

7), 132.0 (C-8), 190.9 (C-9), 55.4 (4^1OCH_3)。以上数据与文献报道^[9]的对甲氧基肉桂醛(*p*-methoxylcinnamic aldehyde)数据一致。

参考文献:

- [1] 吴航宇, 李琳, 徐江平, 等. 益智复方对学习记忆障碍模型的影响及 β 淀粉样肽细胞毒性的保护作用[J]. 中药材, 2003, 26(7): 495-499.
- [2] 徐江平, 吴航宇, 李琳, 等. 益智复方汤对D-半乳糖所致学习记忆障碍模型的影响[J]. 中国临床药理学杂志, 2003, 8(1): 31.
- [3] 吴航宇, 徐江平, 靳铁敏. 益智复方对东莨菪碱所致学习记忆障碍模型的影响[J]. 中华临床新医学, 2003, 3(3): 193-194.
- [4] 滕荣伟, 李海舟, 王德祖, 等. 三个原人参二醇型单糖链配糖体的NMR信号全指定[J]. 波谱学杂志, 2000, 17(6): 461-468.
- [5] 王本祥. 人参研究进展[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1991.
- [6] Yang X W, Gu Z M, Ma C M, et al. A new indole derivative isolated from the root of tuber fleeceflower (*Polygonum multiflorum*) [J]. 中草药, 1998, 29(1): 5.
- [7] 李文魁, 郭宝林, 吕木坚, 等. 万山淫羊藿的化学成分(II) [J]. 西北药学杂志, 1997, 12(1): 10-12.
- [8] 李文魁, 张如意, 肖培根. 朝鲜淫羊藿的化学成分研究[J]. 中草药, 1995, 26(9): 453-455.
- [9] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册[M]. 第7分册. 北京: 化学工业出版社, 1999.

鹅不食草化学成分的研究

蒲首丞¹, 郭远强², 高文远^{1*}

(1. 天津大学药物科学与技术学院, 天津 300072; 2. 南开大学药学院, 天津 300072)

摘要:目的 研究鹅不食草 *Centipeda minima* 的化学成分。方法 利用硅胶色谱、Sephadex LH-20 色谱、正相以及反相 HPLC 等手段进行分离纯化, 应用 NMR 等方法鉴定结构。结果 从鹅不食草中分离鉴定了 10 个化合物, 分别鉴定为 thymoquinol 2-O- β -glucopyranoside (I)、thymoquinol 5-O- β -glucopyranoside (II)、thymol 3-O- β -glucoside (III)、3-甲氧基槲皮素(IV)、kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (V)、槲皮素(VI)、dihydrohelenalin (VII)、咖啡酸乙酯(VIII)、 β -谷甾醇(IX)、豆甾醇(X)。结论 其中化合物 I~VIII 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 鹅不食草; 菊科; 石胡荽属

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)03-0363-03

鹅不食草 *Centipeda minima* (L.) A. Br. et Aschers 系菊科石胡荽属植物, 首载于唐代孟诜所撰《食疗本草》, 谓其“无毒, 通鼻气, 利九窍, 吐风痰, 不任食。亦去翳, 熟按内鼻中, 翳自落。”此草气辛有刺激性, 鹅皆不食, 故名鹅不食草。本品味辛、性温, 有通窍散寒、祛风利湿、散瘀消肿、止咳的功能。民间用于治疗急慢性鼻炎、过敏性鼻炎、头痛、百日咳、慢性气管炎、结膜炎、风湿关节炎、疟疾、湿疮肿毒、跌打肿痛等。鹅不食草生长于海拔 300~1 900 m 的阴湿处, 我国分布于浙江、湖北、江苏、广东和广西等地, 在国外主要分布于印度平原、锡兰、澳大利亚、太平洋岛屿及东亚等地^[1,2]。本研究从鹅不食草中分离鉴定出 10 个化合物, 分别为 thymoquinol 2-O- β -glucopyranoside (I)、thymoquinol 5-O- β -glucopyranoside (II)、thymol 3-O- β -glucoside (III)、3-甲氧基槲皮素(IV)、kaempferol-3-O- α -L-rhamnopy-

ranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (V)、槲皮素(VI)、dihydrohelenalin (VII)、咖啡酸乙酯(VIII)、 β -谷甾醇(IX)、豆甾醇(X)。其中化合物 I~VIII 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Varian 公司 INOVA 500 MHz 超导核磁共振仪, HPLC-Si 柱 Econosphere Silica 10(250 mm $\times$ 22 mm), YMC-Pack ODS-A(250 mm $\times$ 20 mm), 制备 HPLC(日本丰光公司), Sephadex LH-20(美国 Amersham Pharmacia Biotech 公司), 薄层色谱和柱色谱硅胶等为青岛海洋化工厂产品。鹅不食草购于安国美威, 经天津大学高文远教授鉴定为鹅不食草 *C. minima* (L.) A. Br. et Aschers, 样品存放于天津大学药学院天然药物实验室。

2 提取与分离

干燥鹅不食草 10 kg, 用 95%、60%乙醇回流提

* 收稿日期: 2008-05-11

基金项目: 天津市应用基础研究计划项目(07JCZDJ05040)

* 通讯作者 高文远 Tel./Fax: (022) 87401895 E-mail: pharmgao@tju.edu.cn

取各2次,每次3 h,减压浓缩至无乙醇味,然后加适量水分散浸膏,依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇反复萃取,石油醚萃取物(150 g)经硅胶柱色谱,用石油醚-醋酸乙酯(4:1)进行洗脱,再经 Sephadex LH-20,氯仿-甲醇(1:1)洗脱, HPLC-Si 分离纯化得化合物 IX(15 mg)、X(20 mg);醋酸乙酯萃取物(120 g)经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(98:2~8:2)进行洗脱后经 Sephadex LH-20,氯仿-甲醇(1:1)洗脱和 HPLC-ODS 得到化合物 I(30 mg)、II(35 mg)、III(25 mg)、IV(22 mg)、VI(19 mg)、VII(17 mg)、VIII(18 mg);正丁醇萃取物经硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇-水(7:3:0.3)进行洗脱,再经 Sephadex LH-20(甲醇洗脱)和 HPLC-ODS 分离纯化得化合物 V(39 mg),其中化合物 I~VIII 为首次从该植物中分得。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.92 (1H, s, H-3), 6.62 (1H, s, H-6), 4.71 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1 Glc), 2.13 (3H, s, Me-7), 1.16 (6H, dd, $J = 2.5, 6.5$ Hz, Me-9, 10), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 137.0 (C-1), 148.0 (C-2), 119.1 (C-3), 122.0 (C-4), 150.6 (C-5), 111.9 (C-6), 14.9 (C-7), 25.9 (C-8), 22.4 (C-9Me), 22.6 (C-10Me), 103.2 (C-1'), 74.0 (C-2'), 77.2 (C-3'), 70.4 (C-4'), 78.3 (C-5'), 61.5 (C-6')。以上数据与文献报道^[3]一致,故化合物 I 鉴定为 thymquinol 2-O β -glucopyranoside。

化合物 II: 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.98 (1H, s, H-3), 6.52 (1H, s, H-6), 5.40 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-1 Glc), 2.40 (3H, s, Me-7), 1.32 (6H, d, $J = 6.8$ Hz, Me-9, 10), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 133.0 (C-1), 149.4 (C-2), 116.7 (C-3), 126.0 (C-4), 149.5 (C-5), 114.9 (C-6), 15.0 (C-7), 26.8 (C-8), 22.0 (C-9), 21.9 (C-10), 103.3 (C-1'), 74.0 (C-2'), 77.0 (C-3'), 70.4 (C-4'), 78.3 (C-5'), 61.5 (C-6')。以上数据与文献报道^[3]一致,故化合物 II 鉴定为 thymoquinol 5-O β -glucopyranoside。

化合物 III: 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.07 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-5), 6.96 (1H, d, $J = 0.5$ Hz, H-2), 6.78 (1H, dd, $J = 0.5, 7.5$ Hz), 4.87 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1 Glc), 2.23 (3H, s, Me-7), 1.18 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, Me-9, 10), 1.17 (3H, d, $J = 7$ Hz, Me-9, 10)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125

MHz, CD_3OD) δ : 133.0 (C-1), 149.4 (C-2), 116.7 (C-3), 126.0 (C-4), 149.5 (C-5), 114.9 (C-6), 15.0 (C-7), 26.8 (C-8), 22.0 (C-9), 21.9 (C-10), 103.3 (C-1'), 74.0 (C-2'), 77.2 (C-3'), 70.4 (C-4'), 78.3 (C-5'), 61.5 (C-6')。以上数据与文献报道^[4]一致,故化合物 II 鉴定为 thymol 3-O β -glucoside。

化合物 IV: 淡黄色粉末, mp 272~275 $^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 3.76 (3H, s, OCH_3), 6.16 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.43 (1H, dd, $J = 2.5, 8.5$ Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 60.3 (OCH_3), 94.3 (C-8), 99.2 (C-6), 104.7 (C-10), 116.1 (C-2'), 116.4 (C-5'), 121.3 (C-6'), 121.5 (C-1'), 138.3 (C-3), 145.9 (C-3'), 149.4 (C-4'), 156.2 (C-2), 157.0 (C-9), 162.0 (C-5), 165.1 (C-7), 178.5 (C-4, C=O)。以上数据与文献报道^[5]一致,故化合物 IV 鉴定为 3-甲氧基槲皮素。

化合物 V: 黄色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.97 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-6'''), 3.0~3.4 (5H, m, H-5''', 3'', 4'', 2'', 2'), 3.63 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-6''), 4.33 (1H, s, H-1'''), 5.3 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.86 (2H, m, H-3', 5'), 7.97 (2H, m, H-2', 6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 18.0 (C-6'''), 67.0 (C-6''), 68.9 (C-5'''), 70.6 (C-4''), 71.0 (C-2'''), 71.3 (C-3'''), 72.5 (C-4'''), 74.8 (C-2''), 76.4 (C-5''), 77.0 (C-3''), 94.4 (C-8), 99.4 (C-6), 101.4 (C-1'''), 102.1 (C-1''), 104.6 (C-10), 115.7 (C-3', 5'), 121.6 (C-1'), 131.6 (C-2', 6'), 133.9 (C-3), 157.2 (C-4'), 157.5 (C-2), 160.5 (C-9), 161.9 (C-5), 164.9 (C-7), 178.1 (C=O)。以上数据与文献报道^[6]一致,故化合物 V 鉴定为 kaempferol-3-O α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-O β -glucopyranoside。

化合物 VI: 黄色粉末, mp 312~314 $^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.68 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.55 (1H, dd, $J = 2.5, 8.5$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 12.49 (1H, brs, 5-OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 93.7 (C-8), 98.6 (C-6), 103.4 (C-10), 115.5 (C-2'), 115.9 (C-5'), 120.4 (C-6'), 122.3 (C-1'), 136.1 (C-3), 145.5 (C-3'), 147.2 (C-2), 148.1

(C-4), 156.5 (C-5), 161.1 (C-9), 164.6 (C-7), 176.3 (C-4)。以上数据与文献报道^[7]一致,故化合物 V 鉴定为槲皮素。

化合物 VII: 无色晶体 (CHCl₃), ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.90 (3H, *J* = 8.0 Hz, H-15), 1.22 (3H, *d*, *J* = 7.5 Hz, H-14), 1.35 (3H, *d*, *J* = 7.5 Hz, H-13), 1.75 (1H, *m*, H-9a), 2.18 (1H, *m*, H-10), 2.20 (1H, *m*, H-9b), 4.36 (1H, *s*, H-6), 4.78 (1H, *m*, H-8), 6.10 (1H, *dd*, *J* = 6.0, 14.0 Hz, H-3), 7.70 (1H, *dd*, *J* = 6.0, 15.0 Hz, H-2)。以上数据与文献报道^[6]一致,故化合物 VI 鉴定为 dihydrehelenalin。

化合物 VIII: 无色晶体 (CHCl₃), mp 144~149 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.29 (3H, *t*, *J* = 7.0 Hz, H-11), 4.20 (2H, *q*, *J* = 7.5, 14.5 Hz, H-10), 6.23 (1H, *d*, *J* = 15.5 Hz, H-8), 6.77 (1H, *d*, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.90 (1H, *dd*, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 7.03 (1H, *d*, *J* = 2.0 Hz, H-2), 7.50 (1H, *d*, *J* = 16.0 Hz, H-7)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 13.0 (C-11), 60.0 (C-10), 113.0 (C-2), 114.0 (C-8), 115.9 (C-5), 121.7 (C-1), 126.0 (C-6), 145.5 (C-3), 145.6 (C-7), 148.0 (C-4), 168.0 (C-9, C=O)。以上数据与文献报道^[8]一致,故化合物 VII 鉴定为咖啡酸乙酯。

化合物 IX: 无色晶体 (丙酮), mp 136~137 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。与 β -谷甾醇对照品对照薄层色谱, R_f 值一致,混合熔点不下降,鉴定化合物 IX 为 β -谷甾醇。

化合物 X: 无色片状晶体 (丙酮), mp 168~169 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.34 (1H, *brd*, *J* = 4.5 Hz, H-6), 5.16 (1H, *dd*, *J* = 8.5, 15.0 Hz, H-22), 5.03 (1H, *dd*, *J* = 8.5, 15.0 Hz, H-23), 3.52 (1H,

m, H-3a), 0.91 (3H, *d*, *J* = 6.4 Hz, H-21), 0.92 (3H, *t*, *J* = 7.5 Hz, H-29), 0.88 (3H, *d*, *J* = 6.5 Hz, H-26), 0.85 (3H, *d*, *J* = 7.0 Hz, H-27), 0.81 (3H, *s*, H-19), 0.69 (3H, *s*, H-18)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 31.8 (C-1), 32.1 (C-2), 72.0 (C-3), 40.0 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 32.1 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 36.7 (C-10), 21.3 (C-11), 39.9 (C-12), 42.5 (C-13), 56.2 (C-14), 24.6 (C-15), 29.1 (C-16), 57.0 (C-17), 12.3 (C-18), 19.6 (C-19), 40.7 (C-20), 21.3 (C-21), 138.5 (C-22), 129.5 (C-23), 51.3 (C-24), 32.1 (C-25), 19.2 (C-26), 21.3 (C-27), 25.6 (C-28), 12.3 (C-29)。以上数据与文献报道^[9]一致,故化合物 X 鉴定为豆甾醇。

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] Sanghi R, Srivastava P, Singh J. Hydroquinone - $O\beta$ -D-xylopyranoside from *Centipeda minima* [J]. *Indian Chem*, 2001, 40B: 857-859.
- [3] Kamel M S, Assaf M H, Hasanean H A, et al. Monoterpene glucosides from *Origanum syriacum* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 58: 1149-1152.
- [4] Passreiter C M, Wilson J, Andersen R, et al. Metabolism of thymol and trans-Anethole in larvae of *Spodoptera litura* and *Trichoplusia ni* (Lepidoptera: Noctuidae) [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52: 2549-2551.
- [5] 穆丽华, 张东明. 紫荆化学成分的研究 [J]. *中国中药杂志*, 2006, 31(21): 1795-1797.
- [6] Wang H B, Nair M G, Strasburg G M, et al. Antioxidant polyphenols from Tart Cherries (*Prunus cerasus*) [J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47: 840-844.
- [7] Poplawski J, Holub M, Samek Z, et al. Arnicolides-Sesquiterpenic lactones from the Leaves of *Arnica Montana* L. [J]. *Collect Czech Chem Commun*, 1971, 36: 2189-2199.
- [8] Etzenhouser B, Hansch C, Kapur S, et al. Mechanism of toxicity of esters of Caffeic and dihydrocaffeic acids [J]. *Bioor Med Chem*, 2001, 9(1): 199-209.
- [9] 闫利华, 徐丽珍, 邹忠梅, 等. 小木通茎的化学成分研究 (I) [J]. *中草药*, 2007, 38(3): 340-342.

《中草药》杂志参考文献撰写要求

从2008年第1期开始本刊所刊用文章文后的参考文献使用原语种撰写,按照国家标准《文后参考文献著录规则》(GB/T 7714-2005)书写。具体参考文献书写示范例见本刊2009年第40卷第1期上刊登的“《中草药》杂志2009年投稿须知”。