

鼠曲草化学成分及其抗氧化活性研究

白丽明^{1*}, 高鸿悦¹, 马玉坤^{1,2}, 张文治¹, 张树军¹

1. 齐齐哈尔大学化学与化工学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

2. 齐齐哈尔医学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161042

摘要: 目的 研究鼠曲草 *Gnaphalium affine* 的化学成分及其抗氧化活性。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱等方法分离纯化, 根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。测定了化合物 1、3~11、16 对 DPPH 自由基的清除活性。结果 从鼠曲草 95%乙醇部位分离得到了 17 个化合物, 分别鉴定为芹菜素 (1)、二氢芹菜素 (2)、木犀草素 (3)、白杨素 (4)、汉黄芩素 (5)、豆甾醇 (6)、 β -谷甾醇 (7)、熊果酸 (8)、齐墩果酸 (9)、19 α -羟基熊果酸 (10)、2 $\alpha,3\alpha,19\alpha$ -trihydroxy-28-norurs-12-ene (11)、 α -香树酯醇乙酸酯 (12)、 β -香树酯醇乙酸酯 (13)、patriscabratine (14)、aurantiamide acetate (15)、4'-hydroxydehydrokawain (16)、异香草醛 (17)。化合物 1 和 3~5 有显著的抗氧化活性。结论 化合物 2、4、5、11~15、17 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 鼠曲草; 芹菜素; 木犀草素; 白杨素; 汉黄芩素; α -香树酯醇乙酸酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2016)04-0549-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.04.004

Study on chemical constituents from *Gnaphalium affine* and their anti-oxidative activities

BAI Li-ming¹, GAO Hong-yue¹, MA Yu-kun^{1,2}, ZHANG Wen-zhi¹, ZHANG Shu-jun¹

1. Institute of Chemistry and Chemistry Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

2. Qiqihar Medical College, Qiqihar 161042, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from *Gnaphalium affine* and their anti-oxidative activities. **Methods** Chemical constituents were isolated by column chromatography and semi-prepared HPLC, the structures were elucidated by spectral data and physicochemical properties. DPPH free radical scavenging activities of compounds 1, 3—11, and 16 were determined. **Results** Seventeen compounds were isolated and respectively identified as apigenin (1), dihydroapigenin (2), luteolin (3), chrysin (4), wogonin (5), stimasterol (6), β -sitosterol (7), ursolic acid (8), oleanolic acid (9), 19 α -hydroxyl-oleanolic acid (10), 2 $\alpha,3\alpha,19\alpha$ -trihydroxy-28-norurs-12ene (11), α -amyrin acetate (12), β -amyrin acetate (13), patriscabratine (14), aurantiamide acetate (15), 4'-hydroxydehydrokawain (16), and isovanillin (17). Compounds 1 and 3—5 had significant anti-oxidative activities. **Conclusion** Compounds 2, 4, 5, 11—15, and 17 are isolated from *G. affine* for the first time.

Key words: *Gnaphalium affine* D. Don; apigenin; luteolin; chrysin; wogonin; α -amyrin acetate

鼠曲草 *Gnaphalium affine* D. Don 为菊科 (Compositae) 鼠曲草属 *Gnaphalium* L. 一年生草本, 主要分布在我国长江以南省区, 其资源丰富, 将鼠曲草用水煎熬, 可以治疗风寒感冒; 将其与黄荆子、云雾草、天竺子用水煎熬, 可以缓解支气管炎, 此外, 鼠曲草也常作野菜食用。全草主要含

有萜类、黄酮类、醌类、甾体类以及挥发油^[1-5]等化学成分, 具有化痰、止咳、祛风寒等功效^[6]。有研究表明, 祛痰镇咳类中药有提高患病体血清中 SOD 活力水平、减轻氧化损伤、调节机体氧化-抗氧化失衡的能力^[7-8]。为明确鼠曲草中化学成分与抗氧化活性的关系, 本实验对其全草化学成分进行了研究,

收稿日期: 2015-11-12

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目 (B201314); 黑龙江省教育厅资助项目 (12521595); 教育部留学回国人员科研启动基金项目 (2009361341)

作者简介: 高鸿悦 (1988—), 硕士研究生, 主要从事天然产物化学研究。Tel: 18345286202 E-mail: 790963180@qq.com

*通信作者 白丽明 (1968—), 教授, 主要从事天然产物化学研究。Tel: 13796332988 E-mail: blm68@163.com

从中得到 17 个化合物, 分别鉴定为芹菜素 (apigenin, **1**)、二氢芹菜素 (dihydroapigenin, **2**)、木犀草素 (luteolin, **3**)、白杨素 (chrysin, **4**)、汉黄芩素 (wogonin, **5**)、豆甾醇 (stimasterol, **6**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **7**)、熊果酸 (ursolic acid, **8**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **9**)、 19α -羟基熊果酸 (19α -hydroxyl-oleanolic acid, **10**)、 $2\alpha,3\alpha,19\alpha$ -trihydroxy-28-norurs-12-ene (**11**)、 α -香树酯醇乙酸酯 (α -amyrin acetate, **12**)、 β -香树酯醇乙酸酯 (β -amyrin acetate, **13**)、patriscabratine (**14**)、aurantiamide acetate (**15**)、 $4'$ -hydroxydehydrokawain (**16**)、异香草醛 (isovanillin, **17**)。其中化合物 **2**、**4**、**5**、**11**~**15**、**17** 为首次从该植物中分离得到。以抗坏血酸为阳性对照, 采用 DPPH 法对化合物 **1**、**3**~**11**、**16** 进行抗氧化活性研究, 化合物 **1**、**3**、**4**、**5** 具有显著的抗氧化活性, IC_{50} 值分别为 150、25、200、200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1 仪器与材料

美国 Varian Unity-plus-500 (600 MHz) 核磁共振仪, Waters 2489 高效液相色谱系统, FTIR-4200 Shimadzu 红外光谱仪, 北京普析 TU-1901 紫外分光光度计; Yanako 熔点仪。抗坏血酸 (天津市光复精细化工研究所), DPPH (东京化成工业株式会社); 除高效液相色谱使用的溶剂为色谱纯外, 其他溶剂均为分析纯。

实验药材 2013 年 9 月购买于齐齐哈尔市中药商店, 经齐齐哈尔大学生命学院杨晓杰教授鉴定为菊科植物鼠曲草 *Gnaphalium affine* D. Don。

2 提取与分离

取干燥的鼠曲草全草 40.0 kg, 用 95% 乙醇浸泡提取 6 次, 合并提取液减压回收溶剂, 加适量水分散, 依次用正己烷、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取。得到正己烷部分 414.0 g, 醋酸乙酯部分 270.8 g, 正丁醇部分 70.2 g。取正己烷部位萃取物 300 g 进行柱色谱分离, 用正己烷-醋酸乙酯 (50:1 \rightarrow 0:100) 梯度洗脱, 得到 8 个流分。第 1 流分经硅胶柱色谱, 正己烷-醋酸乙酯 (20:1 \rightarrow 1:1) 梯度洗脱, 得化合物 **6** (3.5 g) 和 **7** (2.9 g), 正己烷-醋酸乙酯 (10:1 \rightarrow 2:8) 梯度洗脱得化合物 **8** (4.9 mg)、**14** (3.8 mg)、**15** (6.5 mg); 第 3 流分经硅胶柱色谱, 正己烷-醋酸乙酯 (8:2 \rightarrow 2:8) 梯度洗脱, 得化合物 **9** (3.9 mg)、**10** (4.3 mg); 第 5 流分经硅胶柱色谱, 正己烷-醋酸乙酯 (6:4 \rightarrow 2:8) 梯度洗脱, 得化合

物 **12** (2.9 mg)、**13** (3.6 mg)、**17** (3.2 mg); 取醋酸乙酯部位萃取物 200 g 进行柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (50:1 \rightarrow 0:10) 梯度洗脱得到 9 个流分, 第 2 流分经硅胶柱色谱, 正己烷-醋酸乙酯 (7:3 \rightarrow 2:8) 梯度洗脱, 再经过 ODS 柱色谱 (甲醇-水 6:4), 得化合物 **4** (2.4 mg)、**5** (5.2 mg)、**11** (4.7 mg); 第 6 流分经硅胶柱色谱, 正己烷-醋酸乙酯 (6:4 \rightarrow 1:1) 梯度洗脱, 再经过 ODS 柱色谱 (甲醇-水 8:2), 分离纯化得化合物 **1** (4.3 mg)、**2** (3.5 mg)、**3** (3.6 mg)、**16** (4.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末, mp 340~342 $^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.18 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 6.47 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.77 (1H, s, H-3), 6.91 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 7.91 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 10.3 (1H, s, 4'-OH), 10.8 (1H, s, 7-OH), 12.95 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 164.2 (C-2), 103.3 (C-3), 182.2 (C-4), 161.5 (C-5), 99.2 (C-6), 164.5 (C-7), 94.4 (C-8), 157.7 (C-9), 104.1 (C-10), 121.6 (C-1'), 128.9 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 161.9 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **1** 为芹菜素。

化合物 **2**: 浅黄色粉末, mp 115~116 $^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 3.21 (1H, dt, $J = 17.1$ Hz, H-3), 5.49 (1H, dt, $J = 13.0$ Hz, H-2), 5.97 (2H, s, H-6, 8), 6.91 (2H, dt, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 7.42 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 8.57 (1H, s, 4'-OH), 9.63 (1H, s, 7-OH), 12.21 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 197.1 (C-4), 167.1 (C-7), 165.0 (C-5), 164.0 (C-9), 158.6 (C-4'), 130.5 (C-1'), 128.4 (C-2, 6'), 116.0 (C-3', 5'), 103.0 (C-10), 96.6 (C-6), 79.8 (C-2), 43.4 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **2** 为二氢芹菜素。

化合物 **3**: 黄色粉末, mp 287~288 $^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.17 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.43 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.65 (1H, s, H-3), 6.89 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 7.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6'), 7.41 (1H, dd, $J = 2.0, 8.3$ Hz, H-2'), 12.96 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 163.7 (C-2), 102.9 (C-3), 181.4 (C-4), 161.3 (C-5), 98.9 (C-6), 164.3 (C-7), 93.7 (C-8), 157.9 (C-9), 103.6 (C-10), 121.5 (C-1'), 113.5 (C-2'), 145.6 (C-3'), 149.9 (C-4'), 116.0 (C-5'), 119.2 (C-6')。以上数据与文献报

道一致^[11], 故鉴定化合物 **3** 为木犀草素。

化合物 **4**: 黄色粉末, mp 285~286 °C。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.22 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.52 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.97 (1H, s, H-3), 7.60 (3H, m, H-3', 4', 5'), 8.05 (2H, dd, $J = 1.8, 6.3$ Hz, H-2'), 8.07 (2H, dd, $J = 1.8, 6.3$ Hz, H-6'), 10.91 (1H, s, 7-OH), 12.81 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.4 (C-2), 105.2 (C-3), 181.7 (C-4), 161.8 (C-5), 98.9 (C-6), 164.5 (C-7), 94.6 (C-8), 157.5 (C-9), 104.3 (C-10), 129.0 (C-3', 5'), 126.4 (C-2', 6'), 130.5 (C-1'), 131.9 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **4** 为白杨素。

化合物 **5**: 黄色针状结晶(氯仿), mp 190~193 °C。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.80 (3H, s, -OCH₃), 6.22 (1H, s, H-6), 6.97 (1H, s, H-3), 7.57 (3H, m, H-3'~5'), 8.05 (2H, m, H-2', 6'), 10.91 (1H, s, 7-OH), 12.56 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.9 (C-2), 105.0 (C-3), 182.3 (C-4), 155.7 (C-5), 99.2 (C-6), 157.0 (C-7), 128.0 (C-8), 150.1 (C-9), 104.9 (C-10), 131.5 (C-1'), 129.2 (C-2', 6'), 127.1 (C-3', 5'), 131.5 (C-4'), 60.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为汉黄芩素。

化合物 **6**: 无色针晶(正己烷-醋酸乙酯), mp 167~168 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.80 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-29), 1.00 (3H, s, H-19), 3.54 (1H, m, H-3), 5.01 (1H, dd, $J = 8.6, 15.1$ Hz, H-23), 5.15 (1H, dd, $J = 8.6, 15.1$ Hz, H-22), 5.35 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 31.6 (C-1), 31.9 (C-2), 71.8 (C-3), 42.2 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.6 (C-12), 42.2 (C-13), 55.9 (C-14), 24.3 (C-15), 29.1 (C-16), 56.7 (C-17), 12.0 (C-18), 19.4 (C-19), 40.5 (C-20), 21.0 (C-21), 138.3 (C-22), 129.2 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 18.9 (C-26), 21.1 (C-27), 25.4 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为豆甾醇。

化合物 **7**: 白色针晶(正己烷-醋酸乙酯), mp 169~171 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.68 (3H, s, H-18), 0.81 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.81 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.84 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-29), 1.01 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 1.02 (3H, s, H-19), 3.52 (1H, m, H-3), 5.36 (1H, brs, H-6);

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 37.2 (C-1), 31.6 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 51.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.7 (C-12), 42.3 (C-13), 56.7 (C-14), 24.3 (C-15), 26.0 (C-16), 56.0 (C-17), 11.8 (C-18), 19.4 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 33.9 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **7** 为 β -谷甾醇。

化合物 **8**: 白色粉末。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.68 (3H, s, H-24), 0.75 (3H, s, H-23), 0.82 (3H, s, H-29), 0.85 (3H, s, H-26), 0.89 (3H, s, H-25), 0.90 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-30), 1.04 (3H, s, H-27), 4.28 (1H, brs, H-3), 5.13 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 38.5 (C-1), 27.4 (C-2), 77.2 (C-3), 38.9 (C-4), 55.2 (C-5), 18.4 (C-6), 33.8 (C-7), 39.7 (C-8), 47.5 (C-9), 39.8 (C-10), 23.4 (C-11), 125.0 (C-12), 138.6 (C-13), 42.1 (C-14), 28.0 (C-15), 24.2 (C-16), 47.5 (C-17), 52.7 (C-18), 39.3 (C-19), 39.3 (C-20), 30.8 (C-21), 37.1 (C-22), 27.6 (C-23), 15.5 (C-24), 15.7 (C-25), 16.5 (C-26), 23.3 (C-27), 178.8 (C-28), 16.6 (C-29), 21.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为熊果酸。

化合物 **9**: 白色粉末。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.67 (3H, s, H-24), 0.71 (3H, s, H-25), 0.81 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-30), 0.85 (3H, s, H-26), 0.89 (3H, s, H-23), 1.09 (3H, s, H-27), 4.28 (1H, brs, H-3), 5.12 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 38.2 (C-1), 27.3 (C-2), 76.9 (C-3), 38.9 (C-4), 54.8 (C-5), 18.0 (C-6), 32.7 (C-7), 39.7 (C-8), 47.0 (C-9), 36.3 (C-10), 23.0 (C-11), 121.6 (C-12), 143.6 (C-13), 41.0 (C-14), 27.9 (C-15), 23.0 (C-16), 46.8 (C-17), 40.4 (C-18), 45.5 (C-19), 30.3 (C-20), 33.2 (C-21), 32.5 (C-22), 28.0 (C-23), 16.6 (C-24), 15.8 (C-25), 17.0 (C-26), 25.3 (C-27), 178.3 (C-28), 32.8 (C-29), 23.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为齐墩果酸。

化合物 **10**: 白色粉末。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.68 (3H, s, H-26), 0.70 (3H, s, H-24), 0.84 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-30), 0.85 (3H, s, H-25), 1.04 (3H, s, H-23), 1.28 (3H, s, H-27), 3.00 (1H, m, H-3), 5.16 (1H, s, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 38.2 (C-1), 27.3 (C-2), 77.1 (C-3), 38.5

(C-4), 54.8 (C-5), 18.0 (C-6), 32.7 (C-7), 40.2 (C-8), 46.8 (C-9), 37.3 (C-10), 23.3 (C-11), 126.7 (C-12), 138.4 (C-13), 41.5 (C-14), 28.0 (C-15), 25.2 (C-16), 46.8 (C-17), 53.4 (C-18), 71.5 (C-19), 41.2 (C-20), 25.8 (C-21), 36.5 (C-22), 28.0 (C-23), 15.3 (C-24), 15.9 (C-25), 16.8 (C-26), 23.7 (C-27), 179.3 (C-28), 26.5 (C-29), 16.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为 19 α -羟基熊果酸。

化合物 **11**: 白色结晶(醋酸乙酯)。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.78 (3H, s, H-26), 0.86 (3H, s, H-24), 0.93 (3H, s, H-30), 0.98 (6H, s, H-25), 1.18 (3H, s, H-29), 1.35 (3H, s, H-27), 2.49 (1H, brs, H-18), 3.30 (1H, brs, H-3), 3.92 (1H, m, H-2), 5.29 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 42.5 (C-1), 67.3 (C-2), 80.6 (C-3), 40.0 (C-4), 49.7 (C-5), 19.5 (C-6), 34.0 (C-7), 41.4 (C-8), 48.9 (C-9), 39.5 (C-10), 25.0 (C-11), 129.8 (C-12), 140.5 (C-13), 43.0 (C-14), 30.0 (C-15), 27.5 (C-16), 39.8 (C-17), 55.3 (C-18), 74.0 (C-19), 43.5 (C-20), 27.5 (C-21), 27.0 (C-22), 29.5 (C-23), 22.9 (C-24), 17.4 (C-25), 17.9 (C-26), 25.0 (C-27), 31.2 (C-29), 19.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为 2 α ,3 α ,19 α -trihydroxy-28-norurs-12-ene。

化合物 **12**: 白色针状结晶(氯仿-甲醇), mp 216~219 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.81 (3H, s, H-28), 0.85 (3H, s, H-23), 0.87 (3H, s, H-30), 0.97 (3H, s, H-25), 1.03 (3H, s, H-26), 1.09 (3H, s, H-27), 0.86 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-29), 0.94 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-24), 2.05 (3H, s, -COCH₃), 4.51 (1H, dd, *J* = 6.0, 10.0 Hz, H-3), 5.12 (1H, t, *J* = 4.0 Hz, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.4 (C-1), 27.3 (C-2), 26.9 (C-3), 80.9 (C-4), 37.7 (C-5), 55.2 (C-6), 18.3 (C-7), 32.8 (C-8), 40.6 (C-9), 47.5 (C-10), 36.9 (C-11), 23.5 (C-12), 139.7 (C-13), 42.0 (C-14), 28.7 (C-15), 26.3 (C-16), 37.8 (C-17), 58.9 (C-18), 39.7 (C-19), 39.2 (C-20), 31.2 (C-21), 41.5 (C-22), 28.2 (C-23), 15.6 (C-24), 15.5 (C-25), 16.8 (C-26), 23.3 (C-27), 28.1 (C-28), 17.5 (C-29), 21.3 (C-30), 27.6 (-OCOCH₃), 171.2 (C=O)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **12** 为 α -香树酯醇乙酸酯。

化合物 **13**: 无色块状结晶(氯仿-甲醇), mp 236~238 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.79 (3H, s, H-28), 0.83 (3H, s, H-23), 0.97 (3H, s, H-29),

0.97 (3H, s, H-30), 0.98 (3H, s, H-24), 1.03 (3H, s, H-25), 1.08 (3H, s, H-26), 1.13 (3H, s, H-27), 2.05 (3H, s, CH₃CO-), 4.51 (1H, t, *J* = 6.0 Hz, H-3), 5.11 (1H, d, *J* = 4.2 Hz, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 37.8 (C-1), 23.5 (C-2), 80.9 (C-3), 37.1 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 32.8 (C-7), 40.1 (C-8), 47.5 (C-9), 36.9 (C-10), 23.5 (C-11), 121.3 (C-12), 145.7 (C-13), 41.0 (C-14), 28.7 (C-15), 26.3 (C-16), 32.5 (C-17), 47.2 (C-18), 46.8 (C-19), 31.2 (C-20), 43.8 (C-21), 37.2 (C-22), 28.2 (C-23), 16.6 (C-24), 15.5 (C-25), 16.8 (C-26), 26.0 (C-27), 27.3 (C-28), 33.4 (C-29), 23.7 (C-30), 171.2 (-CO-), 21.3 (CH₃CO-)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **13** 为 β -香树酯醇乙酸酯。

化合物 **14**: 白色粉末, mp 306~308 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.01 (3H, m, H-1), 2.75 (2H, m, H-11), 3.05 (1H, dd, *J* = 13.2, 8.4 Hz, H-10), 3.23 (1H, dd, *J* = 13.2, 5.4 Hz, H-10), 3.81 (1H, dd, *J* = 11.3, 4.2 Hz, H-3), 3.93 (1H, dd, *J* = 11.4, 4.8 Hz, H-3), 4.35 (1H, m, H-4), 4.74 (1H, m, H-4), 5.88 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, 5-NH), 6.71 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, 8-NH), 7.05 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-2''', 6'''), 7.14 (1H, m, H-4'''), 7.16 (2H, m, H-3''', 5'''), 7.23 (1H, m, H-4''), 7.24 (2H, m, H-2'', 6''), 7.30 (2H, m, H-3'', 5''), 7.51 (1H, t, *J* = 7.8 Hz, H-4'), 7.70 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2', 6'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 20.8 (C-1), 170.8 (C-2), 64.5 (C-3), 49.4 (C-4), 170.2 (C-6), 54.9 (C-7), 167.1 (C-8), 38.4 (C-10), 37.4 (C-11), 133.6 (C-1'), 127.0 (C-2'), 128.7 (C-3'), 131.9 (C-4'), 128.7 (C-5'), 127.0 (C-6'), 136.7 (C-1''), 129.3 (C-2''), 129.3 (C-3''), 128.7 (C-4''), 129.3 (C-5''), 129.3 (C-6''), 136.6 (C-1'''), 128.7 (C-2'''), 128.7 (C-3'''), 126.7 (C-4'''), 128.7 (C-5'''), 128.7 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **14** 为 patriscabratine。

化合物 **15**: 白色针晶, mp 185~187 °C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.01 (3H, s, H-1), 2.74 (2H, m, H-11), 3.05 (1H, dd, *J* = 13.8, 8.5 Hz, H-10), 3.21 (1H, dd, *J* = 13.8, 6.0 Hz, H-10), 3.81 (1H, dd, *J* = 11.0, 4.5 Hz, H-3), 3.92 (1H, dd, *J* = 11.0, 4.5 Hz, H-3), 4.35 (1H, m, H-4), 4.91 (1H, m, H-7), 6.09 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5), 6.80 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-8), 7.06 (2H, d, *J* = 6.5 Hz, H-2''', 6'''), 7.14 (1H, m, H-4'''), 7.14 (2H, m, H-3''', 5'''), 7.21 (1H, m, H-4''), 7.23 (2H,

m, H-2", 6"), 7.27 (2H, m, H-3", 5"), 7.51 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4'), 7.71 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 21.0 (C-1), 171.3 (C-2), 64.5 (C-3), 49.3 (C-4), 170.5 (C-6), 56.0 (C-7), 167.8 (C-9), 38.3 (C-10), 38.0 (C-11), 134.0 (C-1'), 127.1 (C-2', 6'), 129.0 (C-3', 5'), 132.0 (C-4'), 136.9 (C-1"), 129.6 (C-2", 6"), 129.0 (C-3", 5"), 127.4 (C-4"), 137.0 (C-1'''), 129.9 (C-2''', 6'''), 129.0 (C-3''', 5'''), 127.2 (C-4'''). 以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **15** 为 aurantiamide acetate。

化合物 **16**: 黄色粉末, mp 145~147 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 3.82 (3H, s, 4-OCH₃), 5.59 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-3), 6.22 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-5), 6.78 (1H, dd, $J = 16.2, 1.8$ Hz, H-7), 6.80 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 7.23 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 7.48 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 162.7 (C-2), 88.2 (C-3), 170.9 (C-4), 100.1 (C-5), 158.9 (C-6), 116.1 (C-7), 134.2 (C-8), 126.2 (C-1'), 129.2 (C-2', 6'), 56.3 (4-OCH₃), 115.9 (C-3', 5'), 158.9 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **16** 为 4'-hydroxydehydrokawain。

化合物 **17**: 无色针晶 (石油醚)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.97 (3H, s, 4-OCH₃), 6.32 (1H, s, 3-OH), 7.05 (1H, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.43 (1H, brs, H-6), 7.44 (2H, m, H-2), 9.83 (1H, s, -CHO); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 129.9 (C-1), 108.8 (C-2), 147.1 (C-3), 151.7 (C-4), 114.4 (C-5), 127.6 (C-6), 56.1 (-OCH₃), 190.9 (-CHO)。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **17** 为异香草醛。

4 抗氧化活性研究

以抗坏血酸为阳性对照, 采用 DPPH 法^[26]对化合物 **1**、**3**~**11**、**16** 进行抗氧化活性测试, 结果表明, 化合物 **1**、**3**、**4**、**5** 的 IC₅₀ 值分别为 150、25、200、200 $\mu\text{g/mL}$, 黄酮类化合物抗氧化活性大于萜类化合物。

参考文献

- [1] 王世宽, 潘明, 任路遥. 鼠曲草的氨基酸含量的测定及营养评价 [J]. 氨基酸和生物资源, 2005, 27(1): 37-39.
- [2] 陆叶, 陈楨, 肖旭, 等. 高效液相色谱法测定秋鼠麴草中总黄酮的含量 [J]. 苏州大学学报, 2012, 32(1): 82-83.
- [3] 席忠新, 王燕, 赵贵钧, 等. 鼠曲草石油醚部位的化学成分 [J]. 第二军医大学学报, 2011, 32(3): 311-312.
- [4] 郑兴平, 崔琼芳, 刘金美, 等. 宽叶鼠麴草化学成分的

研究 [J]. 云南大学学报, 2015, 37(2): 279-284.

- [5] 吕晴, 秦军, 陈桐. 气相色谱-质谱法分析鼠曲草挥发油化学成分 [J]. 贵州工业大学学报, 2008, 37(5): 2-3.
- [6] 吴征镒. 新华本草纲要 (第3册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [7] 孙昉昉. 黄芪对慢性支气管炎大鼠血清超氧化物歧化酶活力影响的实验研究 [D]. 武汉: 湖北中医学院, 2009.
- [8] 奚胜艳. 地茶哮喘露对慢性支气管炎小鼠抗氧化酶及丙二醛影响的实验研究 [D]. 武汉: 湖北中医学院, 2006.
- [9] 李小军, 黄玮超, 李芝, 等. 吴茱萸五加叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(19): 2750-2751.
- [10] 王彦志, 石任兵, 刘斌. 赤芍化学成分的分离与结构鉴定 [J]. 北京中医药大学学报, 2006, 29(4): 268-269.
- [11] 王延亮, 段松冷, 张庆英, 等. 岩木瓜茎干的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(3): 335-336.
- [12] 尚小雅, 李帅, 王素娟, 等. 红绒毛羊蹄甲中的黄酮类成分 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 196-197.
- [13] 马俊利. 黄芩茎叶化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(7): 148-149.
- [14] 董雪云, 文波, 沈云亨. 宽叶兔儿风的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(15): 2148-2152.
- [15] 郑聪聪, 苏艳芳, 陈磊, 等. 白花碎米荠的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(19): 2658-2659.
- [16] 褚纯隽, 李显伦, 夏龙, 等. 乌饭树叶的抗补体活性成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(4): 461-462.
- [17] 卢汝梅, 杨长水, 韦建华. 荔枝草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(5): 859-860.
- [18] 冯静, 冯志毅, 王君明, 等. 女贞子中三萜类化合物研究 [J]. 中药材, 2011, 34(10): 1541-1542.
- [19] Han Y F, Pan J, Gao K, et al. Sesquiterpenes, nortriterpenes and other constituents from *Ligularia tongolensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(10): 1338-1339.
- [20] 郭良君, 谭兴起, 郑巍, 等. 地瓜藤化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(9): 1709-1710.
- [21] 廖时余, 蒋建勤. 黄瑞香茎皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(7): 1264-1265.
- [22] 顾正兵, 杨根金, 李廷钊, 等. 糙叶败酱碱的分离与结构鉴定 [J]. 药学报, 2002, 37(11): 867-869.
- [23] 杨勇勋, 董小萍. 川射干的化学成分研究 [J]. 中药与临床, 2010, 1(1): 20-22.
- [24] 黄豆豆, 李君丽, 姚风艳, 等. 鼠曲草醋酸乙酯部位化学成分 II [J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(19): 102-103.
- [25] 郑建宇, 纳智, 胡华斌. 海南山小橘枝叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(6): 653-654.
- [26] 董秀英, 吕青涛, 张国英, 等. DPPH 法测定九州虫草不同极性部位抗氧化活性 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(10): 70-73.