

白酒草化学成分研究

乔琳¹, 苏艳芳^{1,2*}, 郭成云¹, 解笑瑜¹, 阙梦¹, 陈磊³

1. 天津大学药物科学与技术学院 天津市现代药物传递及功能高效化重点实验室, 天津 300072

2. 天津中医药大学 天津市中药化学与分析重点实验室, 天津 300193

3. 天津天士力现代中药资源有限公司, 天津 300410

摘要: 目的 研究白酒草 *Conyza japonica* 的化学成分。方法 运用正、反相硅胶柱色谱、D-101 大孔吸附树脂柱色谱、凝胶柱色谱和 RP-HPLC 等方法分离纯化, 并通过理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从白酒草中分离得到 12 个化合物: 白酒草皂苷 U (1)、白酒草皂苷 T (2)、白酒草皂苷 O (3)、白酒草皂苷 M (4)、山柰酚-3-O-葡萄糖苷 (5)、木犀草素 (6)、槲皮素-3-O-(6"-咖啡酰基)- β -D-半乳糖苷 (7)、槲皮素-3-O-(6"-咖啡酰基)- β -D-葡萄糖苷 (8)、槲皮素-3-O-半乳糖苷 (9)、槲皮素-3-O-葡萄糖苷 (10)、槲皮素 (11)、 β -谷甾醇 (12)。结论 化合物 1~12 均为首次从白酒草中分离得到, 其中化合物 1、2 为新的三萜皂苷, 分别命名为白酒草皂苷 U (1) 和白酒草皂苷 T (2)。

关键词: 白酒草; 白酒草属; 三萜皂苷; 白酒草皂苷 U; 白酒草皂苷 T; 白酒草皂苷 O; 白酒草皂苷 M; 槲皮素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)09-1211-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.09.003

Chemical constituents of *Conyza japonica*

QIAO Lin¹, SU Yan-fang^{1,2}, GUO Cheng-yun¹, XIE Xiao-yu¹, QUE Meng¹, CHEN Lei³

1. Tianjin Key Laboratory for Modern Drug Delivery & High-Efficiency, School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. Tianjin Key Laboratory of TCM Chemistry and Analysis, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

3. Tianjin Tasly Modern TCM Resources Co., Ltd., Tianjin 300410, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Conyza japonica*. **Methods** Compounds were isolated and purified by normal and reverse phase silica gel, D-101 macroporous resin, Sephadex LH-20 column chromatography, and RP-HPLC. Their structures were established by the NMR spectral analysis and co-TLC with authentic samples. **Results** Twelve compounds were identified as conyzasaponin U (1), conyzasaponin T (2), conyzasaponin O (3), conyzasaponin M (4), kaemferol-3-O-glucoside (5), luteolin (6), quercetin-3-O-(6"-caffeoyl)- β -D-galactopyranoside (7), quercetin-3-O-(6"-caffeoyl)- β -D-glucopyranoside (8), quercetin-3-O-galactoside (9), quercetin-3-O-glucoside (10), quercetin (11), and β -sitosterol (12). **Conclusion** All compounds are isolated from *C. japonica* for the first time. Compounds 1 and 2 are new triterpenoid saponins, named conyzasaponins U (1) and T (2).

Key words: *Conyza japonica* (Thunb.) Less.; *Conyza* Less.; triterpenoid saponins; conyzasaponin U; conyzasaponin T; conyzasaponin O; conyzasaponin M; quercetin

白酒草 *Conyza japonica* (Thunb.) Less. 为菊科白酒草属植物, 产于我国浙江、福建、台湾、江西、湖南、广东、广西、云南、贵州及西藏等省区。常生于山谷田边、山坡草地或林缘, 海拔 700~2 500 m。根或全草药用, 治疗小儿肺炎、胸膜炎、喉炎、角膜炎等症^[1]。本课题组曾从白酒草及同属植物金

龙胆草 *Conyza blinii* Levl.、苏门白酒草 *Conyza sumatrensis* (Retz.) Walker 和小蓬草 *Conyza canadensis* (L.) Cronq. 中分离得到多个化合物, 并对白酒草属植物化学成分进行综述。迄今从该属植物中获得的天然产物有三萜皂苷类、黄酮类、鞣脂类、二萜类、倍半萜类、苯丙素类化合物等^[2-16]。

收稿日期: 2014-02-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30200024); 新世纪优秀人才支持计划资助项目 (NCET-09-0589); 天津市科技支撑计划国际科技合作项目 (11ZCGHHZ00800)

作者简介: 乔琳 (1989—), 女, 天津大学硕士研究生, 从事天然产物化学研究。E-mail: qiaolin.jolly@163.com

*通信作者 苏艳芳 Tel: (022)27402885 E-mail: suyfpd@sina.com

为了明确白酒草生物活性成分,同时为植物分类学提供化学依据,本实验进一步对其进行系统的化学成分研究,从白酒草全草中分离得到12个化合物,分别鉴定为白酒草皂苷U (conyzasaponin U, **1**)、白酒草皂苷T (conyzasaponin T, **2**)、白酒草皂苷O (conyzasaponin O, **3**)、白酒草皂苷M (conyzasaponin M, **4**)、山柰酚-3-*O*-葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*-glucoside, **5**)、木犀草素 (luteolin, **6**)、槲皮素-3-*O*-(6"-咖啡酰基)- β -*D*-半乳糖苷 [quercetin-3-*O*-(6"-caffeoyl)- β -*D*-galactopyranoside, **7**]、槲皮素-3-*O*-(6"-咖啡酰基)- β -*D*-葡萄糖苷 [quercetin-3-*O*-(6"-caffeoyl)- β -*D*-glucopyranoside, **8**]、槲皮素-3-*O*-半乳糖苷 (quercetin-3-*O*-galactoside, **9**)、槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*-glucoside, **10**)、槲皮素 (quercetin, **11**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **12**)。以上化合物均为首次从白酒草中获得,其中化合物**1**、**2**为2个新的三萜皂苷,分别命名为白酒草皂苷U (**1**)和白酒草皂苷T (**2**)。

1 仪器与材料

INOVA 500 FT 核磁共振仪; XT4A 型显微熔点测定仪 (北京市科仪电光仪器厂); Sephadex LH-20 为 Amersham Pharmacia 生物技术公司生产; ODS (Chromatorex, 20~45 μ m) 为 Fuji Silysia 化学有限公司生产; 柱色谱用硅胶及薄层色谱用 GF₂₅₄ 硅胶均为青岛海洋化工厂生产; D-101 大孔吸附树脂为天津海光化工有限公司产品。所用试剂均为分析纯。

实验材料于2004年8~9月采自云南昆明,经中国科学院北京植物研究所陈艺林研究员鉴定为白酒草 *Conyza japonica* (Thunb.) Less., 标本 (S200409001) 存放于天津大学药学院。

2 方法

2.1 提取与分离

白酒草干燥全草2.5 kg, 粉碎, 依次用95%、60%乙醇回流提取2次, 每次2 h, 合并提取液, 滤过, 回收乙醇所得浸膏用适量水分散, 依次用石油醚 (3 L $\times$ 4)、醋酸乙酯 (3 L $\times$ 4) 和正丁醇 (3 L $\times$ 4) 萃取, 萃取液回收溶剂, 分别得到各萃取物38、55、127 g。正丁醇萃取物用水溶解后, 经D-101大孔吸附树脂柱色谱, 依次用水及30%、50%、95%乙醇洗脱, 50%乙醇洗脱部分 (45 g) 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇-水 (7:3:0.3 $\rightarrow$ 6.5:3.5:0.35 $\rightarrow$ 6:4:0.4 $\rightarrow$ 5.5:4.5:0.45 $\rightarrow$ 5:5:0.5 $\rightarrow$ 4:6:0.6) 梯度洗脱。得到的流分32~42 (5 g) 经RP-HPLC得到

化合物**4** (150 mg)。流分43~55 (13 g) 经过ODS柱色谱, 30%、50%、70%、100%甲醇梯度洗脱得到20个流分, 流分11~15经过一次ODS柱色谱, 甲醇-水洗脱, 得到的流分6~9经Pre-HPLC得到化合物**1** (100 mg), 流分12~16经ODS柱色谱, 甲醇-水洗脱, 得到化合物**2** (10 mg) 和**3** (50 mg)。醋酸乙酯部分 (55 g) 用硅胶柱色谱分离, 用氯仿-甲醇 (99:1 $\rightarrow$ 97:3 $\rightarrow$ 95:5 $\rightarrow$ 9:1 $\rightarrow$ 85:15 $\rightarrow$ 8:2 $\rightarrow$ 7:3 $\rightarrow$ 6:4 $\rightarrow$ 5:5) 梯度洗脱, 共收集70个流分。流分11~14经硅胶柱色谱 (氯仿-丙酮) 分离所得流分10和11合并经重结晶得到化合物**12** (12 mg)。流分33~43经硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇)、Sephadex LH-20 纯化得到化合物**6** (18 mg)、**11** (50 mg)。流分19和20经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 纯化得到化合物**5** (15 mg), 流分21~28经硅胶柱色谱、ODS柱色谱纯化得到化合物**7**和**8**的混合物 (13 mg) 以及**9**和**10**的混合物 (18 mg)。

2.2 化合物**1**和**2**的薄层酸水解

取少量化合物**1**和**2**, 以甲醇溶解, 点于高效薄层板上, 置于加有浓盐酸的烧杯中 (底部放一支持物使薄层板不直接与盐酸接触), 烧杯密封, 于80 $^{\circ}$ C水浴加热15 min, 挥干浓盐酸, 葡萄糖、阿拉伯糖、木糖、鼠李糖和蔗糖对照品点样, 用醋酸乙酯-甲醇-水-冰醋酸 (13:2:1:1) 为展开剂, 以苯胺-邻苯二甲酸为显色剂。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色晶体 (甲醇), mp 234~235 $^{\circ}$ C, $[\alpha]_D^{20}$ -25.7 $^{\circ}$ (c 1.08, MeOH), HR-ESI-MS m/z : 1495.6563 (计算值1495.6545, $[M+Na]^+$), 结合 13 C-NMR和DEPT谱确定其分子式为C₆₇H₁₀₈O₃₅。

1 H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) 和 13 C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) 显示6个角甲基单峰信号 δ_H 0.96 (3H, s), 1.11 (6H, s), 1.32 (3H, s), 1.54 (3H, s), 1.73 (3H, s) 和 δ_C 15.0, 17.4, 17.7, 24.8, 27.2, 33.2 及双键信号 δ_H 5.60 (brs) 和 δ_C 123.0, 144.4, 提示化合物**1**可能为具有齐墩果烷-12-烯基本骨架的三萜皂苷, 综合分析 1 H-NMR谱、 13 C-NMR谱、DEPT谱、COSY谱、HMBC谱、HMQC谱、NOESY谱, 并与文献报道^[11]对照, 确定苷元为远志酸 (polygalacic acid, 2 β , 3 β , 16 α , 23-tetrahydroxy-olean-12-en-28-oic acid)。C-3 (δ 82.9) 和 C-28 (δ 176.3) 提示化合物**1**在3、28位成双糖链苷。在NMR谱中显示了7个糖的端基质子信号 δ_H 5.04 (1H, d, J = 8.0 Hz), 5.09 (1H, d,

$J = 7.5$ Hz), 5.12 (1H, d, $J = 7.5$ Hz), 5.17 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 5.67 (1H, brs), 6.38 (1H, brs), 6.48 (1H, brs) 及端基碳信号 δ_C 109.4, 106.5, 106.3, 105.4, 105.2, 101.1, 93.4。信号 δ_H 1.73 (3H, d, $J = 6.0$ Hz), δ_C 18.5 提示有 1 个 6-去氧糖存在。薄层酸水解结果表明化合物 **1** 中含有鼠李糖、木糖、阿拉伯糖、葡萄糖、芹糖 5 种糖。综合分析 $^1\text{H-NMR}$ 谱、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱、DEPT 谱、COSY 谱、HMBC 谱、HMQC 谱、NOESY 谱, 对化合物 **1** 中所有碳氢信号进行归属, 将糖的核磁数据与 1 已知化合物白酒草皂苷 **M**^[11] 中糖的核磁数据比较, 确定化合物 **1** 中含有 1 个 β -D-吡喃葡萄糖基、2 个 α -L-吡喃阿拉伯糖基、2 个 β -D-吡喃木糖基、1 个 α -L-吡喃鼠李糖基和 1 个 β -D-呋喃芹

糖基 (图 1)。苷元 C-3 位糖链连接顺序根据 HMBC 谱 (图 2) 以下相关得以确定: Xyl' 的 H-1 (δ 5.17) 和 Glc 的 C-3 (δ_C 87.7), Glc 的 H-1 (δ_H 5.12) 和苷元 C-3 (δ_C 83.0) 的 HMBC 相关; 苷元 C-28 位糖链连接顺序根据 HMBC 谱 (图 2) 以下相关得以确定: Ara' 的 H-1 (δ 5.09) 和 Api (f) 的 C-2 (δ 84.5), Api (f) 的 H-1 (δ 6.38) 和 Xyl 的 C-3 (δ 83.2), Xyl 的 H-1 (δ 5.04) 和 Rha 的 C-4 (δ 83.6), Rha 的 H-1 (δ 5.67) 和 Ara 的 C-2 (δ 75.5), Ara 的 H-1 (δ 6.48) 和苷元 C-28 (δ 175.9) 有远程相关, 并由 NOESY 谱中以下相关关系 (图 2) 进一步确证: Xyl' 的 H-1 (δ 5.17) 和 Glc 的 H-3 (δ 4.05), Glc 的 H-1 (δ 5.12) 和苷元 H-3 (δ 4.30), Ara' 的 H-1 (δ 5.09) 和 Api (f) 的 H-2 (δ 4.99),

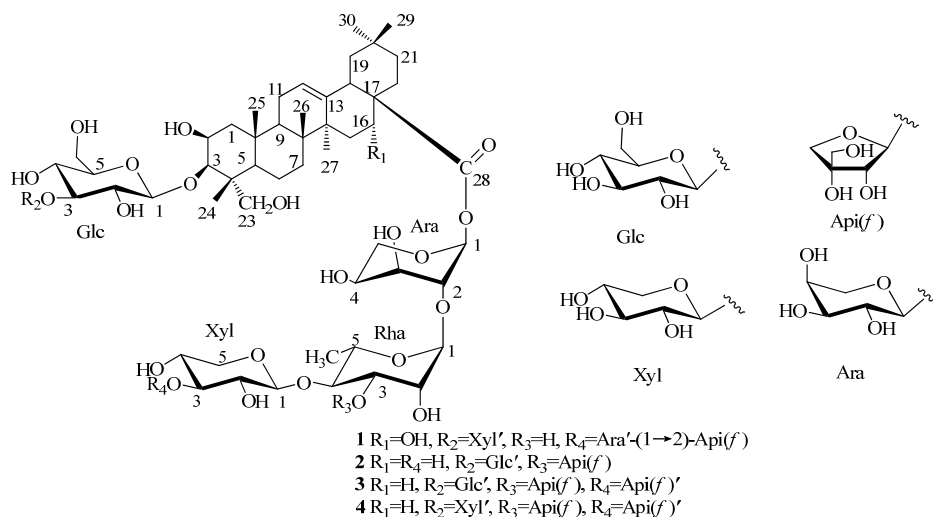


图 1 化合物 1~4 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—4

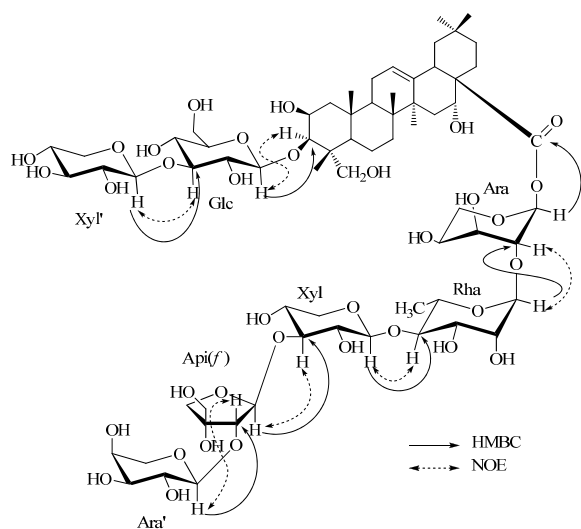


图 2 化合物 1 主要的 HMBC 和 NOE 相关

Fig. 2 Key HMBC and NOE correlations of compound 1

Api (f) 的 H-1 (δ 6.38) 和 Xyl 的 H-3 (δ 4.08), Xyl 的 H-1 (δ 5.04) 和 Rha 的 H-4 (δ 4.30), Rha 的 H-1 (δ 5.67) 和 Ara 的 H-2 (δ 4.49) 相关。

故确定化合物 **1** 的结构为: 3-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-glucopyranosyl polygalacic acid 28-O- α -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranosyl ester, 为新化合物, 命名为白酒草皂苷 **U**。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 苷元: δ 3.53 (1H, overlapped, H-18), 3.67, 4.30 (2H, overlapped, H-23), 4.30 (1H, overlapped, H-3), 4.77 (1H, overlapped, H-2), 5.42 (1H, brs, H-12), 5.21 (1H, brs, H-16), 0.96, 1.73, 1.32, 1.54 (各 3H, s, 29, 27, 24, 25- CH_3), 1.11 (6H, s, 30, 26- CH_3); 糖部分信号归属见表 1; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 数据见表 2。

表1 化合物1和4糖基的¹H-NMR数据Table 1 ¹H-NMR spectroscopic data for sugar moieties of compounds 1 and 4

碳位	1	4	碳位	1	4
C ₃ -Glc			Xyl'		
1	5.12 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz)	5.13 (d, <i>J</i> = 7.2 Hz)	1	5.17 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz)	5.18 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz)
2	4.00 ^b	4.02 ^b	2	3.97 ^b	4.01 ^b
3	4.05 ^b	4.06 ^b	3	4.11 ^b	4.13 ^b
4	4.08 ^b	4.11 ^b	4	4.12 ^b	4.17 ^b
5	3.82 ^b	3.83 ^b	5	4.27 ^b , 3.68 ^b	4.31 ^b , 3.69 ^b
6	4.37 ^b , 4.23 ^b	4.39 ^b , 4.26 ^b	Api(f)		
C ₂₈ -Ara			1		5.90 (d, <i>J</i> = 4.4 Hz)
1	6.48 (brs)	6.54 (brs)	2		4.79 ^b
2	4.49 ^b	4.48 ^b	3		
3	4.51 ^b	4.58 ^b	4		4.18 ^b
4	4.38 ^b	4.42 ^b			4.56 ^b
5	4.51 ^b , 3.92 ^b	4.56 ^b , 3.95 ^b	5		4.06 ^b
Rha			Api (f)		
1	5.67 (brs)	5.58 (brs)	1	6.38 (brs)	6.19 (brs)
2	4.51 ^b	4.71 ^b	2	4.99 ^b	4.77 ^b
3	4.52 ^b	4.38 ^b	3		
4	4.30 ^b	4.48 ^b	4	4.15 ^b	4.29 ^b
5	4.34 ^b	4.32 ^b	5	4.59 ^b , 4.18 ^b	4.73 ^b , 4.17 ^b
6	1.69 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz)	1.73 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz)	Ara'		
Xyl			1	5.09 (d, <i>J</i> = 7.5 Hz)	
1	5.04 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz)	5.27 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz)	2	4.40 ^b	
2	4.00 ^b	3.96 ^b	3	4.00 ^b	
3	4.08 ^b	4.10 ^b	4	4.18 ^b	
4	3.97 ^b	4.02 ^b	5	4.20 ^b , 3.64 ^b	
5	4.11 ^b , 3.34 ^b	4.13 ^b , 3.35 ^b			

^b-因信号重叠未标明多重性和耦合常数, 下同^b-multiplicity and coupling constants are uncharted due to overlapping of signals, same as below

化合物 **2**: 白色晶体 (甲醇), mp 239~241 °C, [α]_D²⁰ -26.4° (*c* 0.26, MeOH), ESI-MS *m/z*: 1 377.638 8 (计算值 1 377.630 3, [M+Na]⁺), 结合 ¹³C-NMR 和 DEPT 谱确定其分子式为 C₆₃H₁₀₂O₃₁。

¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) 和 ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) 显示 6 个角甲基单峰信号 δ_{H} 0.87, 0.98, 1.11, 1.20, 1.28, 1.51 和 δ_{C} 15.0, 17.2, 17.5, 23.7, 26.1, 33.1 及双键信号 δ_{H} 5.43 (brs) 和 δ_{C} 123.1, 144.1, 提示化合物 **2** 可能为具有齐墩果烷-12-烯基本骨架的三萜皂苷, 结合文献报道^[11]确定苷元为贝萼皂苷元 (bayogenin, 2 β , 3 β , 23-trihydroxy-olean-12-en-28-oic acid)。 δ_{C} 82.9 (C-3), δ_{C} 176.3 (C-28) 提示化合物 **2** 在 3、28 位成苷。在 NMR 谱中显示了 6 个糖的端基质子信号 δ_{H} 5.11 (1H, d, *J* = 7.2 Hz), 5.20 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 5.31 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 5.97 (1H, d,

J = 4.8 Hz), 5.57 (1H, brs), 6.50 (1H, brs) 及端基碳信号 δ_{C} 111.6, 105.7, 105.2, 105.1, 101.0, 92.9。信号 δ_{H} 1.73 (3H, d, *J* = 6.0 Hz), δ_{C} 18.5 提示有 1 个 6-去氧糖存在。薄层酸水解结果表明化合物 **2** 中含有鼠李糖、木糖、阿拉伯糖、葡萄糖、芹糖 5 种糖。综合分析 ¹H-NMR 谱、¹³C-NMR 谱、DEPT 谱、COSY 谱、HMBC 谱、HMQC 谱、NOESY 谱和 TOCSY 谱, 对化合物 **2** 中所有碳氢信号进行归属, 化合物 **2** 与白酒草皂苷 O^[11] 的核磁数据非常相似, 不同之处在于化合物 **2** 较白酒草皂苷 O 少了 1 组 β -D-呋喃芹糖基的信号, 对比后最终确定化合物 **2** 中含有的 6 个糖为 2 个 β -D-吡喃葡萄糖基、1 个 β -D-吡喃木糖基、1 个 α -L-吡喃鼠李糖基、1 个 α -L-吡喃阿拉伯糖基和 1 个 β -D-呋喃芹糖基, 并且 β -D-吡喃木糖基是 1 个末端糖。糖链的连接顺序可由 HMBC 谱进一

表2 化合物1~4的 ^{13}C -NMR数据
Table 2 ^{13}C -NMR data of compounds 1—4

碳位	1	2	3	4	碳位	1	2	3	4
1	44.3	44.1	44.4	44.3	Rha				
2	70.8	70.5	71.0	70.9	1	101.1	101.0	101.2	101.0
3	83.0	82.9	83.2	83.0	2	71.8	71.6	71.8	71.6
4	42.9	42.7	43.1	42.9	3	72.7	82.2	82.6	82.6
5	47.7	47.5	47.8	47.7	4	83.6	78.0	78.0	77.8
6	18.1	17.9	18.3	18.0	5	68.6	68.8	69.0	68.7
7	33.2	32.9	33.5	33.0	6	18.3	18.5	18.9	18.7
8	40.2	40.0	40.3	40.1	Xyl				
9	47.8	48.4	48.8	48.6	1	106.5	105.1	105.3	105.1
10	37.0	36.8	37.2	37.0	2	75.3	75.5	75.3	75.1
11	24.0	23.9	24.3	24.1	3	83.2	78.2	84.6	84.2
12	123.0	123.1	123.5	123.1	4	69.6	71.2	69.9	69.7
13	144.4	144.1	144.5	144.2	5	67.0	67.1	66.9	66.8
14	42.2	42.2	42.5	42.3	Glc'				
15	36.1	28.1	28.5	28.2	1		105.7	106.1	
16	74.0	23.1	23.4	23.2	2		75.5	75.8	
17	49.6	47.3	47.7	47.4	3		78.2	78.5	
18	41.3	41.6	42.0	41.7	4		71.6	71.9	
19	47.0	46.1	46.5	46.2	5		78.6	79.0	
20	30.9	30.8	31.2	31.0	6		62.5	62.8	
21	36.0	34.1	34.5	34.2	Xyl'				
22	32.1	32.7	33.1	32.9	1	106.3			106.4
23	65.2	65.0	65.3	65.0	2	75.3			75.4
24	15.0	15.0	15.4	15.1	3	78.1			78.3
25	17.4	17.2	17.6	17.3	4	70.9			70.9
26	17.7	17.5	17.9	17.7	5	67.4			67.5
27	27.2	26.1	26.5	26.2	Api (f)				
28	175.9	176.3	176.7	176.3	1		111.6	112.1	112.0
29	33.2	33.1	33.2	33.2	2		77.5	77.8	77.5
30	24.8	23.7	24.0	23.8	3		79.6	80.2	79.8
C ₃ -Glc					4		74.5	74.9	74.7
1	105.4	105.2	105.6	105.6	5		64.4	64.5	64.3
2	74.4	74.1	74.5	74.4		Api (f)		Api (f)'	Api (f)'
3	87.7	88.6	88.9	87.7	1	109.4		111.5	111.3
4	69.3	69.6	69.9	69.4	2	84.5		78.0	77.8
5	77.9	77.7	78.1	78.0	3	81.4		80.8	80.5
6	62.2	62.1	62.5	62.3	4	75.7		75.4	75.2
C ₂₈ -Ara					5	65.8		65.7	65.6
1	93.4	92.9	93.3	93.0	Ara'				
2	75.5	75.6	75.9	75.7	1	105.2			
3	69.3	68.7	69.0	68.8	2	72.7			
4	65.8	65.3	65.6	65.3	3	74.7			
5	62.7	61.9	62.2	61.9	4	69.7			
					5	67.7			

步证实: Glc'的 H-1 (δ 5.20) 和 Glc 的 C-3 (δ_{C} 88.6) 相关, Glc 的 H-1 (δ_{H} 5.11) 和苷元 C-3 (δ_{C} 82.9) 相关确定苷元 C-3 位糖链连接顺序; Api (f) 的 H-1 (δ 5.97) 和 Rha 的 C-3 (δ 82.2) 相关, Xyl 的 H-1 (δ 5.31)

和 Rha 的 C-4 (δ 78.0) 相关, Rha 的 H-1 (δ 5.57) 和 Ara 的 C-2 (δ 75.6) 相关, Ara 的 H-1 (δ 6.50) 和苷元 C-28 (δ 176.3) 的远程相关可以确定苷元 C-28 位糖链的连接顺序。故化合物 2 的结构鉴定为

3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- β -*D*-glucopyranosyl bayogenin 28-*O*- β -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[β -*D*-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)]- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -*L*-arabinopyranosyl ester, 为新化合物, 命名为白酒草皂苷 T。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) 苷元: δ 3.26 (1H, overlapped, H-18), 3.67, 4.33 (2H, overlapped, H-23), 4.26 (1H, overlapped, H-3), 4.74 (1H, overlapped, H-2), 5.44 (1H, brs, H-12), 0.89, 1.00, 1.13, 1.22, 1.32, 1.54 (各 3H, s, 29, 30, 26, 27, 24, 25-CH₃), 糖部分信号归属见表 3; ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) 数据见表 2。

化合物 3: 白色晶体(甲醇), ¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) 苷元 δ 3.27 (1H, overlapped, H-18), 5.42 (1H, brs, H-12), 0.87, 0.98, 1.11, 1.20, 1.30, 1.52 (各 3H, s, 29, 30, 26, 27, 24, 25-CH₃), 糖部分信号归属见表 3; ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) 数据见表 2。以

上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 3 为白酒草皂苷 O。

化合物 4: 白色晶体(甲醇), ¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) 苷元: δ 3.31 (1H, dd, J = 13.5, 2.6 Hz, H-18), 5.44 (1H, brs, H-12), 0.89, 1.00, 1.12, 1.22, 1.32, 1.54 (各 3H, s, 29, 30, 26, 27, 24, 25-CH₃), 糖部分信号归属见表 1; ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 4 为白酒草皂苷 M。

化合物 5: 黄色结晶(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.05 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.47 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.24 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.45 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 157.1 (C-2), 133.9 (C-3), 178.1 (C-4), 161.6 (C-5), 99.3 (C-6), 164.6 (C-7), 94.4 (C-8), 157.0 (C-9), 104.7

表 3 化合物 2 和 3 糖基的 ¹H-NMR 数据

Table 2 ¹H-NMR data for sugar moieties of compounds 2 and 3

碳位	2	3	碳位	2	3
C ₃ -Glc			Glc'		
1	5.11 (d, J = 7.2 Hz)	5.10 (d, J = 7.5 Hz)	1	5.20 (d, J = 7.6 Hz)	5.21 (d, J = 7.5 Hz)
2	4.01 ^b	4.02 ^b	2	4.03 ^b	4.04 ^b
3	4.05 ^b	4.04 ^b	3	4.21 ^b	4.24 ^b
4	4.07 ^b	4.07 ^b	4	4.12 ^b	4.18 ^b
5	3.79 ^b	3.79 ^b	5	3.98 ^b	4.00 ^b
6	4.34 ^b , 4.19 ^b	4.36 ^b , 4.22 ^b	6	4.51 ^b , 4.24 ^b	4.51 ^b , 4.28 ^b
C ₂₈ -Ara			Api(f)		
1	6.50 (brs)	6.52 (brs)	1	5.97 (d, J = 4.8 Hz)	5.90 (d, J = 4.5 Hz)
2	4.45 ^b	4.47 ^b	2	4.77 ^b	4.79 ^b
3	4.54 ^b	4.57 ^b	3		
4	4.38 ^b	4.37 ^b	4	4.15 ^b	4.16 ^b
5	4.49 ^b , 3.93 ^b	4.56 ^b , 3.94 ^b		4.55 ^b	4.55 ^b
Rha			5	4.04 ^b	4.03 ^b
1	5.57 (brs)	5.59 (brs)			Api (f)'
2	4.68 ^b	4.73 ^b	1		6.18 (d, J = 2.0 Hz)
3	4.41 ^b	4.36 ^b	2		4.74 ^b
4	4.48 ^b	4.48 ^b	3		
5	4.32 ^b	4.30 ^b	4		4.26 ^b
6	1.73 (d, J = 6.0 Hz)	1.72 (d, J = 6.0 Hz)	5		4.70 ^b , 4.14 ^b
Xyl					
1	5.31 (d, J = 8.0 Hz)	5.25 (d, J = 8.0 Hz)			
2	4.03 ^b	3.93 ^b			
3	4.11 ^b	4.10 ^b			
4	4.12 ^b	4.02 ^b			
5	4.14 ^b , 3.42 ^b	4.10 ^b , 3.31 ^b			

(C-10), 121.6 (C-1'), 131.6 (C-2', 6'), 115.7 (C-3', 5'), 160.4 (C-4'), 101.5 (C-1''), 74.7 (C-2''), 76.8 (C-3''), 70.4 (C-4''), 78.0 (C-5''), 61.4 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **5** 为山柰酚-3-*O*-葡萄糖苷。

化合物 **6**: 浅黄色粉末 (丙酮)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.39 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 7.37 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.64 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **6** 为木犀草素。

化合物 **7**: 黄色粉末 (甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.65 (1H, dd, J = 8.5, 2.5 Hz, H-6'), 7.57 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.41 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 6.99 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'''), 6.77 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'''), 6.80 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'''), 7.30 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-7'''), 6.06 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8'''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.7^a (C-2), 134.1 (C-3), 178.0 (C-4), 161.5 (C-5), 99.4 (C-6), 164.8 (C-7), 94.2 (C-8), 156.9^a (C-9), 104.4 (C-10), 121.7 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.9^b (C-4'), 116.5 (C-5'), 122.5 (C-6'), 102.2 (C-1''), 71.6 (C-2''), 73.6 (C-3''), 68.8 (C-4''), 73.4 (C-5''), 63.8 (C-6''), 126.1 (C-1'''), 114.1 (C-2'''), 145.8^c (C-3'''), 148.8^b (C-4'''), 116.3 (C-5'''), 122.1 (C-6'''), 146.0^c (C-7'''), 115.1 (C-8'''), 167.0 (C-9''') (a、b、c 表示化学位移值可互换)。以上数据与文献报道^[17,19]比较, 鉴定化合物 **7** 为槲皮素-3-*O*-(6''-咖啡酰基)- β -D-半乳糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇), 与化合物 **7** 以 1 : 2 的混合物分离得到。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.66 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 7.56 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.49 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 7.00 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'''), 6.78 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'''), 6.81 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'''), 7.28 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-7'''), 6.07 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8'''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 157.0 (C-2), 133.8 (C-3), 178.0 (C-4), 161.5 (C-5), 99.3 (C-6), 164.6 (C-7), 94.2 (C-8), 157.0 (C-9), 104.5 (C-10), 121.7 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.9^a (C-4'), 116.7 (C-5'), 122.2

(C-6'), 101.4 (C-1''), 74.5 (C-2''), 76.7 (C-3''), 70.4 (C-4''), 74.9 (C-5''), 63.7 (C-6''), 126.1 (C-1'''), 114.2 (C-2'''), 145.9^b (C-3'''), 148.8^a (C-4'''), 116.3 (C-5'''), 122.0 (C-6'''), 145.7^b (C-7'''), 115.2 (C-8'''), 167.0 (C-9''')。以上数据与文献报道^[17,19]比较, 鉴定化合物 **8** 为槲皮素-3-*O*-(6''-咖啡酰基)- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **9** 和 **10**: 黄色粉末 (甲醇), 经硅胶 TLC 和聚酰胺 TLC 检查为均显示单一斑点。NMR 谱分析, 并与文献报道^[5,17]对照, 鉴定为槲皮素-3-*O*-半乳糖苷和槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷约 2 : 1 的混合物。槲皮素-3-*O*-半乳糖苷 (**9**) 的 NMR 数据: ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.66 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 7.59 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.24 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.38 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 157.0^a (C-2), 134.2 (C-3), 178.1 (C-4), 161.6 (C-5), 99.3 (C-6), 164.7 (C-7), 94.3 (C-8), 156.9^a (C-9), 104.5 (C-10), 121.8 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.9 (C-4'), 116.6 (C-5'), 122.6 (C-6'), 102.5 (C-1''), 71.7 (C-2''), 73.7 (C-3''), 68.5 (C-4''), 76.4 (C-5''), 60.7 (C-6'')。槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷 (**10**) 的 NMR 数据: ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.66 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 7.60 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.45 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.24 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.47 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 157.0^a (C-2), 134.0 (C-3), 178.1 (C-4), 161.6 (C-5), 99.3 (C-6), 164.7 (C-7), 94.3 (C-8), 156.9^a (C-9), 104.6 (C-10), 121.8 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.9 (C-4'), 116.8 (C-5'), 122.3 (C-6'), 101.5 (C-1''), 74.6 (C-2''), 76.9 (C-3''), 70.4 (C-4''), 78.0 (C-5''), 61.4 (C-6'')。

化合物 **11**: 黄色固体 (甲醇), 与槲皮素对照品^[5]在硅胶薄层和聚酰胺薄膜上 3 种不同条件共薄层色谱, 硫酸或三氯化铝显色, R_f 值及显色行为完全一致, 故鉴定化合物 **11** 为槲皮素。

化合物 **12**: 白色针状结晶 (丙酮), 与 β -谷甾醇对照品^[12]共薄层色谱, 用 3 种不同溶剂系统展开, 硫酸和磷钼酸显色, R_f 值及显色行为完全一致, 故鉴定化合物 **12** 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.

- [2] 苏艳芳, 刘建生, 果德安, 等. 白酒草属植物化学成分[J]. 国外医药: 植物药分册, 2000, 15(5): 190-197.
- [3] 苏艳芳, 罗 洋, 陈 磊, 等. 白酒草属植物化学成分研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(5): 878-882.
- [4] 颜世伦, 苏艳芳, 解笑瑜, 等. 白酒草中 2 个新的三萜皂苷 [J]. 中草药, 2014, 45(1): 23-27.
- [5] 苏艳芳, 刘建生, 果德安, 等. 金龙胆草黄酮类成分的研究 [J]. 中草药, 2001, 32(6): 496-497.
- [6] 苏艳芳, 果德安, 孙缅恩, 等. 金龙胆草萜类成分的研究 [J]. 中草药, 2001, 32(12): 1067-1068.
- [7] Su Y F, Guo D A, Guo H Z, *et al.* Four new triterpenoid saponins from *Conyza blinii* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64: 32-36.
- [8] Su Y F, Koike K, Guo D A, *et al.* New apiose-containing triterpenoid saponins from *Conyza blinii* [J]. *Tetrahedron*, 2001, 57: 6721-6726.
- [9] Su Y F, Guo D A, Gui Y J, *et al.* A new phenolic glycoside and a new trans-clerodane diterpene from *Conyza blinii* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2001, 3: 229-233.
- [10] Su Y F, Koike K, Guo D A, *et al.* Three new labdane diterpenoid glycosides from *Conyza blinii* [J]. *Heterocycles*, 2002, 56: 265-271.
- [11] Su Y F, Koike K, Nikaido T, *et al.* Conyzasaponin I-Q, Nine new triterpenoid saponins from *Conyza blinii* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66: 1593-1599.
- [12] 苏艳芳, 陈 磊, 罗 洋, 等. 金龙胆草化学成分及其抗溃疡活性研究 (I) [J]. 中草药, 2007, 38(3): 332-334.
- [13] Su Y F, Chen L, Wang D W, *et al.* A new labdane diterpenoid arabinoside from *Conyza blinii* [J]. *Nat Prod Res*, 2008, 22(6): 521-524.
- [14] Chai X, Su Y F, Guo L P, *et al.* Phenolic constituents from *Conyza sumatrensis* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2008, 36: 216-218.
- [15] 解笑瑜, 苏艳芳, 柴 欣, 等. 苏门白酒草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(11): 1715-1719.
- [16] Ding Y X, Su Y F, Guo H, *et al.* Phenylpropanoyl esters from horseweed (*Conyza canadensis*) and their inhibitory effects on catecholamine secretion [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73: 270-274.
- [17] Markham K R, Ternai B, Stanley R, *et al.* Carbon-13 NMR studies of flavonoids—III: Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34(9): 1389-1397.
- [18] 曹 园, 瞿 慧, 姚 毅, 等. 鬼针草化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(24): 3435-3439.
- [19] Datta B K, Datta S K, Sarker S D. Quercetin 3-O-(6"-caffeoyl)- β -D-galactopyranoside from *Polygonum visocum* [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71(4): 459-460.