

# 紫茎泽兰中的酚类化学成分

张梅<sup>1,2</sup>, 周忠玉<sup>1</sup>, 任慧<sup>1,2</sup>, 谭建文<sup>1\*</sup>, 万方浩<sup>3</sup>

(1. 中国科学院华南植物园, 中国科学院植物资源保护与可持续利用重点实验室, 广州 510650; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国农业科学院植物保护研究所, 植物病虫害生物学国家重点实验室, 北京 100193)

**摘要:** 从紫茎泽兰(*Eupatorium adenophorum* Spreng.)乙醇提取物中分离得到 11 个酚类化合物。通过波谱分析, 分别鉴定为咖啡酸(1)、阿魏酸(2)、芥子醛(3)、苯乙基阿魏酯(4)、3,4-二羟基苯甲酸(5)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸(6)、3,4-二甲氧基苯甲酸(7)、没食子酸(8)、3-(3,4-二羟基苯基)-1-丙醇(9)、2-香豆酸-β-D-吡喃葡萄糖苷(10)和4-O-β-D-葡萄糖苷-3,5-二甲氧基苯基-乙基酮(11)。化合物 3~9 和 11 为首次从紫茎泽兰中分离得到。

**关键词:** 紫茎泽兰; 泽兰属; 芥子醛; 酚类化合物; 化学成分

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2013.01.009

## Phenolic Compounds from *Eupatorium adenophorum* Spreng.

ZHANG Mei<sup>1,2</sup>, ZHOU Zhong-yu<sup>1</sup>, REN Hui<sup>1,2</sup>, TAN Jian-wen<sup>1\*</sup>, WAN Fang-hao<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Sustainable Utilization, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory for Biology of Plant Diseases and Insect Pests, Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

**Abstract:** Eleven compounds were isolated from ethanol extract of *Eupatorium adenophorum* Spreng.. On the basis of spectral data, they were identified as caffeic acid (1), ferulic acid (2), sinapaldehyde (3), phenethyl ferulate (4), protocatechuic acid (5), vanillic acid (6), 3,4-dihydroxybenzoic acid (7), gallic acid (8), 3-(3,4-dihydroxyphenyl)-1-propanol (9), 2-coumaric acid glucoside (10) and 4-(β-D-glucopyranosyloxy)-3,5-dimethoxyphenyl-propanone (11). Compounds 3 – 9 and 11 were obtained from *Eupatorium adenophorum* Spreng for the first time.

**Key words:** *Eupatorium adenophorum*; *Eupatorium*; Sinapaldehyde; Phenolic compound; Chemical constituent

紫茎泽兰(*Eupatorium adenophorum* Spreng.)为菊科(Compositae)泽兰属多年生草本植物, 原产于中北美洲墨西哥、哥斯达黎加等地, 现已广泛分布于热带、亚热带的 30 多个国家和地区, 是一种世界性入侵杂草<sup>[1-2]</sup>。紫茎泽兰于 20 世纪 40 年代自中缅边境进入我国云南省, 现已广泛分布于我国云南、贵州、四川、重庆、广西、西藏以及台湾等省市区, 该植物的入侵已给当地的生物多样性和原有的

自然生态系统造成了极大危害<sup>[3]</sup>。紫茎泽兰的极强入侵危害性除了与其拥有极强的生命力和繁殖力有关之外, 还与其能产生丰富的生物活性成分有着直接的联系, 是这些生物活性物质赋予了紫茎泽兰强的化感作用、毒性以及突出的生物学防御能力等。目前关于紫茎泽兰的研究主要集中在其生物学特征、危害及其控制措施, 有关紫茎泽兰化学成分的研究报道相对较少。目前已报道的紫茎泽兰

收稿日期: 2012-03-13

接受日期: 2012-04-05

基金项目: 国家 973 计划项目(2009CB119201); 国家自然科学基金项目(30970453); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KSCX2-YW-Z-0804); 中国科学院植物资源与可持续利用重点实验室青年基金项目(211007)资助

作者简介: 张梅, 女, 博士, 研究方向为天然产物化学。E-mail: amei1227@126.com

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: jwttan@scbg.ac.cn

化学成分主要有单萜类、倍半萜类、三萜类、甾体、黄酮类、苯丙素类及相关衍生物,其中部分化学成分具有化感、杀虫、拒食、抑菌及抗肿瘤等活性<sup>[4-6]</sup>。为了进一步揭示紫茎泽兰具极强入侵性的生物活性化学物质基础和为紫茎泽兰的开发利用开辟新途径,我们对紫茎泽兰的化学成分进行了研究,从中分离鉴定了11个酚酸类化合物。本文报道这些化合物的提取分离与结构鉴定。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

紫茎泽兰(*Eupatorium adenophorum* Spreng.)于2009年7月采自云南省昆明市郊,采集时约已生长2年。材料由中国科学院华南植物园邢福武研究员鉴定,标本保存在中国科学院华南植物园生物有机化学研究组实验室。柱色谱正相层析硅胶为青岛海洋化工有限公司产品;反相层析硅胶YMC ODS-A(50 μm)为日本YMC公司生产;薄层色谱正相硅胶板(HFGF<sub>254</sub>)为山东烟台江友硅胶开发有限公司产品;凝胶 Sephadex LH-20 为瑞典 Amersham Biosciences 公司生产。

### 1.2 仪器

减压浓缩采用日本东京理化公司N-1000旋转蒸发仪、CCA-1110循环式冷却箱和SB-1000电热恒温水浴锅;HPLC采用日本岛津公司LC-20AT型液相色谱仪、SPD-M20A检测器和Shim-Pack PRC-ODS色谱柱(粒径5 μm,孔径12 nm,250 mm×20 mm);中压半制备采用上海利穗科技有限公司(Dr Flash-S)分离纯化系统;电喷雾质谱(ESIMS)采用美国应用生物系统公司MDS SCIEX API 2000 LC/MS/MS仪,以甲醇为溶剂,直接进样测定;<sup>1</sup>H NMR谱和<sup>13</sup>C NMR谱分别采用Bruker DRX-400核磁共振仪和Bruker Avance 600核磁共振仪,并以四甲基硅烷为内标测定。

### 1.3 提取分离

紫茎泽兰干燥全株(10 kg)粉碎后用95%的乙醇浸泡提取3次,每次24 h,合并提取液。经减压浓缩将提取液中乙醇抽干后加适量水使其成为混悬液,依次用石油醚、乙酸乙酯与正丁醇进行萃取,各萃取5次,减压浓缩后分别得到石油醚部分

(93.1 g)、乙酸乙酯萃取部分(80.0 g)以及正丁醇萃取部分(98.2 g),萃取样品保存于-4℃冰箱中。

石油醚萃取部分经正相硅胶柱层析(200~300目),以石油醚-氯仿(90:10~0:100)和氯仿-甲醇(100:0~80:20)梯度洗脱,检测合并主点相同的流分,得到P1~P10共10个组分。P6(30 g)经ODS反相硅胶柱层析(50 μm),甲醇-水(60:40~100:0)梯度洗脱,合并相同主点流分得P6-1~P6-7。P6-5(0.85 g)经Sephadex LH-20柱层析,以丙酮洗脱,合并主点流分,再经HPLC制备,以50%甲醇-水为流动相,流速为4 mL min<sup>-1</sup>,得到化合物7(t<sub>R</sub>=24 min, 16.0 mg)。P6-7(0.14 g)经Sephadex LH-20柱层析,以丙酮洗脱,合并主点流分,再经HPLC制备,以50%甲醇-水为流动相,流速为4 mL min<sup>-1</sup>,得到化合物4(t<sub>R</sub>=54 min, 2.0 mg)。

乙酸乙酯萃取部分经硅胶柱层析(200~300目),以氯仿-甲醇(95:5~60:40)梯度洗脱,经TLC薄层层析检测合并主点相同的流分,得到E1~E14共14个组分。E6(0.2 g)经正相硅胶柱层析(200~300目),以石油醚-丙酮(100:1~70:30)梯度洗脱,合并相同主点流分得E6-1~E6-4。E6-3(0.02 g)经Sephadex LH-20柱层析,以甲醇洗脱,得到化合物3(5.0 mg)。

E11(8.4 g)经中压正相硅胶柱层析(200~300目),以氯仿-甲醇(40:1~6:4)梯度洗脱,检测合并主点相同的流分,得到E11-1~E11-6共6个亚组分。E11-2(0.32 g)经ODS反相硅胶柱层析(50 μm),以甲醇-水(20:80~60:40)梯度洗脱,其中20%甲醇-水洗脱流分中有白色沉淀析出,用少量吡啶溶解沉淀物后,经Sephadex LH-20柱层析(流动相:甲醇),得到化合物9(2.0 mg);合并40%甲醇-水洗脱流分中相同主点部分,经Sephadex LH-20柱层析,以甲醇洗脱,得到化合物6(2.0 mg)。E11-4(0.89 g)经ODS反相硅胶柱层析(50 μm),以甲醇-水(10:90~70:30)梯度洗脱,其中10%甲醇-水洗脱流分中有无色针状结晶析出,用水冲洗后得化合物5(180.0 mg);合并20%甲醇-水洗脱的相同主点流分,经Sephadex LH-20柱层析,以甲醇洗脱,得到化合物1(6.0 mg)。E11-5(4.3 g)经ODS反相硅胶柱层析(50 μm),以甲醇-水(10:90~70:30)梯度洗脱,合并25%甲醇-水洗脱的相同主点流分,经Sephadex LH-20柱层析,以甲醇洗脱,得到化合物11(12.0 mg)。

E12 (10.0 g) 经中压正相硅胶柱层析(200~300目), 以氯仿-甲醇(95:5~60:40)梯度洗脱, 检测合并主点相同的流分, 得到 E12-1 ~ E12-6 共 6 个亚组分。其中 E12-5 有白色沉淀析出, 用甲醇冲洗后得到化合物 **10** (550 mg)。E12-4 (3.5 g) 经正相硅胶柱层析(200~300 目), 以氯仿-甲醇(95:5~90:10)梯度洗脱, 检测合并主点相同的流分, 得到 E12-4-1 ~ E12-4-3 共 3 个组分。E12-4 (21.35 g) 经 ODS 反相硅胶柱层析(50 μm), 以甲醇-水(30:70~60:40)梯

度洗脱, 合并 30% 甲醇-水洗脱的相同主点流分, 经 Sephadex LH-20 柱层析, 以甲醇洗脱, 得到化合物 **8** (15 mg)。

E13 (9.0 g) 经正相硅胶柱层析(200~300 目), 以氯仿-甲醇(98:2~80:20)梯度洗脱, 检测合并主点相同的流分, 得到 E13-1 ~ E13-5 共 5 个亚组分。E13-2 (0.16 g) 经正相柱层析, 以氯仿-甲醇(20:1)为洗脱剂, 合并相同主点流分后, 再经 Sephadex LH-20 柱层析, 以甲醇洗脱, 得到化合物 **2** (10.0 mg)。

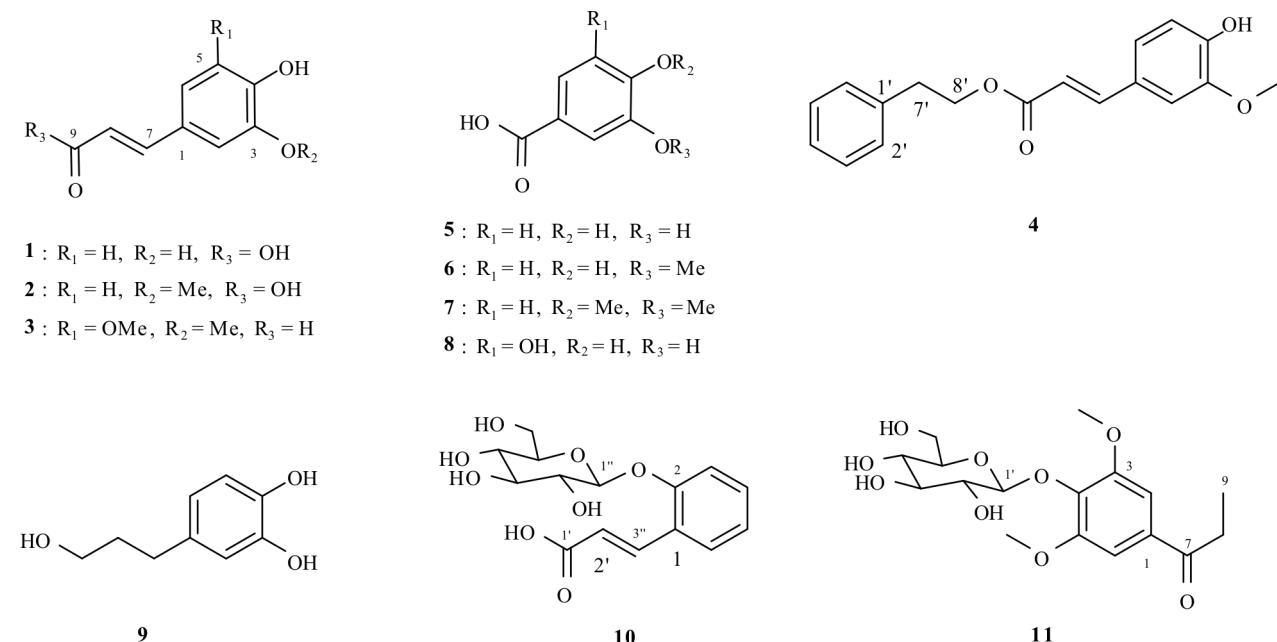


图 1 从紫茎泽兰中分离的酚类化合物 **1** ~ **11** 的结构

Fig. 1 Structures of phenolic compounds **1** ~ **11** from *Eupatorium adenophorum*

#### 1.4 结构鉴定

**咖啡酸 (caffeic acid, 1)** 黄色粉末; 分子式为 C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>; 正离子 ESIMS *m/z*: 203 [M + Na]<sup>+</sup>, 219 [M + K]<sup>+</sup>; 负离子 ESIMS *m/z*: 179 [M - H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 7.51 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 7.02 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.92 (H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.76 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.21 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8)。<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 168.0 (C-9), 148.2 (C-4), 145.7 (C-3), 144.6 (C-7), 125.8 (C-1), 121.2 (C-6), 115.9 (C-5), 115.2 (C-2), 114.7 (C-8)。上述数据与文献 [7] 报道一致。

**阿魏酸 (ferulic acid, 2)** 无色针晶; 分子式为 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>; ESIMS *m/z*: 217 [M + Na]<sup>+</sup>; 负离子 ESIMS *m/z*: 193 [M - H]<sup>-</sup>, 229 [M + Cl]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 7.53 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7),

7.02 (1H, s, H-2), 6.93 (H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6), 6.76 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.25 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8), 3.74 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3)。<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): δ 175.6 (C-9), 147.0 (C-3), 146.4 (C-4), 141.3 (C-7), 127.6 (C-1), 122.0 (C-6), 121.2 (C-8), 115.3 (C-5), 110.6 (C-2), 55.5 (OCH<sub>3</sub>-3)。上述数据与文献 [8] 报道一致。

**芥子醛 (sinapaldehyde, 3)** 黄色结晶; 分子式为 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>; 正离子 ESIMS *m/z*: 231 [M + Na]<sup>+</sup>, 247 [M + K]<sup>+</sup>; 负离子 ESIMS *m/z*: 207 [M - H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.66 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-9), 7.39 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 6.82 (2H, s, H-2, 6), 6.61 (1H, dd, *J* = 16.0, 8.0 Hz, H-8), 5.89 (1H, brs, OH), 3.97 (6H, s, OCH<sub>3</sub>-3, OCH<sub>3</sub>-5); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 193.1 (C-9), 153.0 (C-7), 147.3

(C-3,5), 132.9 (C-4), 126.6 (C-1), 125.5 (C-8), 105.4 (C-2, 6), 56.0 (OCH<sub>3</sub>-3,5)。上述数据与文献[9]报道一致。

**苯乙基阿魏酯 (phenethyl ferulate, 4)** 无色粘稠液体；分子式为 C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>；正离子 ESIMS *m/z*: 321 [M + Na]<sup>+</sup>, 619 [2M + Na]<sup>+</sup>；负离子 ESIMS *m/z*: 297 [M - H]<sup>-</sup>；<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)：δ 7.62 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-7), 7.33 (2H, d, *J* = 7.2 Hz, H-3', 5'), 7.28 (2H, d, *J* = 7.2 Hz, H-2', 6'), 7.26 (1H, overlapped, H-4''), 7.04 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 7.08 (1H, dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, H-6), 6.93 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5), 6.29 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8), 4.44 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-8'), 3.95 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3), 3.04 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-7')；<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)：δ 167.2 (C-9), 147.9 (C-4), 146.7 (C-3), 144.9 (C-7), 137.9 (C-1'), 128.9 (C-2', C-6'), 128.5 (C-3', 5'), 127.0 (C-1), 126.5 (C-4'), 123.1 (C-6), 115.4 (C-2), 114.7 (C-8), 109.3 (C-5), 64.6 (C-8'), 55.9 (OCH<sub>3</sub>-3), 35.2 (C-7')。上述质谱与氢谱数据与文献[10]报道一致，但该化合物的碳谱数据尚未见报道。

**3,4-二羟基苯甲酸 (protocatechuic acid, 5)** 无色针状晶体；分子式为 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>；正离子 ESIMS *m/z*: 155 [M + H]<sup>+</sup>；负离子 ESIMS *m/z*: 153 [M - H]<sup>-</sup>, 189 [M + Cl]<sup>-</sup>；<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)：δ 7.44 (1H, s, H-2), 7.42 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5)；<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)：δ 166.9 (C-7), 149.5 (C-4), 144.2 (C-3), 120.7 (C-6), 120.3 (C-1), 115.5 (C-2), 115.1 (C-5)。上述数据与文献[11]报道一致。

**4-羟基-3-甲氧基苯甲酸 (vanillic acid, 6)** 无色晶体；分子式为 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>；正离子 ESIMS *m/z*: 169 [M + H]<sup>+</sup>, 189 [M + Na]<sup>+</sup>；负离子 ESIMS *m/z*: 167 [M-H]<sup>-</sup>；<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)：δ 7.42 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 7.41 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.80 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 3.83 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3)；<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)：δ 167.2 (C-7), 151.8 (C-3), 147.8 (C-4), 124.0 (C-6), 123.0 (C-1), 115.1 (C-5), 112.5 (C-2), 55.8 (OCH<sub>3</sub>-3)。上述数据与文献[12-13]报道一致。

**3,4-二甲氧基苯甲酸 (3,4-dihydroxybenzoic acid, 7)** 无色晶体；分子式为 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>；正离子 ESIMS *m/z*: 183 [M + H]<sup>+</sup>；负离子 ESIMS *m/z*: 181 [M - H]<sup>-</sup>；<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)：δ 7.62 (1H,

dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 7.59 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.87 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 3.98 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3), 3.94 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-4)；<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)：δ 169.5 (C-7), 150.1 (C-4), 145.1 (C-3), 122.8 (C-6), 122.0 (C-1), 116.9 (C-2), 115.2 (C-5), 56.0 (OCH<sub>3</sub>-3), 55.9 (OCH<sub>3</sub>-4)。上述数据与文献[13-14]报道一致。

**没食子酸 (gallic acid, 8)** 无色针状晶体；分子式为 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>；正离子 ESIMS *m/z*: 193 [M + Na]<sup>+</sup>, 209 [M + K]<sup>+</sup>；负离子 ESIMS *m/z*: 169 [M - H]<sup>-</sup>, 205 [M + Cl]<sup>-</sup>；<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)：δ 7.05 (2H, s, H-2, 6)；<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)：δ 170.4 (C-7), 146.3 (C-3, 5), 139.5 (C-4), 121.9 (C-1), 110.3 (C-2, 6)。上述数据与文献[15]报道一致。

**3-(3,4-二羟基苯基)-1-丙醇 [3-(3,4-dihydroxyphenyl)-1-propanol, 9]** 白色粉末；分子式为 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>；正离子 ESIMS *m/z*: 169 [M + H]<sup>+</sup>；负离子 ESIMS *m/z*: 167 [M - H]<sup>-</sup>, 202 [M + Cl]<sup>-</sup>；<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)：δ 7.73 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 7.72 (1H, dd, *J* = 7.6, 2.0 Hz, H-6), 6.97 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 3.69 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H<sub>2</sub>-9), 3.39 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H<sub>2</sub>-7), 2.09 (2H, m, H<sub>2</sub>-8)。上述数据与文献[16]报道一致。

**2-香豆酸-β-D-吡喃葡萄糖苷 (2-coumaric acid glucoside, 10)** 白色粉末；分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>；正离子 ESIMS *m/z*: 349 [M + Na]<sup>+</sup>, 365 [M + K]<sup>+</sup>；负离子 ESIMS *m/z*: 325 [M - H]<sup>-</sup>；<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)：δ 7.60 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3), 7.28 (1H, ddd, *J* = 8.0, 7.6, 1.6 Hz, H-4), 6.99 (1H, t, *J* = 7.6 Hz, H-5), 7.72 (1H, dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, H-6), 7.08 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-2')，8.79 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-3')，5.72 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'')，4.14-4.4 (5H, m, H-2'', 3'', 4'', 5'', 6'')，4.53 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.0 Hz, H-6'a)；<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)：δ 169.7 (C-1'), 157.0 (C-1), 139.5 (C-3'), 131.8 (C-4), 128.4 (C-6), 125.0 (C-2), 122.5 (C-5), 121.3 (C-2'), 116.1 (C-3), 102.0 (C-1''), 79.1 (C-3''), 78.9 (C-5''), 74.7 (C-2''), 71.1 (C-4''), 62.4 (C-6'')。上述数据与文献[17]报道一致。

**4-O-β-D-葡萄糖昔-3,5-二甲氧基苯基-乙基酮 [4-(β-D-glucopyranosyloxy)-3,5-dimethoxyphenylpropanone, 11]** 无色针状晶体；分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>；正离子 ESIMS *m/z*: 395 [M + Na]<sup>+</sup>, 411 [M + K]<sup>+</sup>；负离子 ESIMS *m/z*: 371 [M - H]<sup>-</sup>, 407

$[M + Cl]^-$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  7.25 (2H, s, H-2, H-6), 5.14 (1H, d,  $J$  = 7.2 Hz, H-1'), 3.82 (6H, s, OCH<sub>3</sub>-3, 5), 3.57 (1H, d,  $J$  = 12.0 Hz, H-6'b), 3.38 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 5.2 Hz, H-6'a), 3.34 (1H, overlapped, H-2'), 3.21 (2H, m, H-3', 4'), 3.12 (1H, m, H-5'), 3.05 (2H, q,  $J$  = 7.2 Hz, H<sub>2</sub>-8), 1.07 (3H, t,  $J$  = 7.2 Hz, H<sub>3</sub>-9);  $^{13}C$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  199.3 (C-7), 152.3 (C-3, 5), 138.5 (C-4), 131.7 (C-1), 106.2 (C-2, C-6), 101.8 (C-1'), 77.4 (C-3'), 76.6 (C-5'), 74.1 (C-2'), 69.8 (C-4'), 60.7 (C-6'), 56.4 (OCH<sub>3</sub>-3, 5), 30.9 (C-8), 8.2 (C-9)。上述数据与文献[18]报道一致。

## 2 结果和讨论

紫茎泽兰乙醇提取物经石油醚和乙酸乙酯萃取分部,通过硅胶柱层析、葡聚糖凝胶柱层析和HPLC等色谱分离手段,从石油醚萃取部分分离得到2个化合物,从乙酸乙酯萃取部分分离得到9个化合物。通过波谱数据分析及与文献数据对比,鉴定化合物结构分别为咖啡酸(1)、阿魏酸(2)、芥子醛(3)、苯乙基阿魏酯(4)、3,4-二羟基苯甲酸(5)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸(6)、3,4-二甲氧基苯甲酸(7)、没食子酸(8)、3-(3,4-二羟基苯基)-1-丙醇(9)、2-香豆酸- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(10)和4-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷-3,5-二甲氧基苯基-乙基酮(11)。其中化合物3~9和11为首次从紫茎泽兰植物中分离得到。

据文献报道咖啡酸(1)具有抗菌、抗病毒、抗氧化等作用<sup>[19]</sup>;阿魏酸(2)具有清除自由基、抗血栓、抗菌消炎和抑制肿瘤等活性<sup>[20]</sup>,研究还表明其对部分蔬菜种子萌发及杉木种子萌发生长具有化感作用<sup>[21]</sup>;芥子醛(3)具有抑制前列腺素合成酶(环氧合酶)的功能,可作为抗炎潜力物质,而且其对苯丙炔酸乙酯诱发的鼠耳肿胀具有抑制作用<sup>[22]</sup>;苯乙基阿魏酯(4)具有抗氧化及抗炎作用<sup>[23~24]</sup>;3,4-二羟基苯甲酸(5)在大鼠试验中,具有抗炎、镇痛及促进大鼠皮质神经元的存活和突起生长活性<sup>[25~26]</sup>,具有药物开发潜力;而没食子酸(8)具有抗肿瘤、抗病毒、抗炎抑菌等活性<sup>[27~30]</sup>。本研究显示紫茎泽兰中存在丰富的酚类化合物,所获结果对推进揭示紫茎泽兰入侵相关的生物活性化学物质基础,及促进紫茎泽兰的开发利用具有重要意义。

## 参考文献

- [1] Qiang S. The history and status of the study on crofton weed (*Eupatorium adenophorum* Spreng.): A worst worldwide weed [J]. J Wuhan Bot Res, 1998, 16(4): 366~372.  
强胜. 世界性恶性杂草——紫茎泽兰研究的历史及现状 [J]. 武汉植物学研究, 1998, 16(4): 366~372.
- [2] Wan F H, Zheng X B, Guo J Y. Biology and Management of Invasive Alien Species in Agriculture and Forestry [M]. Beijing: Science Press, 2005: 650~661.  
万方浩, 郑小波, 郭建英. 重要农林外来入侵物种的生物学与控制 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 650~661.
- [3] Zhao G J, Ma Y P. Studies on distribution and harm of *Eupatorium adenophorum* in Yunnan [J]. J Weed, 1989, 3(2): 37~40.  
赵国晶, 马云萍. 云南省紫茎泽兰的分布与危害的调查研究 [J]. 杂草学报, 1989, 3(2): 37~40.
- [4] Li Y M, Li Z Y, Ye M. The chemical compositions and their bioactivities in the different parts of *Eupatorium adenophorum* Spreng. [J]. J Yunnan Agri Univ, 2008, 23(1): 42~46.  
李永明, 李正跃, 叶敏. 紫茎泽兰不同部位的化学成分及其生物活性 [J]. 云南农业大学学报, 2008, 23(1): 42~46.
- [5] Zhuang Q M, Hou J, Zhou D X, et al. Chemical component allelopathy and bioactivity in *Eupatorium adenophorum* Spreng. [J]. J Beijing Norm Univ (Nat Sci), 2008, 44(6): 610~613.  
庄启明, 侯婧, 周东新, 等. 紫茎泽兰化学成分化感作用及生物活性 [J]. 北京师范大学学报: 自然科学版, 2008, 44(6): 610~613.
- [6] Zhao X, Zheng G W, Niu X M, et al. Terpenes from *Eupatorium adenophorum* and their allelopathic effects on *Arabidopsis* seeds germination [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(2): 478~482.
- [7] Chai X Y, Dou J, He Q H, et al. Studies on the phenolic acid compounds from *Lonicera confusa* DC. [J]. Chin J Nat Med, 2004, 2(6): 339~340.  
柴兴云, 窦静, 贺清辉, 等. 山银花中酚酸类成分研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(6): 339~340.
- [8] Chen R Y, Yu D Q. Studies on the chemical constituents of *Coniselinum vaginatum* Thell [J]. Acta Pharm Sin, 1995, 30(7): 526~530.  
陈若芸, 于德泉. 新疆藁本有效成分研究 [J]. 药学学报, 1995, 30(7): 526~530.
- [9] Wei X L, Yang C H, Liang J Y. Constituents of the barks of *Fraxinus chinensis* Roxb. [J]. Chin J Nat Med, 2005, 3(4): 228~230.  
魏秀丽, 杨春华, 梁敬钰. 中药秦皮的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2005, 3(4): 228~230.
- [10] Kozawa M, Fukumoto M, Matsuyama Y, et al. Chemical studies on constituents of the Chinese crude drug “Quiang Huo” [J]. Chem Pharm Bull, 1983, 31(8): 2712~2717.
- [11] An L J, Guan S, Shi G F, et al. Protocatechuic acid from *Alpinia oxyphylla* against MPP<sup>+</sup>-induced neurotoxicity in PC12 cells [J].

- Food Chem Toxicol, 2006, 44(3): 436–443.
- [12] Chen C Y, Wang Y D, Wang H M. Chemical constituents from the roots of *Synsepalum dulcificum* [J]. Chem Nat Compd, 2010, 46(3): 448–449.
- [13] Yang J, Min Y, Liu W, et al. Chemical constituents from *Illicium verum* [J]. J Anhui Agri Sci, 2010, 38(23): 12453–12454.  
杨金, 闵勇, 刘卫, 等. 八角茴香的化学成分研究 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(23): 12453–12454.
- [14] Ding W B(丁文兵). Chemical constituents of three Chinese herbs from the Lingnan region of South China [D]. Guangzhou: South China Botanical Garden, Chinese Academy of Science, 2011: 1–95.  
丁文兵. 华南岭南地区3种草本植物的化学成分研究 [D]. 广州: 中国科学院华南植物园, 2011: 1–95.
- [15] Huang W Q, Shi M F, Song X P, et al. Chemical constituents isolated from *Fructus quisqualis* [J]. J NW Sci-Techn Univ Agri For (Nat Sci), 2006, 34(4): 79–82.  
黄文强, 施敏峰, 宋晓平, 等. 使君子化学成分研究 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2006, 34(4): 79–82.
- [16] Cardona M L, Garcia B, Pedro J R, et al. Flavonoids, flavonolignans and a phenylpropanoid from *Onopordon corymbosum* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(2): 629–631.
- [17] Li R T, Ding Z H, Ding J K. Chemical constituents from *Eupatorium adenophorum* [J]. Acta Bot Yunnan, 1997, 19(2): 196–200.  
李蓉涛, 丁智慧, 丁靖培. 紫茎泽兰的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1997, 19(2): 196–200.
- [18] Takara K, Matsui D, Wada K, et al. New phenolic compounds from *Kokuto*, non-centrifuged cane sugar [J]. Biosci Biotechn Biochem, 2003, 67(2): 376–379.
- [19] Chen J H, Ho C T. Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds [J]. J Agri Food Chem, 1997, 45(7): 2374–2378.
- [20] Ou S Y. The function and application of ferulic acid [J]. Guangzhou Food Sci Techn, 2002, 18(4): 50–53.  
欧仕益. 阿魏酸的功能和应用 [J]. 广州食品工业科技, 2002, 18(4): 50–53.
- [21] Cao G Q, Lin S Z, Du L, et al. The bioassay of ferulic acid and cinnamic acid allelopathic to Chinese fir [J]. Chin J Eco-Agri, 2003, 11(2): 8–10.  
曹光球, 林思祖, 杜玲, 等. 阿魏酸与肉桂酸对杉木化感作用的生物评价 [J]. 中国生态农业学报, 2003, 11(2): 8–10.
- [22] Farah M H, Samuelsson G. Pharmacologically active phenylpropanoids from *Senra incana* [J]. Planta Med, 1992, 58(1): 14–18.
- [23] Islam M S, Nagasaka R, Ohara K, et al. Biological abilities of rice bran-derived antioxidant phytochemicals for medical therapy [J]. Curr Top Med Chem, 2011, 11(14): 1847–1853.
- [24] Cao H M, Yu R, Choi Y, et al. Discovery of cyclooxygenase inhibitors from medicinal plants used to treat inflammation [J]. Pharmacol Res, 2010, 61(6): 519–524.
- [25] Lende A B, Kshirsagar A D, Deshpande A D, et al. Anti-inflammatory and analgesic activity of protocatechuic acid in rats and mice [J]. Inflammopharmacology, 2011, 19(5): 255–263.
- [26] Xue X Y, Lin L F, Xiao F, et al. Neurotrophic effects of protocatechuic acid on neurite outgrowth and survival in cultured cerebral cortical neurons of newborn rat [J]. J Chin Med Mat, 2011, 34(4): 567–572.  
薛小燕, 林炼峰, 肖飞, 等. 原儿茶酸对新生大鼠皮质神经元存活及突起生长的影响 [J]. 中药材, 2011, 34(4): 567–572.
- [27] Zheng M S, Kong G X, Zhang X, et al. The experimental study of gallic acid anti-HBsAg/HBeAg [J]. J Pract Trad Chin Med, 1998, 14(1): 5–7.  
郑民实, 孔庚星, 张鑫, 等. 没食子酸抗HBsAg/HBeAg的实验研究 [J]. 实用中医药杂志, 1998, 14(1): 5–7.
- [28] Inoue M, Suzuki R, Sakaguchi N, et al. Selective induction of cell death in cancer cells by gallic acid [J]. Biol Pharm Bull, 1995, 18(11): 1526–1530.
- [29] Inoue M, Sakaguchi N, Isuzugawa K, et al. Role of reactive oxygen species in gallic acid-induced apoptosis [J]. Biol Pharm Bull, 2000, 23(10): 1153–1157.
- [30] Ohno T, Inoue M, Ogiwara Y. Cytotoxic activity of gallic acid against liver metastasis of mastocytoma cells P815 [J]. Anticancer Res, 2001, 21(6A): 3875–3880.