

紫茎泽兰的化学成分研究

张梅^{1*}, 刘伟丽¹, 高峡¹, 谭建文², 万方浩³

(1. 北京市理化分析测试中心, 有机材料检测技术与质量评价北京市重点实验室, 北京 100089; 2. 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; 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: 为了解紫茎泽兰(*Eupatorium adenophorum* Spreng.)的化学成分, 从其乙醇提取物中分离得到7个化合物。通过波谱分析, 分别鉴定为万寿菊苷(1)、7-*O*-(6-methoxykaempferol)- β -D-glucopranoside(2)、4'-甲基醚万寿菊苷(3)、3-*O*-(6-methoxykaempferol)- β -D-glucopranoside(4)、邻苯二甲酸二丁酯(5)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(6)、1,4-bis(2-benzoxazolyl)naphthalene(7)。其中化合物1~4为首次从紫茎泽兰中分离得到。

关键词: 紫茎泽兰; 黄酮类化合物; 化学成分

doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2015.06.015

Study on Chemical Constituents from *Eupatorium adenophorum* Spreng.

ZHANG Mei^{1*}, LIU Wei-li¹, GAO Xia¹, TAN Jian-wen², WAN Fang-hao³

(1. Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing Key Laboratory of Organic Materials Testing Technology & Quality Evaluation, Beijing 100089, China; 2. Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Sustainable Utilization, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, 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: In order to understand the chemical constituents of *Eupatorium adenophorum* Spreng., seven compounds were isolated from its ethanol extract. On the basis of spectral data, they were identified as patulitrin (1), 7-*O*-(6-methoxykaempferol)- β -D-glucopranoside (2), 4'-methoxylpatulitrin (3), 3-*O*-(6-methoxykaempferol)- β -D-glucopranoside (4), dibutyl phthalate (5), bis(2-ethylhexyl)phthalat (6), 1,4-bis(2-benzoxazolyl)naphthalene (7). Compounds 1-4 were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Eupatorium adenophorum*; Flavonoids; Chemical constituent

紫茎泽兰(*Eupatorium adenophorum* Spreng.)为菊科(Asteraceae)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, 现已广泛分布于世界热带、亚热带的30多个国家和地区, 成为世界性入侵杂草^[1-2]。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, 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^[3]。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, 还与它能产生丰富的生物活性化学成分有着直接紧密的联系, 是这些生物活性物质赋予了紫茎泽兰强的化感效应、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, 然而有关紫茎泽兰化学成分的研究报道还相对较少。目前已报

收稿日期: 2015-02-05 接受日期: 2015-03-31

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(30970453, 31270406); 国家973计划项目(2009CB119201); 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室开放课题(P2012-KF05); 北京市博士后科研活动经费(2013ZZ-33)资助

作者简介: 张梅, 女, 博士, 研究方向为天然产物化学。

* 通信作者 Corresponding author. E-mail: zhmei@scbg.ac.cn

道的紫茎泽兰化学成分主要包括有单萜类、倍半萜类、三萜类、甾体、黄酮类、苯丙素类及相关衍生物,其中部分化学成分已被发现具有化感、杀虫、拒食、抑菌及抗肿瘤等活性^[4-6]。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,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,前期已分离得到多种酚酸类、奎尼酸类以及萜类化合物^[7-9]等。本文将进一步对紫茎泽兰中首次分离得到的黄酮类化合物,以及其他几种化合物的提取分离与结构鉴定进行报道。

1 材料和方法

1.1 材料

紫茎泽兰(*Eupatorium adenophorum* Spreng.)全株于2009年7月采自云南省昆明市郊,经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。

1.2 仪器

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(HFGF₂₅₄)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。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 \times 20 mm);高效液相半制备使用北京创新通恒科技有限公司的 HPLC 半制备系统,泵型号为 P3000,检测器为 UV3000 UV-VIS,色谱柱为 Fuji-C18 (10 μm -100A);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;¹H NMR 谱和 ¹³C 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

紫茎泽兰全株(干重 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)。

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)为淋洗剂进行梯度洗脱,检测合并主点相同的流分,得到 P₁~P₁₀ 共 10 个组分。组分 P₆ (30 g)经 ODS 反相硅胶柱层析(50 μm),采用甲醇-水(60:40~100:0)梯度洗脱,合并相同主点流分得 P₆₋₁~P₆₋₇ 共 7 个亚组分。亚组分 P₆₋₃ (2.3 g)经正相硅胶柱层析(200~300 目),以石油醚-丙酮(300:0~100:5)梯度洗脱,合并相同主点流分得 5 个亚组分。亚组分 P₆₋₃₋₅ (0.2 g)经高效液相色谱(HPLC)制备,以 75% 甲醇-水为流动相,流速为 15 mL min⁻¹,得化合物 5 ($t_{\text{R}}=36$ min, 3.5 mg)。

乙酸乙酯萃取部分(80.0 g)经硅胶柱层析(200~300 目),以氯仿-甲醇(95:5~60:40)为淋洗剂梯度洗脱,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。组分 E₂ (0.3 g)经中压正相硅胶柱层析(200~300 目),以石油醚-丙酮(100:1~90:10)梯度洗脱,合并相同主点流分得 E₂₋₁ 和 E₂₋₂ 亚组分。E₂₋₁ 亚组分经 Sephadex LH-20 柱层析,以丙酮洗脱,得化合物 6 (5.0 mg); E₂₋₂ 亚组分经 Sephadex LH-20 柱层析,以丙酮洗脱,再经 TLC 薄层制备,展开剂为石油醚-丙酮(10:1)得化合物 7 (2.0 mg)。E₁₂ 组分(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。E₁₂₋₄ 亚组分(21.3 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-水洗脱部分,经正相硅胶柱层析(200~300 目),以石油醚-丙酮(60:40)洗脱得化合物 4 (35 mg);45% 甲醇-水洗脱流分中有沉淀析出,甲醇冲洗后得化合物 3 (7 mg)。组分 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。E₁₃₋₄ 亚组分(2.4 g)经 ODS 反相硅胶柱层析(50 μm),以甲醇-水(20:80~90:10)梯度洗脱,合并相同主点流分得 3 个亚组分, E₁₃₋₄₋₂ 亚组分经 Sephadex LH-20 柱层析,甲醇洗脱,得化合物 2 (150 mg)。E₁₃₋₅ 亚

组分(2.5 g)经 ODS 反相硅胶柱层析(50 μm), 以甲醇-水(20:80~90:10)梯度洗脱, 其中有黄色沉淀析出, 用甲醇冲洗后得化合物 **1** (7 mg)。

1.4 结构鉴定

万寿菊苷 (Patulitrin, 1) 黄色粉末; 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$; ESIMS m/z : 517 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; ESIMS m/z : 493 $[\text{M} - \text{H}]^-$; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 6.93 (1H, s, H-8), 7.71 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.55 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 5.11 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.32~3.46 (3H, overlapped, H-2'', H-3'', H-5''), 3.20 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-4''), 3.72 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-6''a), 3.50 (1H, dd, $J = 10.2, 6.0$ Hz, H-6''b), 3.77 (3H, s, OCH_3 -6), 12.47 (1H, brs, OH-5); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 147.8 (C-2), 135.9 (C-3), 176.2 (C-4), 151.2 (C-5), 131.9 (C-6), 156.4 (C-7), 93.9 (C-8), 151.1 (C-9), 105.1 (C-10), 121.9 (C-1'), 115.6 (C-2'),

145.1 (C-3'), 148.0 (C-4'), 115.5 (C-5'), 120.1 (C-6'), 100.2 (C-1''), 73.3 (C-2''), 76.7 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.3 (C-5''), 60.7 (C-6''), 60.4 (OCH_3 -6)。上述数据与文献[10]报道一致。

6-甲氧基-山奈酚-7- β -D-葡萄糖苷 [7-O-(6-Methoxykaempferol)- β -D-glucopyranoside, 2]

黄色粉末; 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$; ESIMS m/z : 479 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 501 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 477 $[\text{M} - \text{H}]^-$; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ 6.85 (1H, s, H-8), 8.09 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2'), 6.88 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', H-5'), 8.09 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 5.09 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.56 (2H, m, H-2'', H-5''), 3.53 (1H, t, $J = 9.2$ Hz, H-3''), 3.42 (1H, t, $J = 9.2$ Hz, H-4''), 3.94 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6''a), 3.71 (1H, dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz, H-6''b), 3.87 (3H, s, OCH_3 -6); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 147.7 (C-2), 135.7 (C-3), 176.2 (C-4), 151.9 (C-5), 131.8 (C-6), 156.4 (C-7), 94.0 (C-8), 151.4 (C-9), 105.0 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.5 (C-2'), 129.6

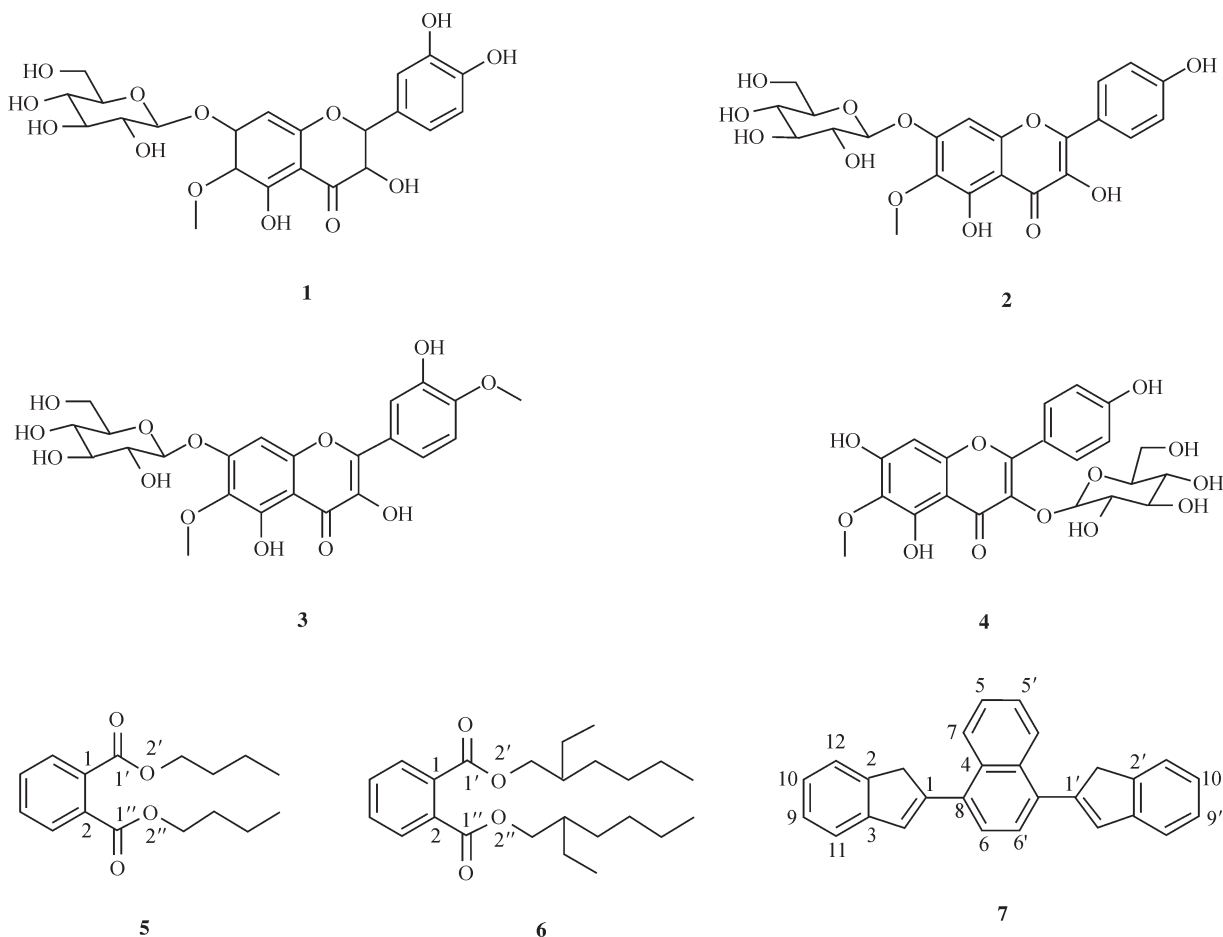


图1 化合物 1~7 的化学结构

Fig. 1 Structures of compounds 1~7

(C-3'), 159.4 (C-4'), 129.6 (C-5'), 115.5 (C-6'), 100.2 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.7 (C-3''), 69.6 (C-4''), 77.3 (C-5''), 60.6 (C-6''), 60.3 (OMe-6)。¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD): δ 149.1 (C-2), 137.3 (C-3), 177.6 (C-4), 153.1 (C-5), 133.3 (C-6), 157.6 (C-7), 95.4 (C-8), 153.2 (C-9), 106.7 (C-10), 123.5 (C-1'), 116.3 (C-2'), 131.0 (C-3'), 160.8 (C-4'), 131.0 (C-5'), 116.3 (C-6'), 102.0 (C-1''), 74.8 (C-2''), 78.0 (C-3''), 71.3 (C-4''), 78.5 (C-5''), 62.5 (C-6''), 61.5 (OMe-6)。在 DMSO-*d*₆ 中测试的氢谱数据如下: ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.97 (1H, s, H-8), 8.07 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2'), 6.93 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', H-5''), 8.07 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-6'), 5.11 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 3.34~3.49 (3H, overlapped, H-2'', H-5'', H-6''b), 3.32 (1H, m, H-3''), 3.19 (1H, m, H-4''), 3.72 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-6''a), 3.76 (3H, s, OCH₃-6), 12.46 (1H, brs, OH-5)。经数据分析及与化合物 1 比较, 鉴定化合物 2 为 6-甲氧基-山奈酚-7-β-D-葡萄糖苷。

4'-甲基醚-万寿菊苷(4'-Methoxyapatulitrin, 3)

黄色粉末; 分子式为 C₂₃H₂₄O₁₃; ESIMS *m/z*: 531 [M + Na]⁺; 507 [M - H]⁻; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD): δ 6.86 (1H, s, H-8), 7.73 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 7.01 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 7.75 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, H-6'), 5.10 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 3.57 (1H, m, H-2''), 3.52 (1H, t, *J* = 9.0 Hz, H-3''), 3.41 (1H, t, *J* = 9.0 Hz, H-4''), 3.57 (1H, m, H-5''), 3.94 (1H, dd, *J* = 12.0, 1.8 Hz, H-6''a), 3.72 (1H, dd, *J* = 12.0, 6.0 Hz, H-6''b), 3.88 (3H, s, OCH₃-6), 3.91 (3H, s, OCH₃-4'); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD): δ 148.5 (C-2), 137.7 (C-3), 177.7 (C-4), 153.1 (C-5), 133.4 (C-6), 157.7 (C-7), 95.5 (C-8), 153.2 (C-9), 106.7 (C-10), 125.2 (C-1'), 115.8 (C-2'), 147.4 (C-3'), 150.9 (C-4'), 112.2 (C-5'), 121.8 (C-6'), 102.0 (C-1''), 74.8 (C-2''), 78.0 (C-3''), 71.3 (C-4''), 78.5 (C-5''), 62.6 (C-6''), 61.5 (OCH₃-6), 56.4 (OCH₃-4')。经数据分析及与化合物 2 比对, 化合物 3 鉴定为 4'-甲基醚万寿菊苷。

6-甲氧基-山奈酚-3-β-D-葡萄糖苷 [3-O-(6-Methoxykaempferol)-β-D-glucopranoside, 4]

黄色粉末; 分子式为 C₂₂H₂₂O₁₂; ESIMS *m/z*: 479 [M + H]⁺, 501 [M + Na]⁺; 477 [M - H]⁻; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.52 (1H, s, H-8), 8.03 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', H-6'), 6.88 (2H, d, *J* =

9.0 Hz, H-3', H-5'), 5.45 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 3.08~3.33 (5H, overlapped, H-2'', H-3'', H-4'', H-5'', H-6''b), 3.57 (1H, dd, *J* = 12.0, 4.2 Hz, H-6''a), 3.75 (3H, s, OCH₃-6), 12.69 (1H, brs, OH-5); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ 159.9 (C-2), 132.8 (C-3), 177.6 (C-4), 152.3 (C-5), 131.3 (C-6), 156.2 (C-7), 93.9 (C-8), 151.6 (C-9), 104.6 (C-10), 120.9 (C-1'), 115.0 (C-2'), 130.8 (C-3'), 159.9 (C-4'), 130.8 (C-5'), 115.0 (C-6'), 100.8 (C-1''), 74.2 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.4 (C-5''), 60.8 (C-6''), 59.9 (OCH₃-6)。在 CD₃OD 中测试的核磁数据: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD): δ 6.49 (1H, s, H-8), 8.04 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', H-6'), 6.87 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', H-5'), 5.26 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 3.43 (1H, m, H-2''), 3.41 (1H, m, H-3''), 3.30 (1H, overlapped, H-4''), 3.20 (1H, m, H-5''), 3.68 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.0 Hz, H-6''a), 3.52 (1H, dd, *J* = 12.0, 5.6 Hz, H-6''b), 3.86 (3H, s, OCH₃-6); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD): δ 161.6 (C-2), 135.1 (C-3), 179.8 (C-4), 153.7 (C-5), 132.7 (C-6), 158.8 (C-7), 95.0 (C-8), 153.8 (C-9), 106.2 (C-10), 122.8 (C-1'), 116.1 (C-2'), 132.3 (C-3'), 159.2 (C-4'), 132.3 (C-5'), 116.1 (C-6'), 104.0 (C-1''), 75.7 (C-2''), 78.0 (C-3''), 71.4 (C-4''), 78.4 (C-5''), 62.6 (C-6''), 60.9 (OCH₃-6)。上述数据与文献[11]报道一致。

邻苯二甲酸二丁酯 (Dibutyl phthalate, 5)

白色粉末; 分子式为 C₁₆H₂₂O₄; ESIMS *m/z*: 279 [M + H]⁺, 301 [M + Na]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.71 (2H, dd, *J* = 6.4, 3.2 Hz, H-3, H-6), 7.53 (2H, dd, *J* = 6.4, 3.2 Hz, H-4, H-5), 4.31 (4H, t, *J* = 6.8 Hz, H₂-3', H₂-3''), 1.72 (4H, m, H₂-4', H₂-4''), 1.44 (4H, m, H₂-5', H₂-5''), 0.98 (6H, t, *J* = 6.8 Hz, H₃-6', H₃-6'')。上述数据与文献[12]报道一致。

邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 [Bis(2-ethylhexyl) phthalat, 6]

无色油状; 分子式 C₂₄H₃₈O₄; ESIMS *m/z*: 391 [M + H]⁺, 413 [M + Na]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.70 (2H, dd, *J* = 6.4, 3.2 Hz, H-3, H-6), 7.53 (2H, dd, *J* = 6.4, 3.2 Hz, H-4, H-5), 4.21 (4H, t, *J* = 6.4 Hz, H₂-3', H₂-3''), 1.67 (2H, m, H₂-4', H₂-4''), 1.41 (4H, m, H₂-5', H₂-5''), 1.25~1.36 (12H, overlapped, H₂-6', H₂-6'', H₂-7', H₂-7'', H₂-9', H₂-9''), 0.91 (6H, t, *J* = 7.6 Hz, H₃-8', H₃-8''), 0.89 (6H, t, *J* = 6.4 Hz, H₃-10', H₃-10'')。上述数据与文献[13]报道一致。

4-Bis(2-benzoxazolyl)naphthalene (7)

浅

黄色针晶;分子式 $C_{24}H_{14}N_2O_2$; ESIMS m/z : 363 $[M + H]^+$, 385 $[M + Na]^+$; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 9.62 (2H, dd, $J = 6.4, 3.2$ Hz, H-5, H-5'), 8.55 (2H, s, H-6, H-6'), 7.82 (2H, dd, $J = 6.4, 3.2$ Hz, H-7, H-7'), 7.47 (2H, dd, $J = 7.2, 2.0$ Hz, H-9, H-9'), 7.44 (2H, dd, $J = 7.2, 2.0$ Hz, H-10, H-10'), 7.93 (2H, dd, $J = 5.2, 2.4$ Hz, H-11, H-11'), 7.69 (2H, dd, $J = 5.2, 2.4$ Hz, H-12, H-12'); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 162.1 (C-1, C-1'), 150.3 (C-2, C-2'), 142.3 (C-3, C-3'), 131.3 (C-4, C-4'), 128.2 (C-5, C-5'), 128.1 (C-6, C-6'), 126.9 (C-7, C-7'), 126.8 (C-8, C-8'), 125.8 (C-9, C-9'), 124.8 (C-10, C-10'), 120.6 (C-11, C-11'), 110.7 (C-12, C-12')。上述数据与文献[14]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、葡聚糖凝胶柱层析等色谱分离手段,从石油醚萃取部分分离得到1个化合物,从乙酸乙酯萃取部分分离得到6个化合物,并对他们的核磁数据进行了详细报道。经波谱数据分析和文献比对,分别鉴定为万寿菊苷(1)、7-*O*-(6-methoxykaempferol)- β -D-glucopyranoside(2)、4'-甲基醚万寿菊苷(3)、3-*O*-(6-methoxykaempferol)- β -D-glucopyranoside(4)、邻苯二甲酸二丁酯(5)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(6)、1,4-bis(2-benzoxazolyl)naphthalene(7)。

黄酮类化合物1~4为首次从紫茎泽兰中分离得到。由于化合物1~3可参考的文献数据年代较远,存在数据不全或数据较难查找等问题,故本研究采用多种氘代试剂对分离得到的4种黄酮类化合物进行了核磁测试,并完成了他们的结构鉴定。该工作既对化合物1~4的核磁数据进行了完善与补充,也为其他黄酮类化合物的研究工作提供了参考数据。

文献报道和本研究均表明紫茎泽兰中含有多种黄酮类物质^[15-18],黄酮类化合物具有多种生物活性,其在抗氧化、抗癌、防癌、抑制脂肪酶等方面有显著效果。另据文献报道,邻苯二甲酸二丁酯(5)对苜蓿(*Medicago sativa*)具有较强的化感抑制作用,对有机磷细菌的生长具有抑制作用,暗示邻苯二甲酸二丁酯为紫茎泽兰中的化感物质,且在紫茎

泽兰以土壤微生物为桥梁的养分高效转化吸收中起重要作用^[19]。

本研究进一步丰富了紫茎泽兰的生物活性化学物质基础,对于促进紫茎泽兰的有效开发利用具有积极意义。

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] Zhang M, Liu W X, Zheng M F, et al. Bioactive quinic acid derivatives from *Ageratina adenophora* [J]. Molecules, 2013, 18(11): 14096-14104.
- [8] Zhang M, Zhou Z Y, Ren H, et al. Phenolic compounds from *Eupatorium adenophorum* Spreng. [J]. J Trop Subtrop Bot, 2013, 21(1): 63-68.
张梅, 周忠玉, 任慧, 等. 紫茎泽兰中的酚类化学成分 [J]. 热带亚热带植物学报, 2013, 21(1): 63-68.
- [9] Ren H, Zhang M, Zhou Z Y, et al. Phenolic derivatives and steroids from *Eupatorium adenophorum* Spreng. [J]. J Trop Subtrop Bot, 2014, 22(4): 413-418.
任慧, 张梅, 周忠玉, 等. 紫茎泽兰中的酚酸衍生物和甾类化学

- 成分 [J]. 热带亚热带植物学报, 2014, 22(4): 413–418.
- [10] Geng H M. Studies on the chemical constituents of *Inula britannica* [J]. Lishizhen Med Mat Med Res, 2008, 19(10): 2432–2433.
耿红梅. 欧亚旋覆花化学成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(10): 2432–2433.
- [11] Merfort I, Wendisch D. Flavonoid glucuronides from the flowers of *Arnica montana* [J]. Planta Med, 1988, 54(3): 247–250.
- [12] Tang B, Chen G Y, Song X P, et al. Studies on chemical constituents from the leaves of *Actephila merrilliana* (II) [J]. Nat Prod Res Dev, 2012, 24(2): 179–181.
唐贝, 陈光英, 宋小平, 等. 喜光花叶的化学成分研究(II) [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(2): 179–181.
- [13] Chen X Q, Zhou X F, Liu D Y, et al. Chemical constituents from stem of *Thladiantha dubia* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2011, 42(10): 1929–1932.
陈显强, 周雪峰, 刘大有, 等. 赤菴茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(10): 1929–1932.
- [14] Xia Z M, Yang F B, Zhou H G, et al. Isolation and identification of chemical constituents from *Eupatorium adenophorum* and its bacteriostasis activity assay [J]. Guangdong Agri Sci, 2012, 39(9): 109–111.
夏泽敏, 杨锋波, 周衡刚, 等. 紫茎泽兰化学成分的分离鉴定及抑菌活性测定 [J]. 广东农业科学, 2012, 39(9): 109–111.
- [15] Guo Y, Zhang H C, Yang Q Q, et al. The measurement of total flavonoids in *Eupatorium adenophorum* Spreng. [J]. Chem Ind Times, 2008, 22(9): 28–29.
杨郭, 张承红, 杨强强, 等. 紫茎泽兰中总黄酮含量的测定 [J]. 化工时刊, 2008, 22(9): 28–29.
- [16] Ding Z H, Guo Y B, Ding J K. Chemical constituent from the flower of *Eupatorium adenophorum* [J]. Acta Bot Yunnan, 1999, 21(4): 505–511.
丁智慧, 郭玉彬, 丁靖垵. 紫茎泽兰花的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1999, 21(4): 505–511.
- [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, 丁靖垵. 紫茎泽兰的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1997, 19(2): 196–200.
- [18] Wei Y, Zhang K, Zhang G L, et al. Isolation of five bioactive components from *Eupatorium adenophorum* Spreng. using stepwise elution by high-speed countercurrent chromatography [J]. J Liq Chromatogr Relat Techn, 2011, 34(20): 2505–2515.
- [19] Jin Y N. Isolation and identification from root exudates of *Ageratina adenophora* (Asteraceae) and evaluation of their impact [D]. Chongqing: Southwest University, 2010: 41–48.
金亚南. 紫茎泽兰根系分泌化感物质的分离鉴定及其作用评价 [D]. 重庆: 西南大学, 2010: 41–48.