.51~1.48 (m, 1H, H-2b), 1.45 (s, 3H, H-11), 1.25 (s, 3H, H-10)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{C}}183.11$ (C-6), 172.33(C-8), 112.74(C-7), 87.17(C-5), 66.66(C-3), 47.31(C-2), 45.66(C-4), 36.09(C-1), 30.73(C-9), 27.04(C-10), 26.53(C-11)。综合分析化合物的核磁数据, 通过查阅文献发现与参考文献报道的数据一致, 确定化合物为 Loliolide [7]。

化合物 8: 白色结晶粉末, 紫外灯(254 nm)下有荧光, 易溶于氯仿及甲醇。根据氢谱碳谱数据, 推测化合物分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示, $\delta_{\text{H}}7.95$ (1H, dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, H-6), 7.53 (1H, dd, $J = 8.7, 1.8$ Hz, H-4), 7.03 (2H, m, H-3, 5)为不同取代基邻位取代苯环的四个质子信号。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{H}}7.95$ (1H, dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, H-6), 7.53 (1H, dd, $J = 8.8, 1.7$ Hz, H-4), 7.03 (1H, m, H-3,5), $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{C}}175.36$ (COOH), 162.60(C-2), 137.41(C-4), 131.37(C-6), 120.02(C-3), 118.25(C-5), 111.72(C-1)。综合分析化合物的核磁数据, 通过查阅文献发现与参考文献报道的数据一致, 确定化合物为水杨酸[8]。

化合物 9: 白色结晶粉末, 紫外灯(254 nm)下有荧光, 易溶于氯仿及甲醇。根据氢谱碳谱数据, 推测化合物分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示 $\delta_{\text{H}}7.56$ (2H, dd, $J = 6.3, 2.9$ Hz, H-2, 6)和 7.41 (2H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3,5)为化学环境相同的氢信号, $\delta_{\text{H}}7.42$ (1H, s, H-4)为一个单峰氢信号, 综合推断该化合物中有一个单取代的苯环结构。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中可以观察到两对化学环境相同的碳信号 $\delta_{\text{C}}128.87$ (C-3, 5)和 128.27 (C-2, 6), 推测其是一个苯丙素类化合物, $\delta_{\text{C}}171.89$ (C-9)为一个明显的羧基吸收信号, 一对双键碳信号 $\delta_{\text{C}}146.90$ (C-7)和 $\delta_{\text{C}}117.12$ (C-8)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}}7.82$ (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.56 (2H, dd, $J = 6.4, 2.9$ Hz, H-2, 6), 7.42 (1H, s, H-4), 7.41 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3, 5), 6.48 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}}171.89$ (C-9), 146.90(C-7), 133.95 (C-1), 130.65 (C-4), 128.87 (C-3, 5), 128.27 (C-2, 6), 117.12 (C-8)。综合分析化合物的核磁数据, 通过查阅文献发现与参考文献报道的数据一致, 确定化合物为肉桂酸[9]。

化合物 1~10 结构如图 1 所示。

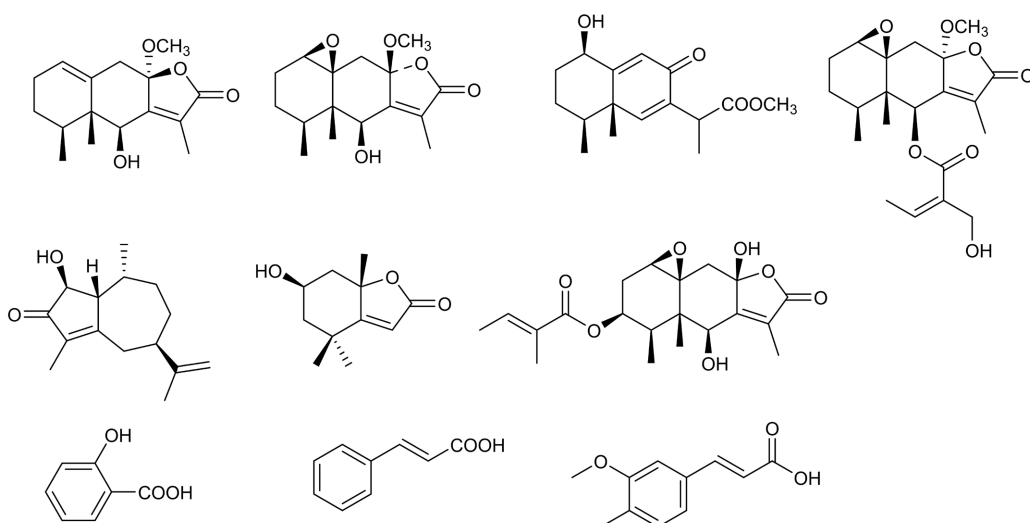


Figure 1. Structure of compounds 1~10

图 1. 化合物 1~10 结构图

化合物 **10**: 白色粉末, 紫外灯(254 nm)下有荧光, 易溶于甲醇。根据氢谱碳谱数据, 推测化合物分子式为 $C_{10}H_{10}O_4$ 。 1H -NMR 谱中显示, δ_H 7.61 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7)和 6.32 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8)为两个不饱和烯烃的氢信号, 两个氢的耦合常数为 $J = 15.8$ Hz, 证明该结构为反式异构。 δ_H 3.88 (3H, d, $J = 2.6$ Hz)是一个明显的甲氧基吸收峰。 ^{13}C -NMR 谱中可以观察到一个羧基碳的吸收峰 δ_C 170.82 (C-9), 两个不饱和双键碳的吸收峰 δ_C 146.75 (C-7)和 116.28 (C-8)和甲氧基碳信号 δ_C 56.25 (C-OCH₃), 推测是一个苯丙素类化合物。 1H -NMR (500 MHz, CD₃OD): δ_H 7.61 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.17 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 7.07 (1H, dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, H-6), 6.82 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.32 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 3.88 (3H, d, $J = 2.5$ Hz, -OCH₃); ^{13}C -NMR (126 MHz, CD₃OD): δ_C 170.82 (C-9), 150.29 (C-4), 149.17 (C-3), 146.75 (C-7), 127.60 (C-1), 123.80 (C-6), 116.28 (C-8), 115.71 (C-5), 111.49 (C-2), 56.25 (C-OCH₃)。综合分析化合物的核磁数据, 通过查阅文献发现与参考文献报道的数据一致, 确定化合物为阿魏酸[10]。

3. 结论

将天山橐吾干燥材料粉碎后, 通过工业甲醇浸泡提取浓缩得到总浸膏(120 g)。然后采用多种柱层析(正相柱层析、反相柱层析、葡聚糖凝胶柱层析、高效液相色谱)以及重结晶的方法对天山橐吾全草进行分离纯化, 最后结合各种波谱数据以及文献比对鉴定出化合物结构。共从其中分离出 10 个单体化合物, 包括 7 个倍半萜类化合物和 3 个苯丙素类化合物:

6 β -hydroxy-8 α -methoxyeremophila-1(10),7(11)-dien-12,8 β -olide (**1**)、
1 β ,10 β -Epoxy-6 β -hydroxy-8 α -methoxyeremophil-7(11)-en-12,8 β -olide (**2**)、
methylation of 1 β -hydroxy-6,9-diene-8-oxo-eremophil-(12)-oic acid (**3**)、sagittacin C (**4**)、
2 α -hydroxy-1 β H,7 α H,10 α H-guai-4,11-(12)-dien-3-one (**5**)、
(1 β ,3 β ,6 β ,8 β ,10 β)-3-(angeloyloxy)-1,10-epoxy-6,8-dihydroxyeremophil-7(11)-en-8,12 α -olide (**6**)、Loliolide (**7**)、
水杨酸(Salicylic acid) (**8**)、肉桂酸(cinnamic acid) (**9**)、阿魏酸(ferulic acid) (**10**)。

参考文献

- [1] 刘尚武, 邓德山, 刘建全. 橐吾属的起源、演化与地理分布[J]. 植物分类学报, 1994, 32(6): 514-524.
- [2] 刘守金, 张勉, 王峥涛. 箭叶橐吾中萜类成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2006(23): 1965-1967.
- [3] Reina, M., Santana, O., Domínguez, D.M., Villarroel, L., Fajardo, V., Rodríguez, M.L., *et al.* (2012) Defensive Sesquiterpenes from *Senecio candidans* and *S. magellanicus*, and Their Structure Activity Relationships. *Chemistry & Biodiversity*, **9**, 625-643. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201100236>
- [4] Zhao, Y., Jia, Z. and Yang, L. (1994) Novel Sesquiterpenes from *Ligularia veitchiana*. *Planta Medica*, **60**, 91-92. <https://doi.org/10.1055/s-2006-959418>
- [5] Chen J.J., Chen, C.J., Yao, X.J., *et al.* (2014) Eremophilane-Type Sesquiterpenoids with Diverse Skeletons from *Ligularia sagitta*. *Journal of Natural Products*, **77**, 1329-1335. <https://doi.org/10.1021/np5003302>
- [6] Gao, X., Xie, W.D. and Jia, Z.J. (2008) Four New Terpenoids from the Roots of *Ligularia narynensis*. *Journal of Asian Natural Products Research*, **10**, 185-192. <https://doi.org/10.1080/10286020701394431>
- [7] Ren, J., Qin, J.J., Cheng, X.R., Yan, S.K., Jin, H.Z. and Zhang, W.D. (2013) Five New Sesquiterpene Lactones from *Inula hupehensis*. *Archives of Pharmacal Research*, **36**, 1319-1325. <https://doi.org/10.1007/s12272-013-0135-1>
- [8] Wei, X.H., Yang, S.J., Liang, N., *et al.* (2013) Chemical Constituents of *Caesalpinia decapetala* (Roth) Alston. *Molecules*, **18**, 1325-1336. <https://doi.org/10.3390/molecules18011325>
- [9] El-Metwally, M., Abdel-Mogib, M., Elfedawy, M., Sohsah, G., Rezk, A., Moustafa, M., *et al.* (2021) Isolation, Purification and Structure Elucidation of Three New Bioactive Secondary Metabolites from *Streptomyces lividans* AM. *BIOCELL*, **45**, 1263-1271. <https://doi.org/10.32604/biocell.2021.013198>
- [10] Zhao, D., Islam, M.N., Ahn, B.R., Jung, H.A., Kim, B. and Choi, J.S. (2012) *In Vitro* Antioxidant and Anti-Inflammatory Activities of *Angelica decursiva*. *Archives of Pharmacal Research*, **35**, 179-192. <https://doi.org/10.1007/s12272-012-0120-0>