

鬼针草化学成分研究

曹园, 瞿慧, 姚毅, 刘志辉, 方祝元*

南京中医药大学附属医院 药学部, 江苏 南京 210036

摘要: 目的 研究鬼针草 *Bidens bipinnata* 的化学成分。方法 应用硅胶、Sephadex LH-20、制备液相等多种色谱技术进行分离纯化, 并通过多种波谱分析方法鉴定化合物。结果 从鬼针草 95%乙醇提取物中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为槲皮素-5-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(1)、奥卡宁-4'-*O*- β -D-(2'', 4'', 6''-三乙酰基)-吡喃葡萄糖苷(2)、奥卡宁-4'-*O*- β -D-(3'', 4''-二乙酰基-6''-反式-对-香豆酰基)-吡喃葡萄糖苷(3)、木犀草素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(4)、山柰酚-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(5)、山柰酚-3-*O*- β -D-芸香糖苷(6)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(7)、槲皮素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(8)、金丝桃苷(9)、芦丁(10)、柚皮素(11)、芹菜素(12)、槲皮素(13)、5, 7-二羟基色原酮-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(14)、咖啡酸(15)、没食子酸(16)、 β -谷甾醇(17)、胡萝卜苷(18)。结论 化合物 1 和 11 为首次从鬼针草属植物中分离得到, 化合物 3~7、14、15、18 为首次从鬼针草中分离得到。

关键词: 鬼针草; 槲皮素-5-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷; 奥卡宁-4'-*O*- β -D-(3'', 4''-二乙酰基-6''-反式-对-香豆酰基)-吡喃葡萄糖苷; 木犀草素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷; 柚皮素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2013)24-3435-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.24.002

Chemical constituents from *Bidens bipinnata*

CAO Yuan, QU Hui, YAO Yi, LIU Zhi-hui, FANG Zhu-yuan

Department of Pharmacy, Affiliated Hospital of Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210036, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the herbs of *Bidens bipinnata*. **Methods** The compounds were isolated and purified by various column chromatographies. Their structures were elucidated by means of physicochemical properties and spectral analyses (MS, $^1\text{H-NMR}$, and $^{13}\text{C-NMR}$). **Results** Eighteen compounds were isolated from 95% ethanol extract of *B. bipinnata* and identified as quercetin-5-*O*- β -D-glucopyranoside (1), okanin-4'-*O*- β -D-(2'', 4'', 6''-triacyl)-glucopyranoside (2), okanin-4'-*O*- β -D-(3'', 4''-diacyl-6''-*trans-p*-coumaroyl)-glucopyranoside (3), luteolin-7-*O*- β -D-glucopyranoside (4), kaempferol-7-*O*- β -D-glucopyranoside (5), kaempferol-3-*O*- β -D-rutinoside (6), quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside (7), quercetin-7-*O*- β -D-glucopyranoside (8), hyperoside (9), rutin (10), naringenin (11), apigenin (12), quercetin (13), 5, 7-dihydroxy chromone-7-*O*- β -D-glucoside (14), caffeic acid (15), gallic acid (16), β -sitosterol (17), and sitosterol-3-*O*-glucopyranoside (18). **Conclusion** Compounds 1 and 11 are obtained from the plants in *Bidens* L. for the first time, and compounds 3—7, 14, 15, and 18 are firstly obtained from this plant.

Key words: *Bidens bipinnata* L.; quercetin-5-*O*- β -D-glucopyranoside; okanin-4'-*O*- β -D-(3'', 4''-diacyl-6''-*trans-p*-coumaroyl)-glucopyranoside; luteolin-7-*O*- β -D-glucopyranoside; naringenin

鬼针草 *Bidens bipinnata* L. 为菊科(Compositae)鬼针草属 *Bidens* L. 植物, 具有清热解毒、活血散瘀消肿之功效, 主治疟疾、腹泻、痢疾、肝炎、急性肾炎、胃痛、噎膈、肠痛、咽喉肿痛、跌打损伤、蛇虫咬伤等^[1-2]。文献报道从鬼针草中分离得到的化

合物类型有黄酮类^[3-4]、聚炔类^[5]、有机酸及其酯^[6]等。鬼针草植物资源丰富, 民间及临床应用广泛。而《中国药典》仅 1977 年版收录过鬼针草, 因此亟需对其进行深入研究, 明确药效物质基础, 为生产、流通、临床应用过程中中药材的质量评价, 及新药

收稿日期: 2013-09-12

基金项目: 江苏省科技厅社会发展项目(BE2009696); 江苏省中医药局科技项目(LZ11002)

作者简介: 曹园, 博士, 副研究员, 主要从事中药活性成分及质量分析研究。E-mail: caoy2002@126.com

*通信作者 方祝元 E-mail: caoy2002@126.com

研发提供科学依据。为寻找鬼针草活性成分,本研究采用现代色谱分离技术和波谱鉴定方法,从鬼针草 95%乙醇提取物中分离得到 18 个化合物,分别鉴定为槲皮素-5-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(querctin-5-*O*- β -D-glucopyranoside, **1**)、奥卡宁-4'-*O*- β -D-(2'', 4'', 6''-三乙酰基)-吡喃葡萄糖苷[okanin-4'-*O*- β -D-(2'', 4'', 6''-triacetyl)-glucopyranoside, **2**]、奥卡宁-4'-*O*- β -D-(3'', 4''-二乙酰基-6''-反式-对-香豆酰基)-吡喃葡萄糖苷[okanin-4'-*O*- β -D-(3'', 4''-diacetyl-6''-*trans*-*p*-coumaroyl)-glucopyranoside, **3**]、木犀草素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(luteolin-7-*O*- β -D-glucopyranoside, **4**)、山柰酚-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(kaempferol-7-*O*- β -D-glucopyranoside, **5**)、山柰酚-3-*O*- β -D-芸香糖苷(kaempferol-3-*O*- β -D-rutinoside, **6**)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(querctin-3-*O*- β -D-glucopyranoside, **7**)、槲皮素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(querctin-7-*O*- β -D-glucopyranoside, **8**)、金丝桃苷(hyperoside, **9**)、芦丁(rutin, **10**)、柚皮素(naringenin, **11**)、芹菜素(apigenin, **12**)、槲皮素(querctin, **13**)、5, 7-二羟基色原酮-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(5, 7-dihydroxy chromone-7-*O*- β -D-glucoside, **14**)、咖啡酸(caffeic acid, **15**)、没食子酸(gallic acid, **16**)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, **17**)、胡萝卜苷(sitosterol-3-*O*-glucopyranoside, **18**)。化合物 **1** 和 **11** 为首次从鬼针草属植物中分离得到, 化合物 **3**~**7**、**14**、**15**、**18** 为首次从鬼针草中分离得到。

1 仪器与试剂

X—4 型双目镜显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); Agilent 1100 LC/MSD Trap 质谱仪(美国 Agilent 公司); Bruker AV—500 核磁共振仪(德国 Bruker 公司)。Sephadex LH-20 (50 μ m) (GE Healthcare Bio-Sciences AB 公司)。薄层及柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂)。质谱所用试剂为色谱纯, 其他试剂均为分析纯。

鬼针草药材 2011 年 10 月采自南京中山陵, 经中国药科大学王强教授鉴定为 *Bidens bipinnata* L., 凭证标本(201110510)存放于江苏省中医院药学部实验室。

2 提取与分离

干燥鬼针草全草 5 kg, 粉碎, 90%乙醇溶液加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩至无醇味, 加水稀释后依次用石油醚、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取。醋酸乙酯萃取部位(108 g)经

硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇梯度洗脱(95:5 $\rightarrow$ 50:50), TLC 检识, 合并得到 6 个流分 Fr. 1~6。Fr. 1 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱(100:0 $\rightarrow$ 95:5), 再经重结晶得 **17** (30 mg)。Fr. 2 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱(95:5 $\rightarrow$ 80:20), 再经反复 Sephadex LH-20 柱色谱, 以纯甲醇、甲醇-水为洗脱剂纯化, 得化合物 **11** (12 mg)、**12** (10 mg)、**13** (36 mg)、**18** (38 mg)。Fr. 3 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱(95:5 $\rightarrow$ 80:20), 再经反复 Sephadex LH-20 柱色谱, 以纯甲醇、甲醇-水为洗脱剂纯化, 得化合物 **4** (11 mg)、**5** (8 mg)、**9** (20 mg)、**6** (12 mg)。Fr. 4 经反复 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇、甲醇-水)和半制备液相分离纯化得化合物 **1** (5 mg)、**2** (22 mg)、**3** (10 mg)、**7** (8 mg)、**8** (6 mg)、**10** (36 mg)、**14** (9 mg)、**15** (12 mg)、**16** (21 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末, mp 244~246 $^{\circ}$ C; 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性; ESI-MS m/z : 487 $[M+Na]^+$, 465 $[M+H]^+$; 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.65 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.52 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.76 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-8), 6.64 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-6), 4.79 (1H, d, J = 7.5 Hz, glc-H-1''), 3.17~3.76 (6H, m, H-2'', 3'', 4'', 5'', 6''a, 6''b); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 143.2 (C-2), 137.1 (C-3), 171.6 (C-4), 158.2 (C-5), 103.1 (C-6), 162.2 (C-7), 97.1 (C-8), 157.0 (C-9), 106.2 (C-10), 122.0 (C-1'), 114.5 (C-2'), 145.0 (C-3'), 147.2 (C-4'), 115.6 (C-5'), 119.5 (C-6'), 103.6 (C-1''), 73.6 (C-2''), 75.5 (C-3''), 69.6 (C-4''), 77.5 (C-5''), 60.7 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为槲皮素-5-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **2**: 黄色粉末, mp 170~172 $^{\circ}$ C; 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性; ESI-MS m/z : 577 $[M+H]^+$; 分子式为 $C_{27}H_{28}O_{14}$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.19 (1H, s, 2'-OH), 9.71 (1H, s, 3-OH), 9.10 (1H, s, 4-OH), 8.59 (1H, s, 3'-OH), 7.78 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-6'), 7.72 (1H, d, J = 15.0 Hz, H- α), 7.70 (1H, d, J = 15.0 Hz, H- β), 7.29 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.22 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6), 6.83 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.74 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-5'), 5.36 (1H, d, J = 8.0 Hz, glc-H-1''), 5.21 (1H, t, J = 9.5 Hz, H-2''), 4.89 (1H, t, J = 9.5 Hz, H-4''), 4.20

(2H, m, H-6''a, 6''b), 4.03 (1H, m, H-5''), 3.69 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-3''), 2.03 (3H, s, C-2''-O-CO-CH₃), 2.02 (3H, s, C-6''-O-CO-CH₃), 2.00 (3H, s, C-4''-CO-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 126.1 (C-1), 115.7 (C-2), 145.6 (C-3), 149.0 (C-4), 115.9 (C-5), 122.5 (C-6), 192.7 (C=O), 117.5 (C- α), 145.4 (C- β), 116.0 (C-1'), 152.6 (C-2'), 134.5 (C-3'), 149.8 (C-4'), 106.1 (C-5'), 121.3 (C-6'), 99.5 (C-1''), 73.9 (C-2''), 70.8 (C-3''), 70.8 (C-4''), 68.3 (C-5''), 61.7 (C-6''), 169.9 (C-6''-OCO-CH₃), 169.6 (C-2''-OCO-CH₃), 169.3 (C-4''-OCO-CH₃), 20.6 (-CO-CH₃), 20.5 (-CO-CH₃), 20.3 (-CO-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[8-9], 故确定化合物 **2** 为奥卡宁-4'-O- β -D-(2'', 4'', 6''-三乙酰基)-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **3**: 黄色粉末, mp 106~109 °C; 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性; ESI-MS m/z 681 [M+H]⁺; 分子式为 C₃₄H₃₂O₁₁。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.78 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6'), 7.70 (1H, d, $J = 15.0$ Hz, H- α), 7.65 (1H, d, $J = 15.0$ Hz, H- β), 7.56 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2''', 6'''), 7.54 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'''), 7.28 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.21 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.77 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5'), 6.75 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3''', 5'''), 6.40 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'''), 5.40 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.71 (1H, t, $J = 9.3$ Hz, H-2''), 5.23 (1H, t, $J = 9.3$ Hz, H-3''), 4.94 (H, t, $J = 9.3$ Hz, H-4''), 4.16~4.28 (3H, m, H-5'', 6''a, 6''b), 2.05 (3H, s, -CO-CH₃), 2.02 (3H, s, -CO-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 126.1 (C-1), 115.9 (C-2), 145.5 (C-3), 149.2 (C-4), 115.9 (C-5), 122.4 (C-6), 117.4 (C- α), 145.6 (C- β), 192.0 (C=O), 115.8 (C-1'), 152.6 (C-2'), 134.5 (C-3'), 149.9 (C-4'), 106.2 (C-5'), 121.4 (C-6'), 99.5 (C-1''), 70.9 (C-2''), 74.1 (C-3''), 68.7 (C-4''), 70.8 (C-5''), 61.8 (C-6''), 124.9 (C-1'''), 130.4 (C-2''', 6'''), 160.0 (C-4'''), 115.8 (C-3''', 5'''), 121.4 (C-6'''), 145.3 (C-7'''), 113.5 (C-8'''), 166.2 (C-9'''), 169.7 (-CO-CH₃), 169.4 (-CO-CH₃), 20.6 (-CO-CH₃), 20.4 (-CO-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为奥卡宁-4'-O- β -D-(3'', 4''-二乙酰基-6''-反式-对-香豆酰基)-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末, mp 260~262 °C; 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性; ESI-MS m/z 471 [M+Na]⁺, 449 [M+H]⁺; 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁。

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 7.44 (1H, dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, H-6'), 7.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.74 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.07 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, glc-H-1''), 3.72~3.18 (6H, m, H-2'', 3'', 4'', 5'', 6''a, 6''b); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.5 (C-2), 103.3 (C-3), 181.4 (C-4), 161.2 (C-5), 99.6 (C-6), 162.7 (C-7), 94.8 (C-8), 156.6 (C-9), 105.3 (C-10), 121.6 (C-1'), 113.6 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.6 (C-4'), 116.0 (C-5'), 118.8 (C-6'), 100.3 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.5 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.1 (C-5''), 61.0 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[11-12], 故鉴定化合物 **4** 为木犀草素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 黄色针晶 (甲醇), mp 269~271 °C; 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性; ESI-MS m/z : 447 [M-H]⁻, 471 [M+Na]⁺; 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.50 (1H, brs, 5-OH), 9.56 (1H, brs, 4'-OH), 8.08 (2H, dd, $J = 7.0, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, dd, $J = 7.0, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.07 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, glc-H-1''), 3.72 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-2''), 3.19~3.51 (5H, m, H-3'', 4'', 5'', 6''a, 6''b); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.6 (C-2), 136.0 (C-3), 176.1 (C-4), 160.4 (C-5), 99.9 (C-6), 162.7 (C-7), 94.5 (C-8), 155.8 (C-9), 104.7 (C-10), 129.6 (C-1'), 121.5 (C-2', 6'), 115.5 (C-3', 5'), 159.4 (C-4'), 104.7 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.6 (C-4''), 77.2 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为山柰酚-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 黄色针晶 (甲醇), mp 171~173 °C; 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性; ESI-MS m/z : 595 [M+H]⁺, 593 [M-H]⁻; 分子式为 C₂₇H₃₀O₁₅。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.57 (1H, brs, 5-OH), 10.81 (1H, brs, 7-OH), 10.09 (1H, brs, 4'-OH), 7.98 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.32 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, glc-H-1''), 4.50 (1H, brs, rha-H-1'''), 3.05~3.70 (10 H, m, H-2''~5'', 6''a, 6''b, 2'''~5'''), 0.98 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.6 (C-2), 133.4 (C-3), 177.5 (C-4),

161.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.2 (C-7), 93.8 (C-8), 156.9 (C-9), 104.1 (C-10), 121.0 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 160.0 (C-4'); glc: 101.5 (C-1''), 74.3 (C-2''), 76.5 (C-3''), 70.1 (C-4''), 75.9 (C-5''), 66.9 (C-6''); rha: 100.9 (C-1'''), 70.5 (C-2'''), 70.7 (C-3'''), 72.0 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 17.8 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚-3-*O*- β -D-芸香糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末, mp 240~242 °C; 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性; ESI-MS m/z : 465 $[M+H]^+$; 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.63 (1H, brs, 5-OH), 7.60 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.58 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.58 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, glc-H-1''), 3.10~3.60 (6H, m, H-2''~5'', 6''a, 6''b); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.3 (C-2), 113.3 (C-3), 177.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.6 (C-6), 164.1 (C-7), 93.4 (C-8), 156.1 (C-9), 103.9 (C-10), 121.1 (C-1'), 115.1 (C-2'), 114.7 (C-3'), 148.4 (C-4'), 116.1 (C-5'), 121.5 (C-6'), 103.9 (C-1''), 74.0 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.5 (C-5''), 60.9 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 黄色颗粒状粉末 (甲醇), mp 221~223 °C; 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性; ESI-MS m/z : 465 $[M+H]^+$; 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.50 (1H, brs, 5-OH), 7.72 (1H, d, $J = 2$ Hz, H-2'), 7.56 (1H, dd, $J = 8.5$ Hz, 2.5 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.76 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.07 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, glc-H-1''), 3.72~3.19 (6H, m, H-2''~5'', 6''a, 6''b); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.9 (C-2), 135.5 (C-3), 175.8 (C-4), 160.1 (C-5), 98.6 (C-6), 162.0 (C-7), 93.6 (C-8), 155.2 (C-9), 103.9 (C-10), 121.3 (C-1'), 115.1 (C-2'), 144.7 (C-3'), 147.7 (C-4'), 115.0 (C-5'), 120.1 (C-6'), 99.8 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.1 (C-3''), 69.5 (C-4''), 77.2 (C-5''), 60.5 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为槲皮素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 232~233 °C; 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性; ESI-MS m/z : 465 $[M+H]^+$; 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。 1H -

NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.63 (1H, brs, 5-OH), 7.66 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, $J = 8.5$ Hz, 2.0 Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.45 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, gal-H-1''), 3.20~3.70 (6H, m, H-2''~5'', 6''a, 6''b); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.3 (C-2), 113.5 (C-3), 177.5 (C-4), 161.2 (C-5), 98.6 (C-6), 164.0 (C-7), 93.4 (C-8), 156.2 (C-9), 103.9 (C-10), 121.3 (C-1'), 115.1 (C-2'), 114.7 (C-3'), 148.4 (C-4'), 116.1 (C-5'), 121.8 (C-6'), 101.9 (C-1''), 71.3 (C-2''), 73.5 (C-3''), 68.0 (C-4''), 75.8 (C-5''), 60.5 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为金丝桃苷。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇), mp 314~316 °C; 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性; ESI-MS m/z 633 $[M+Na]^+$; 分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$ 。与芦丁对照品共薄层, 在 3 种不同的展开系统中展开, R_f 值及显色行为一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **10** 为芦丁。

化合物 **11**: 无色针状结晶 (甲醇), mp 247~250 °C; 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阴性; ESI-MS m/z 295 $[M+Na]^+$; 分子式为 $C_{15}H_{12}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.53 (1H, brs, 5-OH), 7.31 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.89 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.87 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.33 (1H, dd, $J = 12.9, 2.8$ Hz, H-2), 3.11 (1H, dd, $J = 17.1, 12.9$ Hz, H-3a), 2.68 (1H, dd, $J = 17.1, 2.9$ Hz, H-3a); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 80.8 (C-2), 44.3 (C-3), 198.1 (C-4), 165.8 (C-5), 97.3 (C-6), 168.8 (C-7), 96.4 (C-8), 165.2 (C-9), 103.6 (C-10), 129.3 (C-1'), 129.3 (C-2', 6'), 116.6 (C-3', 5'), 159.3 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为柚皮素。

化合物 **12**: 黄色粉末 (甲醇), mp >300 °C; 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阴性; ESI-MS m/z : 293 $[M+Na]^+$, 271 $[M+H]^+$; 分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.94 (1H, brs, 5-OH), 7.90 (2H, d, $J = 8.9, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.9, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.16 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。以上数据与文献报道一致^[17-18], 故鉴定化合物 **12** 为芹菜素。

化合物 **13**: 黄色粉末 (甲醇), mp 250~252 °C; 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阴性; ESI-MS

m/z : 303 $[M+H]^+$; 分子式为 $C_{15}H_{10}O_7$ 。与槲皮素对照品共薄层, 在3种不同的展开系统中展开, R_f 值及显色行为一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **13** 为槲皮素。

化合物 **14**: 无色针晶(甲醇), mp 176~178 °C; ESI-MS m/z : 363 $[M+Na]^+$, 339 $[M-H]^-$; 分子式为 $C_{15}H_{16}O_9$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.02 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-2), 6.70 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 6.46 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 6.26 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-3), 5.03 (1H, d, $J=7.5$ Hz, glc-H-1"), 3.20~3.70 (6H, m, H-2"~5", 6"a, 6"b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 158.4 (C-2), 111.7 (C-3), 183.5 (C-4), 163.2 (C-5), 101.2 (C-6), 164.8 (C-7), 96.2 (C-8), 159.5 (C-9), 108.2 (C-10), 105.5 (C-1'), 75.6 (C-2"), 78.4 (C-3"), 71.0 (C-4"), 77.8 (C-5"), 62.6 (C-6")。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **14** 为 5, 7-二羟基色原酮-7- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **15**: 淡黄色针晶(甲醇), mp 195~197 °C; ESI-MS m/z : 179 $[M-H]^-$, 359 $[2M-H]^-$, 135 $[M-H-COO]^-$; 分子式为 $C_9H_8O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 12.07 (1H, brs, COOH), 9.48 (1H, brs, 4-OH), 9.08 (1H, brs, 3-OH), 7.41 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7), 7.02 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2), 6.96 (1H, dd, $J=8.2, 2.1$ Hz, H-6), 6.75 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 6.16 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 127.6 (C-1), 114.6 (C-2), 146.6 (C-3), 149.5 (C-4), 116.5 (C-5), 122.9 (C-6), 147.2 (C-7), 115.1 (C-8), 169.0 (COOH)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **15** 为咖啡酸。

化合物 **16**: 无色针晶(甲醇), mp 234~236 °C; $FeCl_3$ 反应阳性; ESI-MS m/z : 193 $[M+Na]^+$; 分子式为 $C_7H_6O_5$ 。与没食子酸对照品共薄层, 在3种不同的展开系统中展开, R_f 值及显色行为一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **16** 为没食子酸。

化合物 **17**: 白色针晶(石油醚-丙酮), mp 138~139 °C; 10%硫酸-乙醇显色, 105 °C加热后显红色; Libermann-Burchard 反应由紫红色迅速变为墨绿色, 表明为甾体类化合物。与 β -谷甾醇对照品共薄层, 在3种不同的展开系统中展开, R_f 值及显色行为一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **17** 为 β -谷甾醇。

化合物 **18**: 白色粉末(氯仿-甲醇), mp 145~146 °C; 10%硫酸乙醇溶液显红色, Libermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性。与胡萝卜苷

对照品共薄层, 在3种不同的展开系统中展开, R_f 值及显色行为一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **18** 为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 王玲, 崔东安, 周绪正, 等. 鬼针草的化学成分与药理作用 [J]. 现代药物与临床, 2009, 24(3): 147-150.
- [3] 赵爱华, 赵勤实, 彭丽艳, 等. 鬼针草中一个新的查尔酮甙 [J]. 云南植物研究, 2004, 26(1): 121-126.
- [4] Wang J, Yang H, Lin Z W, et al. Flavonoids from *Bidens pilosa* var. *radita* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(7): 1275-1278.
- [5] 王硕丰, 杨本明, 李立标, 等. 三叶鬼针草活性成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(1): 20-21.
- [6] 王珏, 王乃利, 姚新生, 等. 小花鬼针草中酚酸类成分及其抑制组胺释放活性 [J]. 中国药物化学杂志, 2006, 16(3): 168-171.
- [7] Tamura Y, Nakajima K I, Nagayasu K I, et al. Flavonoid 5-glucosides from the cocoon shell of the silkworm, *Bombyx mori* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59: 275-278.
- [8] Hoffmann B, Hoelzl J. New chalcones from *Bidens pilosa* [J]. *Planta Med*, 1988, 54(1): 52-54.
- [9] 杨小唯, 黄敏珠, 赵卫权, 等. 中药鬼针草化学成分的研究 [J]. 解放军药学报, 2009, 25(4): 283-286.
- [10] Hoffmann B, Hoelzl J. Further acylated chalcones from *Bidens pilosa* [J]. *Planta Med*, 1988, 54(5): 450-451.
- [11] 羊晓东, 赵静峰, 郭洁, 等. 云南兔耳草中的黄酮类化合物 [J]. 中草药, 2004, 35(3): 257-259.
- [12] 林峰, 王金辉. 锦灯笼中酸浆苦素类化学成分的研究 [J]. 现代药物与临床, 2011, 26(6): 469-472.
- [13] 唐于平, 王颖, 楼凤昌, 等. 银杏叶中的黄酮醇苷类成分 [J]. 药学报, 2000, 35(5): 363-366.
- [14] 蒋海强, 王建平, 刘玉红, 等. 鬼针草化学成分的分离和鉴定 [J]. 食品与药品, 2008, 10(9): 15-17.
- [15] 龚婧如, 王书芳. 刺五加的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(12): 2337-2341.
- [16] 吴丹, 陈光英, 韩长日, 等. 疏刺茄化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2012, 43(6): 1068-1070.
- [17] Tian X, Zhou S X, Wei H L, et al. Flavonoids from the herb of *Bidens pilosa* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2011, 20: 518-522.
- [18] 邵泽艳, 赵娜夏, 夏广萍, 等. 芫花醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(3): 278-281.
- [19] 王珏, 王乃利, 姚新生, 等. 小花鬼针草中的苯丙苷类成分及抑制组胺释放活性 [J]. 中草药, 2007, 38(5): 647-649.