

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201601027

引文格式: 张文治, 栗娜, 白丽明, 等. 苍耳化学成分及生物活性研究 [J]. 广西植物, 2017, 37(5):621-626

ZHANG WZ, LI N, BAI LM, et al. Chemical constituents and bioactivity of *Xanthium sibiricum* [J]. Guihaia, 2017, 37(5):621-626

## 苍耳化学成分及生物活性研究

张文治\*, 栗娜, 白丽明, 高鸿悦, 张树军

(齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

**摘要:** 采用硅胶柱色谱、制备薄层色谱、正反高效液相色谱和重结晶等方法, 对苍耳石油醚、乙酸乙酯萃取物进行分离, 研究了中药苍耳(*Xanthium sibiricum*)全草的化学成分和抗菌活性。结果表明: 共得到 14 个化合物。根据理化性质和波谱数据分析, 鉴定化合物结构分别为对甲氧基苯甲酸(1)、蒲公英赛醇(2)、羽扇豆醇(3)、熊果酸(4)、豆甾醇(5)、齐墩果酸(6)、lasidiol p-methoxybenzoate(7)、羽扇豆酮(8)、苍耳亭(9)、 $\alpha$ -菠甾醇(10)、槲皮素(11)、苍耳皂素(12)、芹菜素(13)、羽扇豆醇乙酸酯(14)。化合物 2、7、8 为首次从该植物中分离得到。以平板打孔法测试提取化合物对不同菌种的抑制作用, 结果表明化合物 2、8、9、12 对蕃茄早疫、黄瓜枯萎、蕃茄灰霉和苹果腐烂病菌有较好的抑菌活性。

**关键词:** 苍耳, 化学成分, 分离, 抑菌活性

中图分类号: Q946.91, R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2017)05-0621-06

## Chemical constituents and bioactivity of *Xanthium sibiricum*

ZHANG Wen-Zhi\*, LI Na, BAI Li-Ming, GAO Hong-Yue, ZHANG Shu-Jun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang, China)

**Abstract:** We studied the chemical constituents and bioactivity of *Xanthium sibiricum*, and fourteen compounds were isolated from the PE and EtOAc extract by the methods of column chromatography, thin layer chromatography, semi-prepared HPLC, and recrystallization. The structures were elucidated by the analysis of spectral data and physical-chemical properties and identified as anisic acid(1), taraxerol(2), lupeol(3), ursolic acid(4), stimastero(5), oleanolic acid(6), lasidiol p-methoxybenzoate(7), lupe-none(8), xanthatin(9),  $\alpha$ -spinasterol(10), quercetin(11), xanthinosin(12), apigenin(13) and oleanic acid(14); Compounds 2, 7, 8 were isolated from *Xanthium sibiricum* for the first time. The compounds were tested by plate diffusion method for the inhibitory effect of different strains. The results showed that the compounds taraxerol(2), lupe-none(8), xanthatin(9) and xanthinosin(12) displayed antibacterial activity to *Alternaria solani*, *Fusarium oxysporum* sp. *susumebrium*, *Botrytis cinerea* and *Cytospora* sp.

**Key words:** *Xanthium sibiricum*, chemical constituent, separation, antibacterial activity

苍耳(*Xanthium sibiricum*)为菊科苍耳属植物, 广布我国各省区。其味辛苦, 性温, 在临床上被用来治疗风寒头痛、皮肤湿疹、鼻塞流涕等症状, 具有抗炎、抗过敏、抗氧化、抗菌、抗肿瘤等药理作用(王蓓

和赵卫星, 2011)。本课题组前期对蒙古苍耳的茎叶及甲醇提取物进行了化学成分研究, 分离得到 25 个化合物(张文治等, 2009; 张树军等, 2015)。本文报道其全草 95%乙醇提取物的化学成分, 从中分离

收稿日期: 2016-05-17 修回日期: 2016-06-29

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(B2004-8)[Supported by the National Natural Science Foundation of China(B2004-8)]。

作者简介: 栗娜(1990-), 女, 黑龙江大庆人, 硕士研究生, 主要从事天然产物化学方面的研究, (E-mail) 809143831@qq.com。

\*通信作者: 张文治, 教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事天然产物化学方面的研究, (E-mail) 501942033@qq.com。

得到 14 个化合物,分别鉴定为对甲氧基苯甲酸 (Anisic acid, **1**)、蒲公英赛醇 (taraxerol, **2**)、羽扇豆醇 (lupeol, **3**)、熊果酸 (ursolic acid, **4**)、豆甾醇 (stigmasterol, **5**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **6**)、lasidiol p-methoxybenzoate (**7**)、羽扇豆酮 (lupe-none, **8**)、苍耳亭 (xanthatin, **9**)、 $\alpha$ -菠甾醇 ( $\alpha$ -spinasterol, **10**)、槲皮素 (quercetin, **11**)、苍耳皂素 (xanthinosin, **12**)、芹菜素 (apigenin, **13**)、羽扇豆醇乙酸酯 (oleanic acid, **14**)。化合物 **2**、**7**、**8** 为首次从该植物中分离得到。

为了进一步研究其药理活性,开发利用植物资源,本研究对化合物 **2**、**8**、**9**、**12** 分别进行 6 种植物致病菌的抑菌活性筛选,其中 4 种化合物对蕃茄早疫、黄瓜枯萎、蕃茄灰霉和苹果腐烂病菌有较好的抑制作用。

## 1 仪器与材料

瑞士 BRUKER 公司 AM-600 型核磁共振仪,高效液相色谱仪 (Waters 2489), RE-5200 旋转蒸发仪, Yanako 熔点仪,硅胶 (200 ~ 300 目) 为青岛海洋化工厂产品。实验用试剂如石油醚、乙酸乙酯、正丁醇、甲醇为天津凯通化学试剂公司所生产, HPLC 使用色谱纯度的试剂。苹果腐烂病菌 (*Cytospora* sp.)、蕃茄早疫病菌 (*Alternaria solani*)、蕃茄灰霉病菌 (*Botrytis cinerea*)、草莓灰霉病菌 (*Botrytis cinerea*)、黄瓜枯萎病菌 (*Fusarium oxysporum* sp. *susumebrium*)、小麦赤霉病菌 (*Fusarium graminearum*) 6 种菌种均从中国农业大学购买所得,葡萄糖为凯通化学试剂公司生产,琼脂为博兴生物技术公司生产。

所用材料于 2013 年 8 月采自黑龙江省兰西县。经齐齐哈尔大学生命学院杨晓杰教授鉴定为菊科植物苍耳 (*Xanthium sibiricum*)。

## 2 提取与分离

干燥苍耳全草 (30.0 kg) 粉碎,用 90 L 乙醇分四次浸泡 7 d,浓缩至 1 200 mL 浸膏,加适量蒸馏水后,依次用三种不同极性的溶剂进行萃取,得到石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取物,分别为 198.8、160.2 和 55.5 g。

取石油醚萃取物 (198.8 g) 用石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂进行硅胶柱色谱反复洗脱后,利用 HPLC 纯化得到化合物 **1** (20.9 mg)、化合物 **2** (14.6

mg)、**3** (19.2 mg) 和化合物 **4** (18.7 mg)。

取乙酸乙酯萃取物 (160.2 g) 用硅胶柱色谱进行反复多次洗脱后,利用 HPLC 纯化,得到化合物 **5** (187.2 mg)、**6** (30.2 mg)、**7** (11.2 mg)、**8** (53.7 mg)、**9** (84.3 mg)、**10** (22.9 mg)、**11** (12.7 mg)、**12** (15.5 mg)、**13** (17.6 mg) 和 **14** (18.2 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1** 白色粉末 (石油醚-乙酸乙酯), mp 181 ~ 186 °C。易溶于甲醇。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, MeOD)  $\delta$ : 7.98 (2H, dd,  $J = 8.5, 2.0$  Hz, H-2, 6), 6.99 (2H, d,  $J = 8.5, 2.0$  Hz, H-3, 5), 3.87 (3H, s, H-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150MHz, MeOD)  $\delta$ : 122.6 (C-1), 131.4 (C-2), 113.3 (C-3), 163.7 (C-4), 113.3 (C-5), 131.4 (C-6), 54.6 (C-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与华会明等 (2005) 对照,可鉴定化合物 **1** 为对甲氧基苯甲酸。

化合物 **2** 白色粉末 (EtOAc), mp 271 ~ 272 °C, 易溶于氯仿。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.53 (1H, dd,  $J = 10.5, 4.0$  Hz, H-21), 3.20 (1H, t,  $J = 5.2, 11.2$  Hz, H-3); 1.63, 2.05 (6H, s), 0.82, 0.85, 0.87, 0.95, 0.99, 1.05 (each 3H, s); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.0 (C-1), 26.1 (C-2), 76.2 (C-3), 39.2 (C-4), 55.9 (C-5), 18.8 (C-6), 35.1 (C-7), 38.8 (C-8), 48.9 (C-9), 37.5 (C-10), 17.4 (C-11), 35.8 (C-12), 37.7 (C-13), 158.1 (C-14), 116.9 (C-15), 36.7 (C-16), 37.4 (C-17), 49.3 (C-18), 41.3 (C-19), 28.9 (C-20), 33.8 (C-21), 33.1 (C-22), 28.2 (C-23), 15.2 (C-24), 15.4 (C-25), 29.8 (C-26), 25.1 (C-27), 29.7 (C-28), 33.5 (C-29), 21.6 (C-30)。以上结果与吴双庆等 (2012) 基本一致,可判断化合物 **2** 为蒲公英赛醇。

化合物 **3** 白色无定形粉末 (石油醚-乙酸乙酯), 易溶于氯仿, 石油醚, 乙酸乙酯, mp 216 ~ 218 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.69 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-29b), 4.57 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-29a), 3.18 (1H, dd,  $J = 5.1, 11.2$  Hz, H-3), 1.69 (3H, s, H-30), 1.04 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-25), 0.91 (3H, s, H-23), 0.83 (3H, s, H-27), 0.79 (3H, s, H-28), 0.76 (3H, s, H-24); <sup>13</sup>C-NMR (150MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.7 (C-1), 27.5 (C-2), 78.8 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 34.2 (C-7), 40.8 (C-8),

表 1 化合物的抑菌率  
Table 1 Inhibition rate of compounds

病原真菌 Pathogenic fungi	抑菌率 Inhibition rate (%)			
	蒲公英赛醇 (2) Taraxerol (2)	羽扇豆酮 (8) Lupe-none (8)	苍耳亭 (9) Xanthatin (9)	苍耳皂素 (12) Xanthinosin (12)
番茄早疫病菌 <i>Alternaria solani</i>	67.2	82.1	66.7	65.2
番茄灰霉病菌 <i>Botrytis cinerea</i>	78.3	87.4	78.8	77.7
草莓灰霉病菌 <i>B. cinerea</i>	—	—	—	—
苹果腐烂病菌 <i>Cytospora</i> sp.	72.3	62.3	76.6	79.4
黄瓜枯萎病菌 <i>Fusarium oxysporum</i> sp. <i>susumebrium</i>	67.5	83.4	68.9	68.1
小麦赤霉病菌 <i>Fusarium graminearum</i>	—	—	—	—

50.5 (C-9), 37.2 (C-10), 21.1 (C-11), 25.2 (C-12), 38.1 (C-13), 42.7 (C-14), 27.4 (C-15), 25.5 (C-16), 42.6 (C-17), 48.3 (C-18), 47.9 (C-19), 150.9 (C-20), 29.7 (C-21), 40.0 (C-22), 27.9 (C-23), 15.4 (C-24), 16.1 (C-25), 16.0 (C-26), 14.6 (C-27), 18.1 (C-28), 109.3 (C-29), 19.4 (C-30)。以上数据与张树军等(2015)对照基本一致, 鉴定化合物 **3** 为羽扇豆醇。

化合物 **4** 白色粉末 (MeOH), mp 278 ~ 280 °C, 易溶于甲醇。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.75 (1H, s, H-OH), 5.22 (1H, d, *J* = 4.6 Hz, H-12), 3.81 (1H, m, H-3), 1.62 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-29), 1.71 (3H, d, *J* = 7.4 Hz, H-30), 1.48, 1.52, 1.56, 1.68, 1.70, 1.72, 1.85 (each 3H, s, H-23 ~ 27); <sup>13</sup>C-NMR (150MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 38.6 (C-1), 24.1 (C-2), 79.3 (C-3), 37.1 (C-4), 55.5 (C-5), 18.3 (C-6), 32.6 (C-7), 39.8 (C-8), 47.7 (C-9), 37.2 (C-10), 23.2 (C-11), 125.9 (C-12), 138.2 (C-13), 41.3 (C-14), 27.7 (C-15), 23.4 (C-16), 47.6 (C-17), 53.3 (C-18), 39.8 (C-19), 38.6 (C-20), 30.8 (C-21), 34.4 (C-22), 28.2 (C-23), 16.6 (C-24), 15.4 (C-25), 17.6 (C-26), 23.7 (C-27), 182.2 (C-28), 17.1 (C-29), 19.6 (C-30)。以上数据与张俊燕等(2014)比较分析, 推断化合物 **4** 为熊果酸。

化合物 **5** 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 167 ~ 168 °C, 易溶于氯仿、丙酮。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.14 (1H, m, H-6), 5.02 (1H, dd,

*J* = 8.4, 15.0 Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, *J* = 15.0, 8.4 Hz, H-23), 3.57 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, d, H-21), 1.01 (3H, s, H-19), 0.81 (3H, t, *J* = 2.8 Hz, H-29), 0.79 (3H, s, H-27), 0.54 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (150MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.1 (C-1), 31.8 (C-2), 71.8 (C-3), 43.2 (C-4), 121.7 (C-5), 140.1 (C-6), 40.3 (C-7), 31.8 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.2 (C-13), 32.0 (C-14), 25.4 (C-15), 28.6 (C-16), 56.0 (C-17), 12.2 (C-18), 19.2 (C-19), 40.1 (C-20), 21.5 (C-21), 138.2 (C-22), 129.3 (C-23), 51.3 (C-24), 31.8 (C-25), 21.7 (C-26), 19.1 (C-27), 25.3 (C-28), 12.3 (C-29)。与吴希等(2008)的研究结果一致, 可鉴定化合物 **5** 为豆甾醇。

化合物 **6** 白色粉末 (EtOAc), mp 278 ~ 280 °C, 易溶于氯仿、丙酮。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.25 (1H, s, H-12), 3.22 (1H, dd, *J* = 4.9, 5.4 Hz, H-3), 2.82 (1H, dd, *J* = 13.7, 4.3 Hz, H-18), 1.13 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-25), 0.93 (3H, s, H-30), 0.91 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, s, H-24), 0.77 (3H, s, H-23), 0.75 (3H, s, H-26); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 38.5 (C-1), 27.2 (C-2), 78.7 (C-3), 38.7 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 32.6 (C-7), 39.4 (C-8), 47.6 (C-9), 37.1 (C-10), 22.9 (C-11), 122.2 (C-12), 143.5 (C-13), 41.6 (C-14), 27.7 (C-15), 23.4 (C-16), 46.6 (C-17), 41.3 (C-18), 45.8 (C-19), 30.6 (C-20), 33.8 (C-21), 32.4 (C-

22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 15.3 (C-25), 16.8 (C-26), 25.9 (C-27), 183.3 (C-28), 33.1 (C-29), 23.6 (C-30)。以上数据与陈勇等(2015)的报道一致,故确定化合物 **6** 为齐墩果酸。

化合物 **7** 淡黄色蜡状物 (EtOAc), mp 42.9~48.8 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.01 (2H, d,  $J=9.0$  Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d,  $J=9.0$  Hz, H-3', 5'), 5.49 (1H, br d,  $J=4.3$  Hz, H-2), 5.32 (1H, d,  $J=4.3$  Hz, H-1), 3.86 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 2.42 (1H, m, H-4), 2.32 (1H, m, H-5), 2.08 (1H, m, H-10), 2.07 (1H, d, H-11), 1.70 (3H, br s, H-15), 1.08 (3H, s, H-14); <sup>13</sup>C-NMR (150MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 77.9 (C-1), 121.4 (C-2), 143.1 (C-3), 30.3 (C-4), 35.9 (C-5), 24.7 (C-6), 36.1 (C-7), 56.8 (C-8), 26.6 (C-9), 24.6 (C-10), 21.5 (C-11), 25.2 (C-12), 24.6 (C-13), 22.9 (C-14), 25.8 (C-15), 165.5 (C-1'), 123.0 (C-2'), 131.5 (C-3'), 113.6 (C-4'), 163.3 (C-5'), 113.6 (C-6'), 131.5 (C-7'), 55.5 (C-8')。以上数据与刘旭刚等(2014)的报道一致,判定化合物 **7** 为 lasidiol p-methoxybenzoate。

化合物 **8** 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 165~167 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.57 (1H, br s,  $J=2.4$  Hz, H-29b), 4.69 (1H, br s,  $J=2.4$  Hz, H-29a), 1.69 (3H, br s, H-30), 1.07 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-23), 1.03 (3H, s, H-24), 0.96 (3H, s, H-27), 0.93 (3H, s, H-25), 0.80 (3H, s, H-28); <sup>13</sup>C-NMR (150MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 39.8 (C-1), 34.2 (C-2), 218.1 (C-3), 47.5 (C-4), 54.9 (C-5), 19.6 (C-6), 33.6 (C-7), 40.7 (C-8), 50.0 (C-9), 36.9 (C-10), 21.6 (C-11), 25.2 (C-12), 38.1 (C-13), 42.9 (C-14), 27.3 (C-15), 35.5 (C-16), 42.9 (C-17), 48.3 (C-18), 47.8 (C-19), 150.9 (C-20), 29.8 (C-21), 39.9 (C-22), 26.7 (C-23), 21.0 (C-24), 15.8 (C-25), 15.9 (C-26), 14.6 (C-27), 18.0 (C-28), 109.3 (C-29), 19.2 (C-30)。以上数据与彭小冰等(2012)的结果对照,可确定化合物 **8** 为羽扇豆酮。

化合物 **9** 块状透明晶体 (EtOAc), mp 114.5~115 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.07 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-2), 6.28 (1H, dd,  $J=9.1, 3.4$  Hz, H-5), 6.20 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-3), 6.18 (1H, d,  $J=3.3$  Hz, H-13a), 5.48 (1H, d,  $J=3.3$  Hz, H-13b), 4.29 (1H, dt,  $J=12.2, 2.6$  Hz, H-8),

2.80 (1H, ddd,  $J=16.7, 9.1, 2.5$  Hz, H-6a), 2.56 (1H, dt,  $J=12.2, 2.6$  Hz, H-7), 2.38 (1H, ddd,  $J=12.8, 3.9, 2.6$  Hz, H-9b), 2.30 (3H, s, H-15), 2.20 (1H, ddd,  $J=16.7, 12.2, 3.3$  Hz, H-6b), 1.83 (1H, dt,  $J=12.8, 3.9$  Hz, H-9a), 1.16 (3H, d,  $J=7.4$  Hz, H-14); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 144.8 (C-1), 148.5 (C-2), 124.7 (C-3), 198.5 (C-4), 138.1 (C-5), 27.2 (C-6), 47.4 (C-7), 81.5 (C-8), 36.6 (C-9), 29.1 (C-10), 139.2 (C-11), 169.7 (C-12), 118.9 (C-13), 18.8 (C-14), 27.9 (C-15)。结合张文治等(2009),可鉴定出化合物 **9** 为苍耳亭。

化合物 **10** 无色针状结晶 (石油醚-乙酸乙酯), mp 169~171 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.36 (1H, dd,  $J=15.0, 8.5$  Hz, H-23), 5.18 (1H, dd,  $J=15.0, 8.5$  Hz, H-23), 4.97 (1H, m, H-7), 3.53 (1H, m, H-3); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.4 (C-1), 31.6 (C-2), 71.2 (C-3), 38.2 (C-4), 40.4 (C-5), 29.9 (C-6), 177.3 (C-7), 139.6 (C-8), 49.7 (C-9), 34.5 (C-10), 21.7 (C-11), 39.6 (C-12), 43.4 (C-13), 55.2 (C-14), 23.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.2 (C-17), 12.6 (C-18), 13.3 (C-19), 40.7 (C-20), 21.1 (C-21), 138.1 (C-22), 129.7 (C-23), 51.4 (C-24), 31.8 (C-25), 19.2 (C-26), 21.6 (C-27), 25.3 (C-28), 12.1 (C-29)。根据文献数据(赵晓亚等,2005),鉴定化合物 **10** 为  $\alpha$ -菠甾醇。

化合物 **11** 黄色无定形粉末 (甲醇), mp 311.9~314.9 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.50 (1H, br s, 5-OH), 10.80 (1H, br s, 7-OH), 9.61 (1H, br s, 3'-OH), 9.37 (1H, br s, 3-OH), 9.32 (1H, s, 4'-OH), 7.66 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd,  $J=8.5, 2.2$  Hz, H-6'), 6.89 (1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-5'), 6.41 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.20 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 156.1 (C-2), 135.7 (C-3), 176.1 (C-4), 147.6 (C-5), 98.1 (C-6), 163.2 (C-7), 93.3 (C-8), 160.8 (C-9), 102.9 (C-10), 121.9 (C-1'), 115.0 (C-2'), 146.1 (C-3'), 115.4 (C-5'), 119.9 (C-6')。以上数据与杨宝等(2014)的研究结果一致,可确定化合物 **11** 为槲皮素。

化合物 **12** 无色脂状物。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,

CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.16 (1H, d,  $J=3.4$  Hz, H-13b), 5.53 (1H, dd,  $J=8.9, 2.9$  Hz, H-5), 5.44 (1H, d,  $J=3.4$  Hz, H-13a), 4.24 (1H, dt,  $J=12.6, 2.9$  Hz, H-8), 2.52 (1H, m, H-6a), 2.19 (1H, m, H-9b), 2.12 (3H, s, H-15), 2.04 (1H, m, H-6b), 1.77 (1H, m, H-9a), 1.15 (3H, d,  $J=7.3$  Hz, H-14); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 147.1 (C-1), 34.5 (C-2), 42.8 (C-3), 208.4 (C-4), 122.1 (C-5), 25.8 (C-6), 48.1 (C-7), 82.0 (C-8), 37.0 (C-9), 33.7 (C-10), 138.9 (C-11), 170.2 (C-12), 118.5 (C-13), 18.6 (C-14), 30.2 (C-15)。以上数据与张树军等(2015)的结果一致,因此推断化合物 **12** 为苍耳皂素。

化合物 **13** 黄色结晶(甲醇), mp 348~350 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, s, 7-OH), 10.37 (1H, s, 4'-OH), 7.92 (2H, d,  $J=8.6$  Hz, H-2'6'), 6.92 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d,  $J=1.9$  Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J=1.9$  Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 164.1 (C-2), 103.2 (C-3), 182.3 (C-4), 160.6 (C-5), 99.1 (C-6), 163.4 (C-7), 94.5 (C-8), 158.2 (C-9), 104.9 (C-10), 121.8 (C-1'), 129.0 (C-2'), 116.4 (C-3'), 129.0 (C-6'), 116.4 (C-5'), 160.1 (C-4')。以上数据与卫强等(2015)对照,可鉴定化合物 **13** 为芹菜素。

化合物 **14** 无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 213~215 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.67 (1H, s, H-29), 4.62 (1H, s, H-29), 4.51 (1H, dd,  $J=12.9, 6.4$  Hz, H-3), 2.18 (3H, s, COCH<sub>3</sub>), 1.67 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-30), 0.99 (3H, s, H-27), 0.96 (3H, s, H-22), 0.88 (3H, s, H-23), 0.87 (3H, s, H-25), 0.86 (3H, s, H-24), 0.83 (3H, s, H-28); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.3 (C-1), 23.3 (C-2), 80.7 (C-3), 37.7 (C-4), 55.3 (C-5), 18.2 (C-6), 34.6 (C-7), 39.3 (C-8), 50.3 (C-9), 36.9 (C-10), 21.5 (C-11), 25.4 (C-12), 38.2 (C-13), 42.9 (C-14), 27.6 (C-15), 36.5 (C-16), 42.7 (C-17), 48.7 (C-18), 48.5 (C-19), 150.6 (C-20), 29.5 (C-21), 40.7 (C-22), 28.0 (C-23), 16.2 (C-24), 16.9 (C-25), 16.4 (C-26), 14.6 (C-27), 18.0 (C-28), 109.4 (C-29), 19.1 (C-30), 170.8 (CO), 21.3 (CH<sub>3</sub>COO)。以上结果与王延亮等

(2014),徐菁等(2014)对照,鉴定化合物 **14** 为羽扇豆醇乙酸酯。

## 4 生物活性

采用平板打孔法,测定化合物 **2, 8, 9, 12** 对蕃茄早疫病菌、蕃茄灰霉病菌、草莓灰霉病菌、苹果腐烂病菌、黄瓜枯萎病菌、小麦赤霉病菌的抑菌作用。将实验所用菌种进行活化,并选用  $\Phi = 9$  cm 的培养皿进行培养,实验样品用丙酮试剂溶解,对样品为丙酮溶剂(马淑丽等,2015)。测量、计算、对比各菌落的半径大小可以体现出各单体化合物抑菌活性的强弱。

由表 1 可知,化合物 **2, 8, 9, 12** 除对草莓灰霉病菌和小麦赤霉病菌外,对其它四种病原真菌体现出良好的抑制作用。其中,化合物 **2, 9, 12** 对蕃茄早疫和黄瓜枯萎病菌的抑菌率在 65% 以上,对蕃茄灰霉病菌和苹果腐烂致病菌的抑菌率在 75% 以上;化合物 **8** 对蕃茄早疫和黄瓜枯萎病菌的抑制率均在 80% 以上,对蕃茄灰霉病菌的抑菌率为 87.4%,且抑菌作用随着浓度的增加而增强。

## 参考文献:

- CHEN Y, ZUO J, CHEN JW, et al, 2015. Chemical constituents from *Claoxylon indicum* stems [J]. *J Chin Med Mat*, 38(4): 761-763. [陈勇,左坚,陈建伟,等,2015. 白桐树枝干化学成分研究 [J]. *中药材*, 38(4): 761-763.]
- HUA HM, LI X, XING SE, et al, 2005. Study on the chemical constituents of *Linaria vulgaris* [J]. *Chin Pharm J*, 40(9): 653-656. [华会明,李锐,邢素娥,等,2005. 柳穿鱼化学成分的研究 [J]. *中国药学杂志*, 40(9): 653-656.]
- ISAEV IM, MAMEDOVA RP, AGZAMOVA MA, et al, 2007. Triterpene glycosides from *Astragalus* and their genins. L X X V. Sterols and triterpenoids from *Astragalus orbiculatus* [J]. *Chem Nat Comp*, 43(3): 358-359.
- LIU XY, XIE YF, ZHANG H, et al, 2014. Chemical constituents from *Pouzolzia zeylanica* (L.) Benn. var. *microphylla* (Wedd.) W. T. Wang. [J]. *Chin J Exp Trad Med Form*, 20(6): 43-47. [刘旭阳,谢郁峰,张慧,等,2014. 多枝雾水葛化学成分(I) [J]. *中国实验方剂学杂志*, 20(6): 43-47.]
- MA SL, LI HH, LI N, et al, 2015. Chemical constituents and bioactivity of *Crepis tectrum* linn. [J]. *J Qiqihar Univ*, 31(2): 45-47. [马淑丽,李慧慧,栗娜,等,2015. 还阳参化学成分及生物活性研究 [J]. *齐齐哈尔大学学报*, 31(2): 45-47.]
- PENG XB, GAO WL, HU DQ, et al, 2012. Chemical constituents from the aerial part of *Stauntonia obovatifoliola* Hayata subso. *urophylla* [J]. *J Chin Med Mat*, 36(11): 1795-1798. [彭小冰,高伟略,胡冬群,等,2012. 尾叶那藤地上部分化学成分研究 [J]. *中药材*, 36(11): 1795-1798.]

- WANG B, ZHAO WX, 2011. The application and chemical constituents of Cocklebur [J]. Chem Ind Times, 25(7): 47-49. [王蓓, 赵卫星, 2011. 苍耳化学成分研究及应用 [J]. 化工时刊, 25(7): 47-49.]
- WANG YL, DUAN SL, ZHANG QY, et al, 2014. Chemical constituents from stems of *Ficus tsiangii* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 45(3): 333-336. [王延亮, 段松冷, 张庆英, 等, 2014. 岩木瓜茎干的化学成分研究 [J]. 中草药, 45(3): 333-336.]
- WEI Q, JI XY, LONG XS, et al, 2015. Chemical constituents from leavea of "Chuju" *Chrysanthemum morifolium* and their antioxidant activities *in vitro* [J]. J Chin Med Mat, 38(2): 305-310. [卫强, 纪小影, 龙先顺, 等, 2015. 滁菊叶化学成分及其体外抗氧化活性研究 [J]. 中药材, 38(2): 305-310.]
- WU SQ, SUN Q, CHU CJ, et al, 2012. Chemical constituents of *Eupatorium lindleyanum* [J]. Chin J Chin Mat Med, 37(7): 937-940. [吴双庆, 孙群, 褚纯隽, 等, 2012. 野马追化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 37(7): 937-940.]
- WU X, XIA HL, HUANG LH, et al, 2008. Chemical constituents from rhizomes of *Cyperus rotundus* [J]. J Chin Med Mat, 31(7): 990-992. [吴希, 夏厚林, 黄立华, 等, 2008. 香附化学成分的研究 [J]. 中药材, 31(7): 990-992.]
- XU J, GAO HY, MA SL, et al, 2014. Chemical constituents and bioactivity of *Kalimeris indica* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 45(22): 3246-3250. [徐菁, 高鸿悦, 马淑丽, 等, 2014. 马兰化学成分及生物活性研究 [J]. 中草药, 45(22): 3246-3250.]
- YANG B, FAN Z, ZHU JP, et al, 2014. Chemical constituents from *Phymatopteris hastate* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 45(21): 3053-3056. [杨宝, 范真, 朱锦萍, 等, 2014. 金鸡脚化学成分研究 [J]. 中草药, 45(21): 3053-3056.]
- ZHANG JY, WANG Y, CHEN WH, et al, 2014. Chemical constituents from the stem of *Saprosma hainanense* [J]. Nat Prod Res Dev, 26(4): 1944-1947. [张俊燕, 王燕, 陈文豪, 等, 2014. 海南染木树茎的化学成分研究(1) [J]. 天然产物研究与开发, 26(4): 1944-1947.]
- ZHANG SJ, LIU H, LI J, et al, 2015. Study on the chemical constituents from whole herbs of *Xanthium mongolicum* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 46(3): 329-333. [张树军, 刘焕, 李军, 等, 2015. 蒙古苍耳全草化学成分研究 [J]. 中草药, 46(3): 329-333.]
- ZHANG WZ, HAN W, LI Y, et al, 2009. Chemical constituents from *Xanthium mongolicum* [J]. Chin J Chin Mat Med, 34(13): 1687-1689. [张文治, 韩巍, 李盈, 等, 2009. 蒙古苍耳化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 34(13): 1687-1689.]
- ZHAO XY, SUN HD, WU JZ, et al, 2005. Studies on chemical constituents from rhizome of *Impatiens pritzellii* var. *hupehensis* [J]. Chin J Chin Mat Med, 30(8): 584-586. [赵晓亚, 孙汉董, 吴继洲, 等, 2005. 冷水七根茎的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 30(8): 584-586.]

( 上接第 616 页 Continue from page 616 )

- XU M, WANG D, ZHANG YJ, et al, 2007. Dammarane triterpenoids from the roots of *Gentiana rigescens* [J]. J Nat Prod, 70(5): 880-883.
- XU M, YANG CR, ZHANG YJ, 2009. Minor antifungal aromatic glycosides from the roots of *Gentiana rigescens* (Gentianaceae) [J]. Chin Chem Lett, 20(10): 1215-1217.
- YANG HX, MA F, DU YZ, et al, 2014. Study on the Tibetan medicine *Suertia mussotii* Franch and its extracts by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Spectrosc Spectr Anal, 34(11): 2973-2977. [杨红霞, 马芳, 杜玉枝, 等, 2014. 藏药川西獐牙菜及其不同提取物的红外光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 34(11): 2973-2977.]
- YU H, MACGREGOR JF, 2004. Post processing methods (PLS-CCA): simple alternatives to preprocessing methods (OSC-PLS) [J]. Chemometr Intell Lab Syst, 73(2): 199-205.
- YU XZ, LI QH, SUN DJ, et al, 2015. Determination of the peroxide value of edible oils by FTIR spectroscopy using polyethylene films [J]. Anal Method, 7(5): 1727-1731.
- ZHANG J, WIDER B, SHANG H, et al, 2012. Quality of herbal medicines: challenges and solutions [J]. Compl Ther Med, 20(1): 100-106.
- ZHAO YL, ZHANG J, JIN H, et al, 2015. Discrimination of *Gentiana rigescens* from different origins by Fourier transform infrared spectroscopy combined with chemometric methods [J]. J AOAC Int, 98(1): 22-26.
- ZHAO YL, ZHANG J, YUAN TJ, et al, 2014. Discrimination of wild *Paris* based on near infrared spectroscopy and high performance liquid chromatography combined with multivariate analysis [J]. PLoS ONE, 9(2): e89100.