

• 化学成分 •

小花鬼针草中1个新的橙酮苷类化合物

李传厚^{1,2}, 朱彦军¹, 于绍华¹, 蒋海强¹, 周洪雷^{1*}

1. 山东中医药大学药学院, 山东 济南 250355

2. 山东医学高等专科学校, 山东 临沂 276000

摘要:目的 对小花鬼针草 *Bidens parviflora* 全草的化学成分进行系统研究。方法 对小花鬼针草 80%乙醇提取物的醋酸乙酯部位采用硅胶、聚酰胺、Sephadex LH-20 及 HPLC 进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。

结果 从小花鬼针草 80%乙醇提取物中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 (Z)-6-O-(4"-O-乙酰基-6"-O-p-香豆酰基-β-D-吡喃葡萄糖基)-6,7,3',4'-四羟基橙酮 (1)、奥卡宁-4'-O-β-D-(6"-乙酰基)-葡萄糖苷 (2)、7,3',4'-三羟基-6-O-(4",6"-二乙酰基-β-D-吡喃葡萄糖基)-橙酮 (3)、6,7,3',4'-四羟基橙酮 (4)、异奥卡宁 (5)、丁香酸-4-O-α-L-鼠李吡喃糖苷 (6)、奥卡宁-4'-O-β-D-(6"-反式-对-香豆酰基)-吡喃葡萄糖苷 (7)、奥卡宁-4'-O-β-D-(4"-乙酰基-6"-反式-对-香豆酰基)-吡喃葡萄糖苷 (8)、槲皮素-3,4'-二甲醚-7-O-芸香糖苷 (9)、cordifoliodyne B (10)。**结论** 化合物 1 为 1 个新化合物, 命名为鬼针草苷 I, 化合物 6 和 10 为首次从该属植物中分离得到, 其他化合物为首次从该植物中分离得到。

关键词: 小花鬼针草; Z-6-O-(4"-O-乙酰基-6"-O-p-香豆酰基-β-D-吡喃葡萄糖基)-6,7,3',4'-四羟基橙酮; 异奥卡宁; 丁香酸-4-O-α-L-鼠李吡喃糖苷; 槲皮素-3,4'-二甲醚-7-O-芸香糖苷; 鬼针草苷 I

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2019)22-5389-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.22.001

A new aurone glycoside from *Bidens parviflora*LI Chuan-hou^{1,2}, ZHU Yan-jun¹, YU Shao-hua¹, JIANG Hai-qiang¹, ZHOU Hong-lei¹

1. School of Pharmaceutical Sciences Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China

2. Shandong Medical College, Linyi 276000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Bidens parviflora*. **Methods** The ethyl acetate fraction of 80% ethanol extract from *B. parviflora* was isolated and purified by silica, polyamide, Sephadex LH-20, and HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **Results** Ten compounds were isolated and identified as Z-6-O-(4"-O-acetyl-6"-O-p-coumaroyl-β-D-glucopyranosyl)-6,7,3',4'-tetrahydroxyaurone (1), okanin-4'-O-β-D-(6"-O-acetyl)-glucoside (2), Z-6-O-(4",6"-diacetyl-β-D-)-7,3',4'-tetrahydroxy aurone (3), 6,7,3',4'-tetrahydroxy aurone (4), isookanin (5), syringic acid-4-O-α-L-rhamnopyranoside (6), okanin-4'-O-β-D-(6"-trans-p-coumaroyl)-glucoside (7), okanin-4'-O-β-D-(4"-acetyl-6"-trans-p-coumaroyl)-glucoside (8), quercetin-3,4'-dimethyl ether-7-O-rutinoside (9), and cordifoliodyne B (10). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named as bidenoside I, compounds 6 and 10 are isolated from the genus *Bidens* for the first time, other compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Bidens parviflora* Willd.; Z-6-O-(4"-O-acetyl-6"-O-p-coumaroyl-β-D-glucopyranosyl)-6,7,3',4'-tetrahydroxyaurone; isookanin; syringic acid-4-O-α-L-rhamnopyranoside; quercetin-3,4'-dimethyl ether-7-O-rutinoside; bidenoside I

菊科鬼针草属植物小花鬼针草 *Bidens parviflora* Willd. 为 1 年生草本植物^[1], 别名为小鬼钗、鬼挖针、一包针、细叶刺针草、鹿角草、锅叉草, 在华

北地区分布广泛, 该植物以全草入药, 其对感冒咳嗽、呼吸道感染、急性阑尾炎、风湿性关节炎、黄疸、疟疾、肠痈等疾病均有较好的治疗效果。现代

收稿日期: 2019-08-08

基金项目: 山东省中医药科技发展计划 (2019-0315); 山东省重点研发计划项目 (2017GSF19105)

作者简介: 李传厚 (1986—), 男, 博士研究生, 研究方向为中药及复方活性成分与质量控制。E-mail: 1915746065@qq.com

*通信作者 周洪雷, 男, 博士研究生导师, 教授, 研究方向为中药及复方活性成分与质量控制。E-mail: zhouhongleicm@163.com

药研究表明,鬼针草属植物中的婆婆针、三叶鬼针草、金盏银盘等植物中含有甾体类、苯丙素类、黄酮类、聚炔类、咖啡酰奎宁酸类等多种成分,在免疫调节、肝脏保护、降血压、调血脂、抗炎、抗菌、抗氧化^[2-4]等多方面均表现出较强的药理活性;而针对小花鬼针草的物质基础和药效研究则相对较少。因此本课题对采自长清区五峰山的小花鬼针草进行了系统研究,并从中分离得到 10 个单体成分,分别鉴定为 Z-6-O-(4"-O-乙酰基-6"-O-p-香豆酰基-β-D-吡喃葡萄糖基)-6,7,3',4'-四羟基橙酮 [Z-6-O-(4"-O-acetyl-6"-O-p-coumaroyl-β-D-glucopyranosyl)-7,3',4'-tetrahydroxyaurone, **1**]、奥卡宁-4'-O-β-D-(6"-乙酰基)-葡萄糖苷 [okanin-4'-O-β-D-(6"-O-acetyl)-glucoside, **2**]、7,3',4'-三羟基-6-O-(4",6"-二乙酰基-β-D-吡喃葡萄糖基)-橙酮 [Z-6-O-(4",6"-diacetyl-β-D)-7,3',4'-tetrahydroxy aurone, **3**]、6,7,3',4'-四羟基橙酮 (6,7,3',4'-tetrahydroxy aurone, **4**)、异奥卡宁 (isookanin, **5**)、丁香酸-4-O-α-L-鼠李吡喃糖苷 (syringic acid-4-O-α-L-rhamnopyranoside, **6**)、奥卡宁-4'-O-β-D-(6"-反式-对-香豆酰基)-吡喃葡萄糖苷 [okanin-4'-O-β-D-(6"-trans-p-coumaroyl)-glucoside, **7**]、奥卡宁-4'-O-β-D-(4"-乙酰基-6"-反式-对-香豆酰基)-吡喃葡萄糖苷 [okanin-4'-O-β-D-(4"-acetyl-6"-trans-p-coumaroyl)-glucoside, **8**]、槲皮素-3,4'-二甲醚-7-O-芸香糖苷 (quercetin-3,4'-dimethyl ether-7-O-rutinoside, **9**)、cordifoliodyne B (**10**)。其中化合物 **1** 为 1 个新的橙酮苷类化合物,化合物 **6** 和 **10** 为首次从该属植物中分离得到,其他化合物为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

BRUKER AVANCE III-600 型核磁共振仪(瑞士布鲁克公司); HP-Q-P050 型高压制备液相色谱仪(博纳艾杰尔科技有限公司); Agilent 1260 Infinity II 液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司); API QSTAR Pulsar I 型串连四级杆飞行时间液质联用色谱仪; U-3000 型紫外光谱测定仪(日本日立公司); NEXUS 670 FT-IR 型红外光谱仪(赛默飞世尔科技公司); SGWX-4 显微熔点仪(上海光学仪器厂); 半制备色谱柱 ODS-2 (250 mm×20 mm, 5 μm), 为博纳艾杰尔有限公司产品; 柱色谱硅胶(100~200、200~300 目)、薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品; 实验用聚酰胺(60~80、80~100 目)为国药集团化学试剂有限公司生产; ODS 填料

由 Merck 公司生产;梯度洗脱所用试剂均为分析纯,为天津富宇化工厂产品;高效液相制备所用色谱纯,为上海星可高纯溶剂有限公司产品。药材 2018 年 8 月 23 日采自山东省济南市长清区五峰山,由山东中医药大学药系李峰教授鉴定为菊科鬼针草属植物小花鬼针草 *Bidens parviflora* Willd.。

2 提取与分离

取阴干的小花鬼针草全草 5.7 kg,粉碎,用 80% 乙醇冷浸提取 3 次;合并浸出液减压浓缩至无醇味,依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取,各萃取 4 次,将萃取液合并浓缩至浸膏,冷藏保存。取醋酸乙酯浸膏(46.3 g),经正相硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(100:0、99:1、98:2、97:3、95:5、9:1、8:2、7:3、6:4、5:5)系统进行梯度洗脱,通过薄层色谱检测并合并相同流分,共得到 8 组流分 Fr. A1~A8;流分 Fr. A3(4.7 g)经聚酰胺柱分离,二氯甲烷-甲醇(97:3、95:5、9:1、8:2)梯度洗脱,得到 4 组流分 Fr. A3.1~A3.4;将流分 Fr. A3.3(800 mg)浓缩重结晶得到化合物 **2**(62.3 mg),剩余样品经 ODS 柱分离、高效液相制备(甲醇-水 48:52)纯化得到化合物 **3**(*t_R*=16.2 min, 12.5 mg),流分 Fr. A3.4(152.8 mg)经 ODS 柱分离、高效液相制备(甲醇-水 40:60)纯化得到化合物 **4**(*t_R*=12.5 min, 5.4 mg)、**5**(*t_R*=37.8 min, 23.2 mg);流分 Fr. A5(3.5 g)经聚酰胺柱分离,二氯甲烷-甲醇(20:1、10:1、5:1)梯度洗脱,得到 3 组流分,其中 Fr. A5.1(235.4 mg)部分经薄层制备、高效液相制备(甲醇-水 40:60)纯化得到化合物 **6**(*t_R*=7.2 min, 7.2 mg);Fr. A5.3 的 4~6 瓶合并经高效液相制备(甲醇-水 50:50)分离得到化合物 **7**(*t_R*=31.0 min, 10.5 mg)、**8**(*t_R*=50.5 min, 25.3 mg),8~13 瓶合并经高效液相制备(甲醇-水 63:37)分离得到化合物 **1**(*t_R*=12.5 min, 11 mg);流分 Fr. A6(6.5 g)经聚酰胺柱分离,二氯甲烷-甲醇(9:1、8:2、7:3、6:4)梯度洗脱,得到 4 组流分,Fr. A6.1(325.3 mg)部分经 ODS 柱分离、高效液相制备(甲醇-水 36:64)纯化得到化合物 **9**(*t_R*=28.0 min, 6.4 mg)、**10**(*t_R*=53.5 min, 8.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**:橙红色粉末(甲醇),mp 246~247 °C, 5% H₂SO₄-乙醇溶液显玫瑰红色,聚酰胺薄膜点板,置紫外灯(λ = 254 nm)下显绿色荧光。UV λ_{max}^{MeOH}(logε): 207 (4.23), 243 (3.87); [α]_D³⁰ -97° (c 0.05,

MeOH); ESI-MS m/z : 637.2 $[M+H]^+$, 推测该化合物的相对分子质量为 636; 根据高分辨质谱 HR ESI-MS m/z : 637.148 2 $[M+H]^+$ (计算值为 636.147 9), 确定分子式为 $C_{32}H_{28}O_{14}$, 不饱和度为 19。

根据 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) 谱数据推测该化合物为 1 个橙酮苷的衍生物, 主要通过以下特征峰确认: 芳香质子信号 δ 7.47 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.35 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5') 提示分子结构中存在 ABX 模式; 质子信号 δ 7.17 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-4), 7.07 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5) 表明分子结构中含有邻位取代; 结合橙酮类化合物的典型双键质子信号 δ 6.70 (1H, s, H-10), 羰基 δ_C 182.3 以及葡萄糖的端基质子信号 δ 5.17 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'') 推测该化合物的母核为 1 分子橙酮苷。

此外, 芳香质子信号 δ 7.54 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2'', 6''), 6.81 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3'', 5'') 表明分子结构中存在 1 个 AABB 偶合系统; δ 7.56 (1H, d, J = 16.2 Hz), 6.39 (1H, d, J = 16.2 Hz) 显示分子结构中含有 1 个反式双键; 结合羰基碳信号 δ 166.2, 查阅相关文献推断分子结构中存在 1 个反式对香豆酰基。

为确定取代基在分子结构中的位置和连接方式, 首先根据 HSQC 谱确定与碳直接相连的质子信号 (表 1)。根据 HMBC 谱显示糖端基质子 δ 5.17 (H-1'') 与 δ 151.9 (C-6) 相关, NOESY 谱显示 δ 5.17 (H-1'') 与 δ 7.07 (H-5) 远程空间相关, 表明糖分子连接在橙酮母核的 6 位上; 此外, HMBC 谱显示质子信号 δ 7.17 (H-4) 与 C 信号 δ 151.9 (C-6) 及羰基 C 信号 δ 182.3 相关, 质子信号 δ 7.07 (H-5) 与 C 信号 δ 151.9 (C-6)、 δ 132.4 (C-7) 相关, 结合 1H - 1H COSY 证实 A 环为 7 位和 8 位取代。最后, 根据 HMBC 谱葡萄糖 6 位质子信号 δ 4.21 (H-6'') 与羰基 C 信号 δ 166.2 (C-9'') 的相关信息, 确认对香豆酰基的 9 位和葡萄糖分子的 6 位以酯键相连接。

将以上数据和文献报道比较^[5-6]发现该化合物与 Z-6-O-(6''-O-p- 香豆酰基- β -D-吡喃葡萄糖基)-6,7,3',4'-四羟基橙酮的核磁数据基本一致, 但该化合物的 ^{13}C -NMR 数据中多出 2 个 C 信号 δ 21.4 和 δ 169.7, 同时 HSQC 谱提示质子信号 δ 2.08 与 δ 21.4 直接相关, HMBC 谱显示质子信号 δ 2.08 与 δ 169.7 相关; 表明分子结构中可能存在 1 个乙酰基 (CH₃CO-)。乙酰基 (CH₃CO-) 的取代位置通过 HMBC 谱确认; HMBC 谱显示葡萄糖分子 4 位碳上

表 1 化合物 1 的 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据 (600/150 MHz, DMSO- d_6)

Table 1 1H -NMR and ^{13}C -NMR spectral data of compound 1 (600/150 MHz, DMSO- d_6)

碳位	δ_H	δ_C
2		145.6
3		182.3
4	7.17 (1H, d, J = 8.4 Hz)	114.3
5	7.07 (1H, d, J = 8.4 Hz)	111.6
6		151.9
7		132.4
8		154.1
9		117.3
10	6.70 (1H, s)	113.0
1'		123.3
2'	7.47 (1H, d, J = 2.4 Hz)	118.3
3'		145.4
4'		148.4
5'	6.87 (1H, d, J = 8.4 Hz)	116.0
6'	7.35 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz)	124.9
Glc-		
1''	5.18 (1H, d, J = 7.8 Hz)	100.8
2''	3.55 (1H, m)	73.1
3''	3.62 (1H, t, J = 9.0 Hz)	72.9
4''	4.79 (1H, t, J = 9.6 Hz)	70.7
5''	4.07 (1H, m)	71.4
6''	4.21 (2H, m)	62.1
p-coumaroyl-		
1'''		125.0
2''',6'''	7.54 (2H, d, J = 8.4 Hz)	130.4
3''',5'''	6.81 (2H, d, J = 8.4 Hz)	115.8
4'''		160.6
7'''	7.56 (1H, d, J = 16.2 Hz)	145.2
8'''	6.39 (1H, d, J = 16.2 Hz)	113.7
9'''		166.2
CH ₃ CO-		
-CH ₃	2.08 (3H, d, J = 1.2 Hz)	21.4
-C=O		169.7

质子信号 δ 4.21 (H-6'') 与羰基碳信号 δ 169.7 相关, 确认乙酰基与葡萄糖分子 4 位碳相连接。最终鉴定化合物 1 为 Z-6-O-(4''-O-乙酰基-6''-O-p-香豆酰基- β -D-吡喃葡萄糖基)-6,7,3',4'-四羟基橙酮, 为 1 个新化合物 (图 1), 命名为鬼针草苷 I。

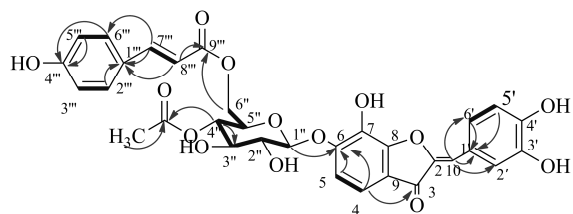


图 1 化合物 1 的关键 ¹H-¹H COSY 和 HMBC 相关 (—¹H-¹H COSY, —→ HMBC)

Fig. 1 Key ¹H-¹H COSY and HMBC correlations of compound 1 (—¹H-¹H COSY, —→ HMBC)

化合物 2: 淡黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 493.1 $[M+H]^+$. ¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.76 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6'), 7.69 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H- β), 7.64 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H- α), 7.29 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.22 (1H, dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.70 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5'), 4.95 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1''), 4.29 (1H, dd, $J = 11.4, 1.8$ Hz, H-6''b), 4.10 (1H, dd, $J = 12.0, 6.6$ Hz, H-6''a), 3.68 (1H, m, H-5''), 3.34 (2H, m, 2'', 3''), 3.21 (1H, m, 4''), 2.00 (3H, s, 4'-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 126.1 (C-1), 116.0 (C-2), 145.4 (C-3), 149.2 (C-4), 115.8 (C-5), 122.7 (C-6), 115.8 (C-1'), 152.6 (C-2'), 134.4 (C-3'), 150.3 (C-4'), 106.2 (C-5'), 121.4 (C-6'), 117.5 (C- α), 145.7 (C- β), 192.7 (-C=O), 100.5 (C-1''), 73.2 (C-2''), 75.6 (C-3''), 69.8 (C-4''), 73.8 (C-5''), 63.3 (C-6''); 172.7 (-C=O, 6'-OAc), 20.5 (-CH₃, 6'-OAc)。以上核磁数据与相关文献报道比较^[7], 确定化合物 2 为奥卡宁-4'-O- β -D-(6''-乙酰基)-葡萄糖苷。

化合物 3: 橙红色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 533.1 $[M+H]^+$. ¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.47 (1H, s, H-2'), 7.36 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 7.25 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-4), 7.04 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.73 (1H, s, H-10), 5.15 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 4.74 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-4''), 4.14 (1H, dd, $J = 12.6, 6.6$ Hz, H-6b''), 4.00 (2H, d, $J = 10.2$ Hz, H-5'', 6a''), 3.59 (1H, m, 3''), 3.53 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, 2''), 2.06 (3H, s, 6'-COCH₃), 2.00 (3H, s, 4'-COCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 145.6 (C-2), 182.4 (C-3), 114.5 (C-4), 111.6 (C-5), 151.9 (C-6), 132.4 (C-7), 154.2 (C-8), 117.4 (C-9), 113.1 (C-10), 123.4 (C-1'), 118.4 (C-2'), 145.5 (C-3'), 148.4 (C-4'), 116.1 (C-5'), 125.0 (C-6'), 100.8 (C-1''),

72.8 (C-2''), 73.2 (C-3''), 70.5 (C-4''), 71.3 (C-5''), 62.1 (C-6''); 170.1 (-C=O, 6'-OAc), 169.8 (-C=O, 4'-OAc), 20.9 (-CH₃, 6'-OAc), 20.6 (-CH₃, 4'-OAc)。以上核磁数据与相关文献比较^[8-9], 确定化合物 3 为 7,3',4'-三羟基-6-O-(4'',6''-二乙酰基- β -D-吡喃葡萄糖基)-橙酮。

化合物 4: 橙色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 287.1 $[M+H]^+$. ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.52 (1H, s, H-2'), 7.39 (1H, dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, H-6'), 7.18 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-4), 6.86 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.72 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.70 (1H, s, H-10); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 148.0 (C-2), 185.3 (C-3), 116.9 (C-4), 113.6 (C-5), 156.2 (C-6), 131.5 (C-7), 156.9 (C-8), 116.3 (C-9), 114.8 (C-10), 125.7 (C-1'), 119.4 (C-2'), 146.7 (C-3'), 149.4 (C-4'), 116.7 (C-5'), 126.5 (C-6')。以上核磁数据与相关文献报道比较^[10], 确定化合物 4 为 6,7,3',4'-四羟基橙酮。

化合物 5: 淡黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 289.1 $[M+H]^+$. ¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.30 (1H, dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, H-6'), 6.99 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 6.53 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 5.38 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-2), 3.06 (1H, dd, $J = 13.8, 3.0$ Hz, H-3), 2.73 (1H, d, $J = 15.2$ Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 80.2 (C-2), 43.6 (C-3), 192.7 (C-4), 117.9 (C-5), 109.6 (C-6), 152.6 (C-7), 132.6 (C-8), 151.3 (C-9), 114.8 (C-10), 130.5 (C-1'), 114.3 (C-2'), 145.1 (C-3'), 145.5 (C-4'), 113.6 (C-5'), 118.2 (C-6')。以上核磁数据与相关文献报道比较^[11], 确定化合物 5 为异奥卡宁。

化合物 6: 淡绿色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 345.1 $[M+H]^+$. ¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.23 (2H, s, H-2, 6), 5.16 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-1'), 4.01 (1H, dd, $J = 8.4, 6.6$ Hz, H-2'), 3.90 (1H, dd, $J = 3.0, 1.8$ Hz, H-3'), 3.81 (6H, s, 2 $\times$ OCH₃), 3.66 (1H, dd, $J = 9.0, 3.0$ Hz, H-4'), 1.07 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 126.9 (C-1), 106.4 (C-2, 6), 152.8 (C-3, 5), 137.8 (C-4), 167.1 (C-6), 102.1 (C-1'), 70.3 (C-2'), 71.6 (C-3'), 70.1 (C-4'), 70.5 (C-5'), 17.8 (C-6')。以上核磁数据与相关文献报道比较^[12], 确定化合物 6 为丁香酸-4-O- α -L-鼠李吡喃糖苷。

化合物 7: 淡黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z :

597.1 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.74 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6'), 7.69 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H- β), 7.63 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H- α), 7.57 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2''', 6'''), 7.54 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7'''), 7.27 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.20 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 6.74 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5'), 6.73 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3''', H-5'''), 6.42 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8'''), 5.03 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 4.40 (1H, dd, $J = 11.4, 1.8$ Hz, H-6b''), 4.22 (1H, dd, $J = 12.0, 6.6$ Hz, H-6a''), 3.76 (1H, m, H-5''), 3.38 (2H, m, 2'', 3''), 3.24 (1H, m, 4''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 126.1 (C-1), 116.2 (C-2), 145.7 (C-3), 149.2 (C-4), 115.7 (C-5), 122.3 (C-6), 192.7 (C=O), 117.5 (C- α), 145.7 (C- β), 115.7 (C-1'), 152.6 (C-2'), 134.4 (C-3'), 150.3 (C-4'), 106.3 (C-5'), 121.4 (C-6'), 100.5 (C-1''), 73.2 (C-2''), 75.6 (C-3''), 69.8 (C-4''), 73.8 (C-5''), 63.3 (C-6''), 166.6 (C-9'''), 159.89 (C-4'''), 145.1 (C-7'''), 130.4 (C-2''', 6'''), 125.0 (C-1'''), 115.8 (C-3''', 5'''), 113.9 (C-8'''). 以上核磁数据与相关文献报道比较^[13], 确定化合物 **7** 为奥卡宁-4'-O- β -D-(6''-反式-对-香豆酰基)-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 淡黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 639.2 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.72 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H- β), 7.62 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H- α), 7.50 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-6'), 7.44 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2''', 6'''), 7.37 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7'''), 7.11 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-2), 7.05 (1H, dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.79 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-5'), 6.73 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3''', 5'''), 6.42 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8'''), 5.08 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 4.60 (1H, dd, $J = 7.6, 1.2$ Hz, H-4''), 4.29~4.36 (2H, m, H-6'a, 6'b), 3.95 (1H, m, H-5''), 3.73 (1H, m, 3''), 3.57 (1H, m, 2''), 2.14 (1H, s, 4'-COCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 126.7 (C-1), 116.1 (C-2), 145.7 (C-3), 148.9 (C-4), 115.3 (C-5), 122.3 (C-6), 193.1 (C=O), 116.5 (C- α), 145.7 (C- β), 115.6 (C-1'), 152.6 (C-2'), 134.5 (C-3'), 150.0 (C-4'), 106.7 (C-5'), 120.9 (C-6'), 100.9 (C-1''), 73.3 (C-2''), 73.7 (C-3''), 72.4 (C-4''), 71.0 (C-5''), 62.2 (C-6''), 167.5 (C-9'''), 160.0 (C-4'''), 145.4 (C-7'''), 129.8 (C-2''', 6'''), 125.6 (C-1'''), 115.6 (C-3''', 5'''), 113.3 (C-8'''); 170.8 (C=O, 4'-OAc), 20.1 (CH₃,

4'-OAc)。以上核磁数据与相关文献报道比较^[13], 确定化合物 **8** 为奥卡宁-4'-O- β -D-(4''-乙酰基-6''-反式-对-香豆酰基)-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 无色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 493.2 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.63 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 7.59 (1H, s, H-5'), 7.07 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2'), 6.76 (1H, s, H-8), 6.69 (1H, s, H-8), 6.49 (1H, s, H-6), 5.03 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 4.71 (1H, s, H-1'''), 3.93 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.79 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 155.9 (C-2), 138.3 (C-3), 178.1 (C-4), 162.3 (C-5), 100.7 (C-6), 164.8 (C-7), 95.9 (C-8), 158.4 (C-9), 107.7 (C-10), 124.0 (C-1'), 112.4 (C-2'), 148.1 (C-3'), 152.2 (C-4'), 116.4 (C-5'), 122.2 (C-6'), 101.6 (C-1''), 74.7 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.4 (C-4''), 74.2 (C-5''), 67.6 (C-6''), 102.2 (C-1'''), 72.1 (C-2'''), 72.4 (C-3'''), 74.1 (C-4'''), 69.8 (C-5'''), 18.0 (C-6'''), 60.6 (3-OCH₃), 56.5 (4'-OCH₃)。以上核磁数据与相关文献报道比较^[14], 确定化合物 **9** 为槲皮素-3,4'-二甲醚-7-O-芸香糖苷。

化合物 **10**: 无色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 345.1 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.40 (1H, dt, $J = 16.2, 4.8$ Hz, H-2), 6.19 (1H, dd, $J = 16.2, 7.2$ Hz, H-9), 5.98 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 5.86 (1H, brs, $J = 16.2$ Hz, H-8), 4.39 (1H, dd, $J = 12.6, 6.0$ Hz, H-10), 4.24 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.15 (1H, dd, $J = 4.8, 2.4$ Hz, H-1), 3.87 (1H, dd, $J = 12.0, 2.4$ Hz, H-6'b), 3.66 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz, H-6'a), 3.55 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-14), 3.33 (1H, m, H-3'), 3.26 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-4'), 3.18~3.27 (2H, m, H-2', 5'), 1.62~1.68 (1H, m, H-11b), 1.55~1.59 (1H, m, H-11a), 1.50~1.59 (2H, m, H-13), 1.45 (2H, dd, $J = 15.0, 7.2$ Hz, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 62.8 (C-1), 148.1 (C-2), 108.9 (C-3), 80.8 (C-4), 74.7 (C-5), 75.2 (C-6), 80.2 (C-7), 112.1 (C-8), 148.2 (C-9), 78.3 (C-10), 36.3 (C-11), 22.7 (C-12), 33.5 (C-13), 63.0 (C-14), 101.7 (C-1'), 75.3 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.9 (C-4'), 78.1 (C-5'), 63.0 (C-6')。以上核磁数据与相关文献报道比较^[15], 确定化合物 **10** 为 cordifolioidyne B。

4 讨论

本课题对小花鬼针草 80%乙醇提取物的醋酸乙酯部位进行了系统研究, 从中分离得到 10 个化合

物,其中包括1个新的橙酮苷、1个橙酮苷元、3个查耳酮苷、1个黄酮醇苷、1个二氢黄酮苷元、1个聚炔苷和1个酚酸苷类化合物;表明小花鬼针草中含有丰富的黄酮类成分。此外,课题组前期研究发现,小花鬼针草总黄酮具有明显的调血脂作用,因此本课题将利用斑马鱼高血脂模型^[16]对分离得到的黄酮类化合物进行调血脂作用筛选,为小花鬼针草后续的开发利用提供参考和依据。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典(下册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 王 祺, 张 燕, 陈飞虎. 鬼针草总黄酮的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 安徽医药, 2009, 13(9): 1011-1013.
- [3] 沈艺玮, 林丽清, 林新华, 等. 鬼针草的化学成分及药理活性研究进展 [J]. 福建医科大学报, 2015, 49(1): 58-61.
- [4] 汤迎爽, 张红宾, 康阿龙, 等. 鬼针草的化学成分与药理作用研究进展 [J]. 中医药导报, 2010, (11): 123-125.
- [5] Sashida Y, Ogawa K, Kitada M, *et al.* New aurone glucosides and new phenylpropanoid glucosides from *Bidens pilosa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(3): 707-711.
- [6] 李 帅, 匡海学, 冈田嘉仁, 等. 鬼针草有效成分的研究 (II) [J]. 中草药, 2004, 35(9): 972-975.
- [7] Hoffmann B, Hoelzl J. New chalcones from *Bidens pilosa* [J]. *Planta Med*, 1988, 54(1): 52-54.
- [8] 王晓宇, 陈冠儒, 邓子云, 等. 鬼针草化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(10): 1838-1844.
- [9] 王 佳, 杨 辉, 林中文, 等. 婆婆针的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1997, 19(3): 311-315.
- [10] 黄敏珠, 陈海生, 刘建国. 中药鬼针草化学成分的研究 [J]. 第二军医大学学报, 2006, 27(8): 888-891.
- [11] Mee J J, Sam S K, Jae S C, *et al.* Isolation of flavonoids and a cerebroside from the stem bark of *Albizia julibrissin* [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(6): 593-599.
- [12] 冉新辉, 倪 伟, 魏 刚, 等. 多穗金粟兰中一个新的酚苷 [J]. 植物分类与资源学报, 2010, 32(1): 83-86.
- [13] Hoffmann B, Hoelzl J. Further acylated chalcones from *Bidens pilosa* [J]. *Planta Med*, 1988, 54(5): 450-451.
- [14] 黎 平, 王业玲, 唐 丽, 等. 三叶鬼针草的黄酮苷类成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(18): 2498-2501.
- [15] Mei R Q, Lu Q, Hu Y F, *et al.* Three new polyene (Polyacetylene) glucosides from the edible roots of *Codonopsis cordifolioides* [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(1): 90-96.
- [16] 韩利文, 袁延强, 何秋霞, 等. 斑马鱼模型在中药活性筛选中的适用性研究 [J]. 中草药, 2011, 42(10): 2037-2041.