

丽江橐吾全草甲醇提取物的倍半萜类化学成分

马 跃, 戴伟锋, 袁 承, 张 歆^①

(昆明理工大学生命科学与技术学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 综合利用多种色谱、波谱和质谱技术从菊科 (Asteraceae) 橐吾属 (*Ligularia* Cass.) 植物丽江橐吾 (*L. lidjiangensis* Hand.-Mazz.) 全草甲醇提取物的石油醚部分分离和鉴定出 13 个艾里莫芬烷型倍半萜, 分别为 ligularilactone A (1)、6 β -hydroxy-8 β -methoxyeremophil-7(11)-en-12,8 α -olide (2)、8 β -hydroxyeremophil-7(11)-ene-12,8 α (4 β ,6 α)-diolide (3)、8-oxo-eremophil-6-en-11-one (4)、eremophil-7(11),8(9)-dien-12,8(14 β ,6 α)-diolide (5)、8 β -methoxyeremophil-7(11)-ene-12,8 α (4 β ,6 α)-diolide (6)、6 β -hydroxyl-7(11)-eremophilen-12,8 α -olide (7)、eremophil-8(9)-,7(11)-dien-6 α ,15;8,12-diolide (8)、6 β ,8 β -dihydroxyeremophi-7(11)-en-12,8 α -olide (9)、eremophil-7(11)-ene-12,8 α ;14 β ,6 α -diolide (10)、2-naphthaleneacetic acid,3,4,4 α ,5,6,7,8,8 α -octahydro- α ,8,8 α -trimethyl-3-oxo-,methyl ester (11)、(1 α R,3 α R,7S,7 α R,7 β S)-1 α -acetyl-7,7 α -dimethyloctahydronaphtho[1,2- β]oxiren-2(1 α H)-one (12) 和 6 β -hydroxy-8 β -methoxyeremophil-7(11)-12,8 α -olide (13)。其中,化合物 1 为新的艾里莫芬烷型倍半萜,化合物 2 至化合物 13 则均首次从丽江橐吾中分离得到。

关键词: 丽江橐吾; 倍半萜类; 分离; 鉴定

中图分类号: Q946.8; R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2024)03-0107-06

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2024.03.11

Sesquiterpenoid chemical constituents of methanol extract from the whole plant of *Ligularia lidjiangensis* MA Yue, DAI Weifeng, YUAN Cheng, ZHANG Mi^① (Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2024, 33(3): 107-112

Abstract: Thirteen eremophilane sesquiterpenes were isolated and identified from the petroleum ether fraction of the methanol extract from the whole plant of *Ligularia lidjiangensis* Hand.-Mazz., belonging to *Ligularia* Cass. (Asteraceae), by various chromatography, spectroscopy, and mass spectrometry techniques, viz. ligularilactone A (1), 6 β -hydroxy-8 β -methoxyeremophil-7(11)-en-12,8 α -olide (2), 8 β -hydroxyeremophil-7(11)-ene-12,8 α (4 β ,6 α)-diolide (3), 8-oxo-eremophil-6-en-11-one (4), eremophil-7(11),8(9)-dien-12,8(14 β ,6 α)-diolide (5), 8 β -methoxyeremophil-7(11)-ene-12,8 α (4 β ,6 α)-diolide (6), 6 β -hydroxyl-7(11)-eremophilen-12,8 α -olide (7), eremophil-8(9)-,7(11)-dien-6 α ,15;8,12-diolide (8), 6 β ,8 β -dihydroxyeremophi-7(11)-en-12,8 α -olide (9), eremophil-7(11)-ene-12,8 α ;14 β ,6 α -diolide (10), 2-naphthaleneacetic acid,3,4,4 α ,5,6,7,8,8 α -octahydro- α ,8,8 α -trimethyl-3-oxo-,methyl ester (11), (1 α R,3 α R,7S,7 α R,7 β S)-1 α -acetyl-7,7 α -dimethyloctahydronaphtho[1,2- β]oxiren-2(1 α H)-one (12), and 6 β -hydroxy-8 β -methoxyeremophil-7(11)-12,8 α -olide (13). Among them, compound 1 is a new eremophilane sesquiterpene, and compounds 2 to 13 are isolated from *L. lidjiangensis* for the first time.

Key words: *Ligularia lidjiangensis* Hand.-Mazz.; sesquiterpenes; isolation; identification

收稿日期: 2023-12-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(32060105); 云南省应用基础研究面上项目(202301AT070453)

作者简介: 马 跃(1997—),女,山东枣庄人,硕士研究生,主要从事天然药物化学成分分离与鉴定方面的研究。

^①通信作者 E-mail: mizhangkmust@126.com

引用格式: 马 跃, 戴伟锋, 袁 承, 等. 丽江橐吾全草甲醇提取物的倍半萜类化学成分[J]. 植物资源与环境学报, 2024, 33(3): 107-112.

丽江橐吾(*Ligularia lidjiangensis* Hand.-Mazz.) 隶属于菊科(Asteraceae)橐吾属(*Ligularia* Cass.), 为多年生草本植物^[1], 多分布于云南西北部、四川西南部至西北部。橐吾属多种植物的根及根茎在民间常作为中药“紫菀”使用^[2], 具有散寒润肺、降气化痰、止咳利尿作用^[3]。迄今已从橐吾属植物中发现倍半萜、单萜、二萜、三萜、吡咯里西啶生物碱、苯并呋喃、木脂素、甾醇、苯丙素、松柏醇衍生物和黄酮等类型化合物^[4], 其中艾里莫芬烷型倍半萜及其衍生物是橐吾属植物的特征性成分, 且具有一定的抗炎活性^[5]。为继续丰富橐吾属植物化学成分数据库, 本研究对丽江橐吾进行了化学成分分离和鉴定, 并从中发现1个新的艾里莫芬烷型倍半萜。

1 材料和方法

1.1 材料

丽江橐吾全草于2016年8月采自云南省丽江市周边山脉, 经昆明植分生物技术有限公司张君鉴定为菊科橐吾属丽江橐吾。

主要仪器和试剂: Agilent 1200 Series 液相色谱仪和 Agilent Eclipse XDB-C₁₈ 柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm)(美国 Agilent 公司); LC-52 型半制备液相色谱仪(北京赛谱锐思科技有限公司); AUW120D 电子天平(日本岛津公司); YMC-Pack ODS-A-C₁₈ 柱(250 mm×10 mm, 5 μm)(日本 YMC 公司); Bruker HD 600M 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker BioSpin 公司); Agilent Q-YOF-MS(6530B) 高分辨质谱仪(美国 Agilent 公司); HSGF₂₅₄ 薄层层析硅胶板(烟台市化学工业研究所); 柱层析硅胶(100~200目, 200~300目)(青岛海洋化工有限公司); 反相 C₁₈ 硅胶(40~63 μm)、甲醇(色谱纯)和乙腈(色谱纯)(德国 Merck 公司); MCI gel CHP 20P 柱填料(75~150 μm)(日本三菱化学公司); Sephadex LH-20(20~100 μm)(美国 GE 公司)。

1.2 方法

称取晒干的丽江橐吾全草 5.6 kg, 粉碎, 用 24 L 甲醇浸提(室温)7 d, 经孔径 80 μm 滤纸过滤后, 得到甲醇提取液, 再重复提取 2 次, 合并甲醇提取液, 减压浓缩后得到总浸膏(391.5 g)。将总浸膏混悬于去离子水中, 然后依次用等体积的石油醚和乙酸乙酯萃取, 萃取液分别经减压浓缩得到石油醚部分(129.8

g) 和乙酸乙酯部分(30.5 g)。

石油醚部分经硅胶柱层析, 用体积比 10:0、8:2、6:4、4:6、2:8、0:10 的石油醚-乙酸乙酯溶液进行梯度洗脱, 得到 Fr. A 至 Fr. G 共 7 个部分。Fr. C(21.4 g) 经硅胶柱层析, 用流动相为体积比 9:2、9:4、9:6 的石油醚-乙酸乙酯溶液进行梯度洗脱, 得到 Fr. C-1 至 Fr. C-3。Fr. C-1(1.6 g) 经 ODS-C₁₈ 柱层析(流动相为体积分数 30%~100%的甲醇-水溶液)、凝胶柱层析(流动相为体积比 1:1 的二氯甲烷-甲醇溶液)和硅胶柱层析(流动相为体积比 4:1 的石油醚-乙酸乙酯溶液)分别得到化合物 5(1.5 mg) 和化合物 6(3.0 mg); Fr. C-2(10.6 g) 经 ODS-C₁₈ 柱层析(流动相为体积分数 30%~100%的甲醇-水溶液)和硅胶柱层析(流动相为体积比 6:1 的石油醚-丙酮溶液)得到化合物 3(101.0 mg) 和化合物 4(1.2 mg); Fr. C-3(2.5 g) 经 MCI 柱层析(流动相为体积分数 30%~100%的甲醇-水溶液)和半制备液相色谱(流动相为体积分数 50%甲醇-水溶液, 保留时间 33 min)得到化合物 2(10.1 mg)。Fr. D(15.0 g) 经硅胶柱层析(用流动相为体积比 4:1、2:1、1:1、1:2 的石油醚-乙酸乙酯溶液进行梯度洗脱)、ODS-C₁₈ 柱层析(流动相为体积分数 30%~100%的甲醇-水溶液)和凝胶柱层析(流动相为体积比 1:1 的二氯甲烷-甲醇溶液)得到化合物 7(1.0 mg)。Fr. F(24.0 g) 经硅胶柱层析(用流动相为体积比 4:1、2:1、1:1、1:2 的石油醚-乙酸乙酯溶液进行梯度洗脱)、ODS-C₁₈ 柱层析(流动相为体积分数 30%~100%的甲醇-水溶液)、MCI 柱层析(流动相为体积分数 50%~100%的甲醇-水溶液)得到 Fr. F-1 至 Fr. F-3。Fr. F-2(8.0 g) 经硅胶柱层析(流动相为体积比 150:1 的二氯甲烷-甲醇溶液)得到化合物 8(7.0 mg), 经硅胶柱层析(流动相为体积比 3:1 的石油醚-乙酸乙酯溶液)得到化合物 9(2.5 mg), 经凝胶柱层析(流动相为体积比 1:1 的二氯甲烷-甲醇溶液)得到化合物 10(150.0 mg)。Fr. G(17.1 g) 经 MCI 柱层析(流动相为体积分数 40%~100%的甲醇-水溶液)和 ODS-C₁₈ 柱层析(流动相为体积分数 45%~100%的甲醇-水溶液)得到 Fr. G-1 至 Fr. G-5。Fr. G-3(7.6 g) 经硅胶柱层析(流动相为体积比 5:1 的石油醚-乙酸乙酯溶液)得到化合物 11(3.6 mg), Fr. G-4(5.2 g) 经硅胶柱层析(流动相为体积比 4:1 的石油醚-乙酸乙酯溶液)得到化合物 1(1.0 mg) 和

化合物 12(3.6 mg)。Fr.G-5(13.1 g)经 MCI 柱层析(流动相为体积分数 50%~100%的甲醇-水溶液)、ODS-C₁₈柱(流动相为体积分数 55%~100%的甲醇-水溶液)和硅胶柱层析(流动相为体积比 4:1 的石油醚-乙酸乙酯溶液)得到化合物 13(8.0 mg)。根据化合物 1 的¹H、¹³C、HSQC、HMBC、¹H-¹H COSY、ROESY 核磁数据和质谱数据确定化合物 1 的平面结构,再通过对比计算 ECD 谱图和实验 ECD 谱图,确定化合物 1 的绝对构型;将化合物 2 至化合物 13 的¹H、¹³C 核磁数据和质谱数据与相关文献对比,确定为已知化合物。

2 结果和分析

化合物 1:白色无定形粉末。通过 HR-ESI-MS 实验得到准分子离子峰[M+H]⁺为 *m/z* 361.164 8(计算值为 361.164 6),确定其分子式为 C₂₀H₂₄O₆,表明化合物 1 的不饱和度为 9。UV_{MeOH}:216(3.84) nm; [α]_D²⁵: -21°(c 0.027, MeOH)。¹³C-NMR 和 DEPT 显示化合物 1 有 20 个碳,其中 δ_C 20.7、20.2、16.0 和 9.5 为 4 个甲基信号,δ_C 28.2、26.2 和 17.8 为 3 个亚甲基信号,δ_C 81.5、77.5、68.9、40.3 和 38.6 为 5 个次甲基信号,δ_C 45.6 为 1 个季碳信号,δ_C 173.4、173.1 和 166.9 为 3 个羰基碳信号,δ_C 154.0、140.1、127.2 和 126.6 为 4 个烯碳信号。根据 HSQC 谱分析,将¹H-NMR 显示的质子与其相应的碳进行了明确归属。¹H-¹H COSY 谱显示: H-1(δ_H 2.03)与 H-2(δ_H 1.50), H-2(δ_H 1.50)与 H-3(δ_H 5.35), H-3(δ_H 5.35)与 H-4(δ_H 2.43), H-8(δ_H 4.69)与 H-9(δ_H 2.05), H-10(δ_H 2.47)与 H-1(δ_H 1.65)有相关信号,推测出十氢萜骨架, H-3'(δ_H 6.15)与 H-4'(δ_H 1.99)有相关信号。HMBC 谱显示: H-15(δ_H 1.37)与 C-5、C-6、C-10 有相关信号,能确定 C-15-CH₃的连接位置; H-5'(δ_H 1.89)与 C-1'、C-2'、C-3'有相关信号,验证了十氢萜骨架, H-13(δ_H 2.01)与 C-7、C-11、C-12, H-6(δ_H 4.99)与 C-5、C-7、C-11, H-3(δ_H 5.35)与 C-2、C-1', H-3'(δ_H 6.15)与 C-1'、C-5'有相关信号,推测出取代基的结构与取代位置; H-10(δ_H 2.47)与 C-5、C-15 有相关信号。基于参考文献[6]中报道的 NMR 数据,确定化合物与文献中的 3β-angeloyloxy-8βH-eremophil-7(11)-ene-12,8α(14β,6α)-diolide 平面结构相同,但二者比旋光度(文献中

已知化合物比旋光度[α]_D²⁵: +128.8°)存在较大差异。ROESY 谱显示: H-15(δ_H 1.37)与 H-3(δ_H 5.35), H-4(δ_H 2.43)与 H-6(δ_H 4.99), H-8(δ_H 4.69)与 H-10(δ_H 2.47)有相关信号,说明 H-3、H-4、H-6、H-8、H-10、H-15 是共平面的。以 3*R*,4*S*,5*S*,6*R*,8*S*,10*R* 为初始分子模型,通过 MM94 分子力场优化模型分子后,使用 CONFLEX 进行构象搜索,对搜索得到的构象,并应用化学计算软件 Gaussian 09 通过含时密度泛函的理论方法(TD-DFT)计算 ECD [B3LYP/6-311G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)],得到的计算 ECD 曲线与化合物 1 的实验 ECD 曲线较为吻合,故化合物 1 的绝对构型被鉴定为 (3*R*,4*S*,5*S*,6*R*,8*S*,10*R*),命名为 ligularilactone A,其结构见图 1,2D-NMR (HMBC、¹H-¹H COSY 和 ROESY) 关键相关信号见图 2,计算 ECD 谱图和实验 ECD 谱图见图 3,¹H-NMR(600 MHz)和¹³C-NMR(150 MHz)数据见表 1。

化合物 2:白色无定形粉末;分子式 C₁₆H₂₄O₄。¹H-NMR(CDCl₃, 600 MHz) δ: 4.56(1H, s, H-6), 3.45(3H, s, OCH₃), 1.75(3H, m, H-13), 1.10(3H, s, H-14), 0.76(3H, d, *J* = 5.6 Hz, H-15);¹³C-NMR(CDCl₃, 150 MHz) δ: 172.2(C-12), 155.6(C-7), 124.6(C-11), 104.6(C-8), 70.8(C-6), 50.8

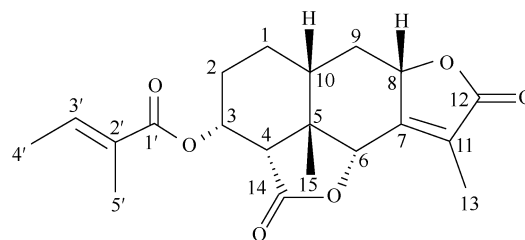


图 1 化合物 1 结构
Fig. 1 Structure of compound 1

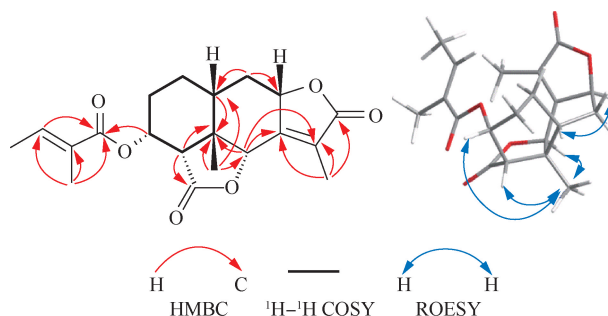
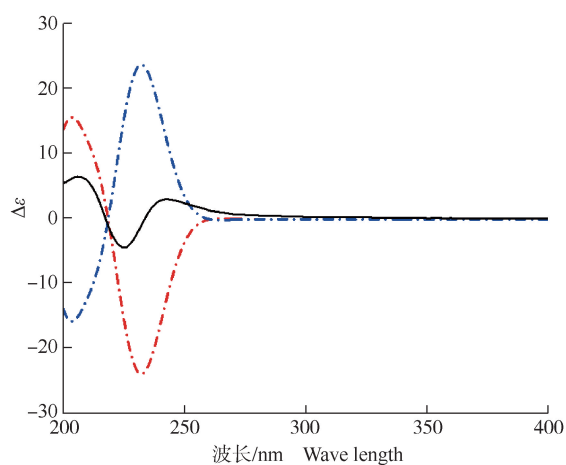


图 2 化合物 1 的 HMBC、¹H-¹H COSY 和 ROESY 关键相关信号
Fig. 2 Key related signals of HMBC, ¹H-¹H COSY, and ROESY of compound 1



---: (3R,4S,5S,6R,8S,10R)-1 的计算 ECD 曲线 Calculated ECD curve of (3R,4S,5S,6R,8S,10R)-1;
 - - - : (3S,4R,5R,6S,8R,10S)-1 的计算 ECD 曲线 Calculated ECD curve of (3S,4R,5R,6S,8R,10S)-1;
 —: 化合物 1 的实验 ECD 曲线 Experimental ECD curve of compound 1.

图3 (3R,4S,5S,6R,8S,10R)-1 和 (3S,4R,5R,6S,8R,10S)-1 的计算 ECD 谱图与化合物 1 的实验 ECD 谱图

Fig. 3 Calculated ECD spectra for (3R,4S,5S,6R,8S,10R)-1 and (3S,4R,5R,6S,8R,10S)-1 and experimental ECD spectrum of compound 1

表1 化合物 1 的¹H-NMR (600 MHz) 和¹³C-NMR (150 MHz) 数据
 Table 1 ¹H-NMR (600 MHz) and ¹³C-NMR (150 MHz) data for compound 1

编号 Position	$\delta_{\text{H}}(J/\text{Hz})$	δ_{C}
1	1.65 m 2.03 m	17.8
2	1.50 m 2.46 m	28.2
3	5.35 dt(12.3,4.7)	68.9
4	2.43 m	40.3
5		45.6
6	4.99 d(2.3)	81.5
7		154.0
8	4.69 d(7.2)	77.5
9	1.65 m 2.05 m	26.2
10	2.47 m	38.6
11		126.6
12		173.1
13	2.01 m	9.5
14		173.4
15	1.37 s	20.2
1'		166.9
2'		127.2
3'	6.15 m	140.1
4'	1.99 dt(7.4,1.8)	16.0
5'	1.89 m	20.7

(OCH₃), 43.3(C-5), 39.0(C-9), 33.8(C-10), 30.6(C-4), 29.6(C-3), 25.6(C-1), 20.1(C-2), 16.3(C-14), 16.2(C-15), 8.6(C-13)。以上数据与文献[7]报道数据一致, 鉴定其为 6 β -hydroxy-8 β -methoxyeremophil-7(11)-en-12,8 α -olide。

化合物 3: 白色无定形粉末; 分子式 C₁₅H₁₈O₅。¹H-NMR(CD₃OD, 600 MHz) δ : 5.09(1H, t, J = 2.2 Hz, H-6), 3.64(1H, m, OH), 1.98(1H, m, H-1a), 1.95(3H, s, H-13), 1.90(1H, m, H-9b), 1.82(2H, m, H-3), 1.52(2H, m, H-1b, 2b), 1.45(2H, m, H-9a, 2a), 1.21(3H, s, H-15); ¹³C-NMR(CD₃OD, 150 MHz) δ : 177.4(C-14), 172.8(C-12), 154.4(C-7), 127.2(C-11), 104.7(C-8), 83.9(C-6), 45.6(C-5), 41.2(C-4), 36.8(C-9), 36.3(C-10), 25.0(C-3), 21.5(C-2), 20.0(C-15), 19.9(C-1), 8.6(C-13)。以上数据与文献[8]报道数据一致, 鉴定其为 8 β -hydroxyeremophil-7(11)-ene-12, 8 α (4 β , 6 α)-diolide。

化合物 4: 黄色油状物; 分子式 C₁₄H₂₀O₂。¹H-NMR(CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.49(1H, s, H-6), 2.81(1H, m, H-9a), 2.40(3H, s, 12-CH₃), 2.30(1H, dd, J = 16.9, 4.3 Hz, H-9b), 2.09(1H, m, H-10), 1.92(1H, m, H-4), 1.81(H, m, H-1a), 1.59(1H, m, H-2a), 1.48(1H, m, H-2b), 1.40(1H, m, H-3a), 1.38(1H, m, H-1b), 1.36(1H, m, H-3b), 1.22(3H, s, H-13), 0.98(3H, d, J = 6.9 Hz, H-14); ¹³C-NMR(CD₃OD, 150 MHz) δ : 200.6(C-11), 199.4(C-8), 167.5(C-6), 138.3(C-7), 49.8(C-9), 41.2(C-5), 40.7(C-10), 36.7(C-4), 31.3(C-12), 30.5(C-3), 27.9(C-1), 21.2(C-2), 20.3(C-13), 16.2(C-14)。以上数据与文献[9]报道数据一致, 鉴定其为 8-oxo-eremophil-6-en-11-one。

化合物 5: 白色固体; 分子式 C₁₅H₁₆O₅。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 5.74(1H, s, H-9), 5.38(1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 5.35(1H, s, OH), 2.65(1H, dd, J = 12.2, 3.3 Hz, H-4), 1.93(3H, d, J = 1.5 Hz, H-13), 1.14(3H, s, H-15); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 175.0(C-14), 169.7(C-12), 148.2(C-8), 142.1(C-7), 126.8(C-11), 111.2(C-9), 77.2(C-6), 71.6(C-10), 46.5(C-5), 45.0(C-4), 34.8(C-3), 22.7(C-1), 18.3(C-2), 14.3(C-15), 9.2(C-13)。以上数据与文献[10]报道数据一致, 鉴定其为

eremophil-7(11), 8(9)-dien-12, 8(14 β , 6 α)-diolide。

化合物6:白色固体;分子式 $C_{16}H_{20}O_5$ 。 1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 4.90(1H, m, H-6), 3.21(3H, s, OCH_3), 2.28(2H, m, H-9), 2.24(1H, m, H-4); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ : 175.3(C-15), 170.7(C-12), 151.4(C-7), 129.6(C-11), 105.9(C-8), 82.8(C-6), 50.9(OCH_3), 45.0(C-5), 41.2(C-4), 35.6(C-9), 34.8(C-10), 24.5(C-3), 21.2(C-2), 20.4(C-14), 19.5(C-1), 9.4(C-13)。以上数据与文献[11]报道数据一致, 鉴定其为 8 β -methoxyeremophil-7(11)-ene-12, 8 α (4 β , 6 α)-diolide。

化合物7:白色固体;分子式 $C_{15}H_{22}O_3$ 。 1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 5.10(1H, m, $J=10.9$ Hz, H-8), 4.69(1H, d, $J=2.9$ Hz, H-6), 2.10(1H, m, OH), 2.07(1H, m, H-3a), 2.06(1H, m, H-9), 2.01(1H, m, H-1a), 1.86(3H, t, $J=1.6$ Hz, H-13), 1.79(1H, m, H-9), 1.79(1H, m, H-4), 1.77~1.67(1H, m, H-2a), 1.73(1H, m, H-10), 1.48~1.33(3H, m, H-1b, 2b, 3b), 0.80~0.76(3H, m, H-15); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ : 174.7(C-12), 161.2(C-7), 122.0(C-11), 78.4(C-8), 70.1(C-6), 43.0(C-5), 35.1(C-1), 33.9(C-4), 30.6(C-3), 29.5(C-10), 25.9(C-9), 20.0(C-2), 16.4(C-15), 16.4(C-14), 8.8(C-13)。以上数据与文献[12]报道数据一致, 鉴定其为 6 β -hydroxyl-7(11)-eremophilen-12, 8 α -olide。

化合物8:黄色油状物;分子式 $C_{15}H_{16}O_4$ 。 1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 5.53(1H, d, $J=2.7$ Hz, H-9), 5.16(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 2.87(1H, m, H-10), 2.57(1H, dd, $J=12.3, 3.3$ Hz, H-4), 2.05(3H, s, H-13), 2.00(1H, m, H-3a), 1.88(1H, m, H-1a), 1.82(1H, m, H-1b), 1.49(1H, m, H-3b), 1.33(3H, s, H-14), 1.30(1H, m, H-2a), 1.28(1H, m, H-2b); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ : 175.0(C-15), 169.8(C-12), 148.5(C-7), 140.9(C-8), 127.9(C-11), 109.4(C-9), 78.5(C-6), 42.5(C-5), 41.9(C-4), 38.6(C-10), 26.6(C-3), 22.5(C-2), 19.1(C-1), 19.0(C-14), 9.3(C-13)。以上数据与文献[13]报道数据一致, 鉴定其为 eremophil-8(9)-, 7(11)-dien-6 α , 15; 8, 12-diolide。

化合物9:白色固体;分子式 $C_{15}H_{22}O_4$ 。 1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 4.52(1H, m, H-6), 1.90(3H, s,

H-13), 1.10(3H, s, H-14), 0.77(3H, d, $J=5.8$ Hz, H-15); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ : 171.7(C-12), 155.3(C-7), 125.3(C-11), 104.1(C-8), 71.1(C-6), 43.6(C-5), 39.4(C-9), 34.0(C-10), 30.8(C-3), 29.8(C-4), 25.8(C-1), 20.3(C-2), 16.6(C-15), 16.4(C-14), 8.9(C-13)。以上数据与文献[14]报道数据一致, 鉴定其为 6 β , 8 β -dihydroxyeremophil-7(11)-en-12, 8 α -olide。

化合物10:白色固体;分子式 $C_{15}H_{18}O_4$ 。 1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 5.00(1H, s, H-6), 4.73~4.68(1H, m, H-8), 2.29(1H, m, H-9), 1.98(3H, t, $J=1.9$ Hz, H-13), 1.28(3H, s, H-14); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ : 174.7(C-15), 173.2(C-12), 154.6(C-7), 125.8(C-11), 82.0(C-6), 77.5(C-8), 44.6(C-5), 40.5(C-4), 34.9(C-10), 32.7(C-9), 24.5(C-3), 20.7(C-2), 20.0(C-14), 19.1(C-1), 9.2(C-13)。以上数据与文献[13]报道数据一致, 鉴定其为 eremophil-7(11)-ene-12, 8 α ; 14 β , 6 α -diolide。

化合物11:黄色油状物;分子式 $C_{16}H_{24}O_3$ 。 1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 6.62(1H, s, H-6), 3.64(3H, s, OCH_3), 3.64(1H, m, H-11), 2.67(1H, dd, $J=17.2, 12.0$ Hz, H-9a), 2.28(1H, dd, $J=17.2, 4.5$ Hz, H-9b), 2.00(1H, dd, $J=12.1, 4.6$ Hz, H-10), 1.83(1H, m, H-4), 1.70(1H, m, H-1a), 1.53(1H, m, H-2a), 1.46(1H, m, H-3a), 1.46(1H, m, H-2b), 1.36(1H, m, H-1b), 1.30(1H, m, H-3b), 1.26(3H, d, $J=7.2$ Hz, H-13), 1.12(3H, s, H-14), 0.91(3H, d, $J=6.9$ Hz, H-15); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ : 198.8(C-8), 175.3(C-12), 156.6(C-6), 136.6(C-7), 52.0(C-1'), 39.6(C-10), 39.5(C-9), 38.9(C-5), 38.0(C-11), 36.1(C-4), 30.2(C-3), 27.1(C-1), 20.8(C-2), 20.5(C-14), 16.6(C-13), 15.9(C-15)。以上数据与文献[7]报道数据一致, 鉴定其为 2-naphthaleneacetic acid, 3, 4, 4 α , 5, 6, 7, 8, 8 α -octahydro- α , 8, 8 α -trimethyl-3-oxo-, methyl ester。

化合物12:白色固体;分子式 $C_{14}H_{20}O_3$ 。 1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 3.49(1H, s, H-6), 2.36(1H, m, H-9a), 2.33(3H, m, H-13), 2.08(1H, dd, H-9b), 1.84(1H, m, H-10), 1.39(1H, m, H-1a), 1.28(1H, m, H-4), 1.09(1H, m, H-2a), 1.06(1H, m, H-3a), 1.02(1H, m, H-2b), 0.94(1H, m, H-3b), 0.90(1H, m, H-1b), 0.90(3H, m, H-14), 0.84(3H, d, $J=6.9$

Hz, H-15); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 202.9 (C-8), 201.7 (C-11), 68.6 (C-6), 64.7 (C-7), 38.9 (C-9), 36.2 (C-5), 33.0 (C-10), 32.5 (C-4), 29.9 (C-3), 27.8 (C-13), 25.5 (C-1), 19.7 (C-2), 17.3 (C-14), 16.2 (C-15)。以上数据与文献[15]报道数据一致, 鉴定其为 $(1\alpha\text{R}, 3\alpha\text{R}, 7\text{S}, 7\alpha\text{R}, 7\beta\text{S})-1\alpha\text{-acetyl-7, 7}\alpha\text{-dimethyloctahydronaphtho [1, 2-\beta] oxiren-2 (1\alpha\text{H})-one}$ 。

化合物 13: 无色油状物; 分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (CDCl_3 , 600 MHz): 4.52 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-6a), 3.31 (3H, s, OCH_3), 2.73 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, OH), 1.90 (3H, s, H-13), 1.10 (3H, s, H-14), 0.77 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-15); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 171.2 (C-12), 154.1 (C-7), 126.1 (C-11), 106.4 (C-8), 70.8 (C-6), 51.1 (OCH_3), 43.3 (C-5), 36.4 (C-9), 33.4 (C-10), 30.5 (C-3), 29.4 (C-4), 25.5 (C-1), 19.9 (C-2), 16.3 (C-14), 16.1 (C-15), 8.7 (C-13)。以上数据与文献[16]报道数据一致, 鉴定其为 $6\beta\text{-hydroxy-8}\beta\text{-methoxyeremophil-7(11)-12, 8}\alpha\text{-olide}$ 。

3 结 论

橐吾属植物中含有不同类型的倍半萜骨架^[4], 如: 艾里莫芬烷型、没药烷型、苯并呋喃烷型、吉玛烷型、桉叶烷型、愈创木烷型和金合欢烷型等。其中, 已发现的艾里莫芬烷型倍半萜及其衍生物数量较多, 其结构具有十氢萜骨架, 氧化程度高, 大多数会形成内酯, 并且这类化合物具有抗菌、抗病毒和抗炎等生物活性^[2]。本研究从丽江橐吾全草的甲醇提取物中分离鉴定出 13 个艾里莫芬烷型倍半萜, 包括 1 个新的艾里莫芬烷型倍半萜(化合物 1)和 12 个首次从该种分离得到的艾里莫芬烷型倍半萜(化合物 2 至化合物 13)。本研究首次对丽江橐吾进行化学成分研究, 分离鉴定出的 13 个艾里莫芬烷型倍半萜既丰富了该属植物的化学成分研究, 也为后续该植物化学成分的性质研究提供了物质基础。

参考文献:

- [1] 王 蕾, 张 巍, 张明月, 等. 橐吾属植物研究进展[J]. 黑龙江农业科学, 2021(4): 130-135.
- [2] 李航鹰, 陈建军, 高 坤. 箭叶橐吾中倍半萜类化合物的结构研究[C]//中国化学会. 中国化学会第十九届全国有机分析及生物分析学术研讨会论文集汇编. 成都: [s.n.], 2017: 77.
- [3] 江泽荣. 菊科橐吾属 *Ligularia* 药用植物的资源研究概况[J]. 沈阳药学院学报, 1985, 2(2): 170-175.
- [4] WU L, LIAO Z, LIU C, et al. Eremophilane sesquiterpenes from the genus *Ligularia* [J]. Chemistry and Biodiversity, 2016, 13: 645-671.
- [5] GOBU F R, CHEN J J, ZENG J, et al. Isolation, structure elucidation, and immunosuppressive activity of diterpenoids from *Ligularia fischeri* [J]. Journal of Natural Products, 2017, 80(8): 2263-2268.
- [6] LI Y S, WANG Z T, ZHANG M, et al. New eremophilane-type sesquiterpenes from *Ligularia lapathifolia* [J]. Planta Medica, 2004, 70(3): 239-243.
- [7] SUGAMA K, HAYASH K, MITSUHASHI H. Eremophilanolides from *Petasites japonicus* [J]. Phytochemistry, 1985, 24(7): 1531-1535.
- [8] XUE H Q, XUE H F, WU B, et al. Crystal structure of $8\beta\text{-hydroxyeremophil-7(11)-ene-12, 8}\alpha(4\beta, 6\alpha)\text{-diolide}$ [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2006, 19(6): 519-522.
- [9] GOTO Y, KOJIMA Y, NAKAYAMA T, et al. Allelopathic sesquiterpenoids from rhizomes of *Petasites japonicus* ssp. *giganteus* Kitam [J]. Phytochemistry, 2001, 57(1): 109-113.
- [10] CHEN H M, CAI M S, JIA Z J. Sesquiterpenes from *Ligularia intermedia* [J]. Phytochemistry, 1997, 45(7): 1441-1444.
- [11] XUE Q, MA X, XING X, et al. Eremophilane sesquiterpene lactones from *Ligularia intermedia* Nakai of Shanxi [J]. Chemistry of Natural Compounds, 2007, 43(6): 746-748.
- [12] 杨爱梅, 李笑颜, 冯 艳. 藏药川西千里光中倍半萜类成分的研究[J]. 中医药学报, 2011, 39(5): 66-68.
- [13] ZHAO Y, JIA Z, PENG H. Eight new eremophilane derivatives from the roots of *Ligularia przewalskii* [J]. Journal of Natural Products, 1995, 58(9): 1358-1364.
- [14] MORIYAMA Y, TAKAHASHI T. New sesquiterpene lactones of eremophilane-type from *Ligularia fauriei* (Fr.) Koidz. [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1976, 49(11): 3196-3199.
- [15] NAKASHIMA K, HOSHIYAMA K, HAYAMI C, et al. Eremophilane sesquiterpenoids and nor- and dinorsesquiterpenoids from *Ligularia virgaurea* collected in China [J]. Natural Product Communications, 2018, 13(7): 795-798.
- [16] 徐健龙, 邹 坤, 杨 迪, 等. 离舌橐吾中艾里莫芬烷型倍半萜类化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2019, 31(4): 643-647.

(责任编辑: 张明霞)