

川西小黄菊茎化学成分的研究

陈玉 卢青秀 年贺凤 滕海达 杜艳 陈曦

(中南民族大学 化学与材料科学学院 武汉 430074)

摘要 为研究川西小黄菊茎的化学成分,利用溶剂提取法,半制备高效液相色谱法和正、反相硅胶柱层析法对其乙醇提取物进行了分离纯化,并根据其理化性质和波谱数据进行了结构鉴定。结果表明:从川西小黄菊乙醇提取物中分离得到了 18 个化合物,分别鉴定为对羟基苯甲酸(1)、1,2,4-苯三酚(2)、原儿茶酸(3)、反式肉桂酸(4)、反式对羟基肉桂酸(5)、反式邻羟基肉桂酸(6)、反式咖啡酸(7)、反式阿魏酸(8)、反式咖啡酸乙酯(9)、香豆素(10)、7-羟基香豆素(11)、6,7-二羟基香豆素(12)、(9Z,11E)-13-氧代-9,11-十八碳二烯酸(13)、绿原酸(14)、绿原酸甲酯(15)、松脂素- β -D-吡喃葡萄糖苷(16)、表松脂素 4-O-吡喃葡萄糖苷(17)、表松脂素 4'-O-吡喃葡萄糖苷(18)。除化合物 10 以外,其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词 川西小黄菊;化学成分;酚类;木脂素

中图分类号 O657.61; R284.1 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2020)02-0174-06

doi: 10.12130/znmzdk.20200212

引用格式 陈玉,卢青秀,年贺凤,等.川西小黄菊茎化学成分的研究[J].中南民族大学学报(自然科学版),2020,39(2):174-179.

CHEN Yu, LU Qingxiu, NIAN Hefeng, et al. Chemical constituents from the stems of *Pyrethrum tatsienense* [J]. Journal of South-Central University for Nationalities(Natural Science Edition) 2020, 39(2): 174-179.

Chemical constituents from the stems of *Pyrethrum tatsienense*

CHEN Yu, LU Qingxiu, NIAN Hefeng, TENG Haida, DU Yan, CHEN Xi

(College of Chemistry and Material Sciences, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract To study the chemical constituents from the stems of *Pyrethrum tatsienense*, the ethanol extract were isolated and purified by solvent extraction, semi-preparative high performance liquid chromatography and the normal and reverse phase silica gel column chromatography. The structures of the isolated compounds were identified according to their physiochemical properties and spectroscopic data. The results indicated that 18 compounds were isolated from the EtOH extract of *P. tatsienense* and identified as: *p*-hydroxybenzoic acid (1), 1,2,4-benzenetriol (2), protocatechuic acid (3), *trans*-cinnamic acid (4), *trans-p*-hydroxycinnamic acid (5), *trans-o*-hydroxycinnamic acid (6), *trans*-caffeic acid (7), *trans*-ferulic acid (8), *trans*-caffeic acid ethyl ester (9), coumarin (10), 7-hydroxy-coumarin (11), 6,7-dihydroxy-coumarin (12), (9Z,11E)-13-oxo-9,11-octadecadienoic acid (13), chlorogenic acid (14), chlorogenic acid methylester (15), pinosresinol- β -D-glucoside (16), epinosresinol 4-O-glucoside (17), epinosresinol 4'-O-glucoside (18). Except for compound 10, the other compounds were isolated from this plant for the first time.

Keywords *Pyrethrum tatsienense*; chemical constituents; phenolic compounds; lignans

藏医药为我国传统医药的重要组成部分,有着悠久的历史 and 长期的应用基础。川西小黄菊 *Pyrethrum tatsienense* (Bur. et Franch.) Ling 又名鞑新

菊或打箭菊,为菊科匹菊属植物^[1]。生长于海拔 3500~5200 m 的灌丛、高山、草甸、山坡砾石地或杜鹃灌丛,在我国主要分布于甘肃、西藏、四川、云南及

收稿日期 2019-11-14

作者简介 陈玉(1970-),女,教授,博士,研究方向:天然药物化学,E-mail: chenyuwh888@126.com

基金项目 国家重大新药创制科技重大专项(2017Z09301060);国家重点研发资助项目(2018YFC1708004)

青海等地,为一种民间常用藏药,其性寒、味苦,具有治疗伤口流黄水、黄水疮、肝炎、疮疡、湿热、跌打损伤、头伤、头痛等功效^[2],在临床上主要用于脑震荡、黄水病、瘟疫病、太阳穴头痛、跌打损伤和湿热疮疡等病症^[3]。现代药理研究表明:川西小黄菊化合物具有抗心肌缺血、保肝、抗缺氧和镇痛抗炎等作用^[4],但其物质基础和作用机制都还尚不明确。为了进一步阐明川西小黄菊的药效物质基础,本文对川西小黄菊的化学成分进行了系统的研究。

1 材料与仪器

川西小黄菊购于西藏自治区,由中南民族大学药学院刘新桥副教授鉴定为川西小黄菊 *Pyrethrum tatsienense* (Bur. et Franch.) Ling. 50 μm 反相硅胶(日本 YMC); 200~300 目硅胶(青岛海洋化工); 80~100 目聚酰胺粉(国药集团化学试剂); 硫酸香草醛显色剂(硫酸、香草醛、乙醇、水分别为 8 mL、0.5 g、10 mL、20 mL); 色谱甲醇(昌泰兴业); 色谱乙腈(科建化玻教学设备); 氘代试剂(DMSO- d_6 、 C_5D_5N 、 $CDCl_3$, 安诺伦生物科技); 其余试剂均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司和上海泰坦化学有限公司生产。

Bruker 600 MHz 核磁共振波谱仪(ADVANCE HHTM 600 MHz 型,德国布鲁克); 半制备型高效液相色谱仪(Untimate3000 型,美国戴安); VWD、DAD 检测器(Untimate3000 型,美国戴安); 半制备型色谱柱(5C₁₈-MS-II, ID 10 mm \times 250 mm, 日本 COSMOSIL); 旋转蒸发器(RE2000A 型,上海亚荣生化); 氮吹浓缩装置(MTN-2800D 型,天津奥特赛恩斯仪器)。

2 提取和分离

取川西小黄菊茎 4.8 kg,用 70% 乙醇室温浸泡提取 3 次(每次 24 h),合并 3 次提取液,减压浓缩后得到浸膏约 1 kg,将浸膏用 80~100 目聚酰胺(1.1 kg)拌样,自然晾干,研细。80~100 目聚酰胺(4 kg)采用湿法上柱,依次用 H₂O 和 30%、50%、70%、100% 乙醇进行梯度洗脱,分别得到 30% 组分 32.76 g, 50% 组分 61.38 g, 70% 组分 91.94 g。

50% 组分经正相硅胶柱层析分离,用二氯甲烷:甲醇(体积比 99:1 \rightarrow 0:1)进行梯度洗脱,薄层色谱监测,相同部分合并得到 10 个组分(Fr.A~J),

其中 Fr.F 经过反复的正、反相硅胶柱色谱和半制备 HPLC 得到化合物 1 [2.99 mg, t_R = 14.12 min, V (甲醇): V (水) = 30:70], 4 [3.68 mg, t_R = 23.08 min, V (甲醇): V (水) = 50:50], 5 [12.68 mg, t_R = 29.20 min, V (甲醇): V (水) = 30:70], 6 [11.37 mg, t_R = 24.56 min, V (甲醇): V (水) = 40:60], 7 [21.53 mg, t_R = 25.09 min, V (甲醇): V (水) = 24:76], 8 [12.13 mg, t_R = 32.69 min, V (甲醇): V (水) = 30:70], 9 [30.3 mg, t_R = 18.78 min, V (甲醇): V (水) = 50:50], 11 [4.80 mg, t_R = 25.56 min, V (甲醇): V (水) = 30:70], 12 [4.55 mg, t_R = 20.90 min, V (甲醇): V (水) = 24:76], 13 [7.60 mg, t_R = 33.79 min, V (乙腈): V (水) = 60:40]。Fr.G 经过反相硅胶柱和 HPLC 分离得到化合物 2 [0.88 mg, t_R = 11.80 min, V (甲醇): V (水) = 24:76], 3 [3.65 mg, t_R = 11.20 min, V (甲醇): V (水) = 25:75], 15 [5.74 mg, t_R = 12.72 min, V (乙腈): V (水) = 19:81]。30% 组分经正相硅胶柱层析分离,用二氯甲烷:甲醇(体积比 99:1 \rightarrow 0:1)进行梯度洗脱, TLC 检测合并相同部分,共收集到 12 个组分(Fr.A~L)。Fr.C 经过 HPLC 制备得到化合物 10 [3.27 mg, t_R = 5.92 min, V (甲醇): V (水) = 73:27], Fr.I 析出晶体 14 (8.02 mg) 且经过正相硅胶柱和 HPLC 得到化合物 16 [152 mg, t_R = 18.50 min, V (甲醇): V (水) = 33:67], 17 [5.00 mg, t_R = 16.55 min, V (甲醇): V (水) = 41:59], 18 [3.27 mg, t_R = 12.66 min, V (甲醇): V (水) = 44:56]。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末,分子式为 C₇H₆O₃。¹H NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 8.47 (2H, d , J = 7.8 Hz, H-2, H-6), 7.26 (2H, d , J = 7.8 Hz, H-3, H-5); ¹³C NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 169.9 (-COOH), 163.2 (C-4), 132.9 (C-2), 132.9 (C-6), 123.4 (C-1), 116.2 (C-3), 116.2 (C-5)。以上数据与文献[5]报道的基本一致,故鉴定化合物 1 为对羟基苯甲酸。

化合物 2: 白色粉末,分子式为 C₆H₆O₃。¹H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.32 (1H, s , H-2), 7.27 (1H, d , J = 7.2 Hz, H-6), 6.75 (1H, d , J = 7.2 Hz, H-5); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 149.9 (C-1), 144.9 (C-3), 144.9 (C-4), 121.8 (C-5), 116.7 (C-6), 115.1 (C-2)。以上数据与文献[6]报道的基本一致,故鉴定化合物 2 为 1,2,4-苯三酚。

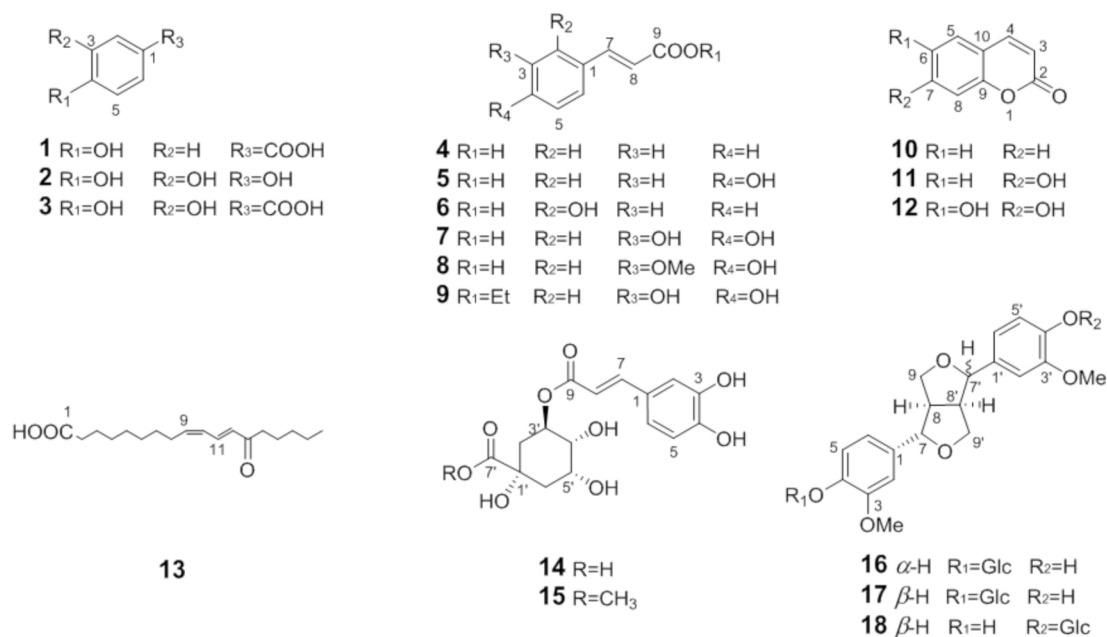


图 1 化合物 1~18 的结构式

Fig.1 Chemical structures of compound 1-18

化合物 3: 白色粉末, 分子式为 C₇H₆O₄. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.32(1H, *d*, *J*=1.8 Hz, H-2), 7.27(1H, *dd*, *J*=8.4, 1.8 Hz, H-6), 6.77(1H, *d*, *J*=8.4 Hz, H-5); ¹³C NMR(150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 167.5(-COOH), 150.0(C-4), 144.9(C-3), 121.9(C-1), 121.8(C-6), 116.6(C-2), 115.2(C-5). 以上数据与文献[7]报道的基本一致, 故鉴定化合物 3 为原儿茶酸.

化合物 4: 白色粉末, 分子式为 C₉H₈O₂. ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 7.64(1H, *d*, *J*=16.2 Hz, H-7), 7.59(2H, *dd*, *J*=7.8, 1.8 Hz, H-2, H-6), 7.39(3H, *m*, H-3, H-4, H-5), 6.49(1H, *d*, *J*=16.2 Hz, H-8); ¹³C NMR(150 MHz, CD₃OD) δ: 171.1(C-9), 146.0(C-7), 136.1(C-1), 131.4(C-4), 130.1(C-2), 130.1(C-6), 129.3(C-3), 129.3(C-5), 120.2(C-8). 以上数据与文献[8]报道的基本一致, 故鉴定化合物 4 为反式肉桂酸.

化合物 5: 白色粉末, 分子式为 C₉H₈O₃. ¹H NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ: 8.13(1H, *d*, *J*=16.2 Hz, H-7), 7.64(2H, *d*, *J*=8.4 Hz, H-2, H-6), 7.18(2H, *d*, *J*=8.4 Hz, H-3, H-5), 6.86(1H, *d*, *J*=15.6 Hz, H-8); ¹³C NMR(150 MHz, C₅D₅N) δ: 170.2(C-9), 161.5(C-4), 144.9(C-7), 130.9(C-2), 130.9(C-6), 126.8(C-1), 117.5(C-8), 117.2(C-3), 117.2

(C-5). 以上数据与文献[9]报道的基本一致, 故鉴定化合物 5 为反式对羟基肉桂酸.

化合物 6: 白色粉末, 分子式为 C₉H₈O₃. ¹H NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ: 8.82(1H, *d*, *J*=16.2 Hz, H-7), 7.77(1H, *d*, *J*=7.8 Hz, H-6), 7.29(1H, *m*, H-4), 7.27(1H, *d*, *J*=16.2 Hz, H-8), 7.17(1H, *d*, *J*=8.4 Hz, H-3), 6.95(1H, *t*, *J*=7.8 Hz, H-5); ¹³C NMR(150 MHz, C₅D₅N) δ: 170.4(C-9), 158.6(C-2), 140.9(C-7), 132.0(C-4), 129.7(C-6), 123.2(C-1), 120.5(C-5), 120.2(C-8), 117.3(C-3). 以上数据与文献[10]报道的基本一致, 故鉴定化合物 6 为反式邻羟基肉桂酸.

化合物 7: 淡黄色粉末, 分子式为 C₉H₈O₄. ¹H NMR(600 MHz, C₅D₅N) δ: 8.15(1H, *d*, *J*=15.6 Hz, H-7), 7.68(1H, *s*, H-2), 7.25(1H, *d*, *J*=7.8 Hz, H-6), 7.23(1H, *d*, *J*=7.8 Hz, H-5), 6.85(1H, *d*, *J*=16.2 Hz, H-8); ¹³C NMR(150 MHz, C₅D₅N) δ: 170.1(C-9), 150.4(C-4), 147.9(C-3), 145.5(C-7), 127.4(C-1), 122.1(C-6), 117.0(C-5), 117.0(C-8), 115.9(C-2). 以上数据与文献[11]报道的基本一致, 故鉴定化合物 7 为反式咖啡酸.

化合物 8: 白色粉末, 分子式为 C₁₀H₁₀O₄. ¹H NMR(600 MHz, C₅D₅N) δ: 8.14(1H, *d*, *J*=15.6 Hz, H-7), 7.36(1H, *br s*, H-2), 7.29(1H, *dd*, *J*=

8.4, 1.8 Hz, H-6), 7.23 (1H, overlap, H-2), 6.90 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H-8), 3.78 (3H, s, 3-OMe); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 170.2 (C-9), 151.1 (C-3), 149.3 (C-4), 145.3 (C-7), 127.2 (C-1), 124.2 (C-6), 117.6 (C-2), 117.1 (C-5), 111.7 (C-8), 56.1 (3-OMe). 以上数据与文献 [12] 报道的基本一致, 故鉴定化合物 8 为反式阿魏酸.

化合物 9: 淡黄色粉末, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$. ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.53 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H-7), 7.03 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, $J=7.8, 1.8$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 6.25 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H-8), 4.21 (2H, q, $J=7.2$ Hz, H-1'), 1.31 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-2'); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 169.5 (C-9), 149.7 (C-4), 147.0 (C-3), 146.9 (C-7), 127.8 (C-1), 123.1 (C-6), 116.6 (C-5), 115.2 (C-2), 115.2 (C-8), 61.6 (C-1'), 14.8 (C-2'). 以上数据与文献 [13] 报道的基本一致, 故鉴定化合物 9 为反式咖啡酸乙酯.

化合物 10: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$. ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.07 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 7.73 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5), 7.62 (1H, t, $J=7.8$ Hz, H-7), 7.40 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-8), 7.36 (1H, t, $J=7.8$ Hz, H-6), 6.50 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3). 以上 H 谱数据与文献 [14] 报道的基本一致, 故鉴定化合物 10 为香豆素.

化合物 11: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$. ^1H NMR (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.66 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 7.40 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 7.04 (1H, m, H-6), 7.02 (1H, br s, H-8), 6.26 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 162.8 (C-2), 161.0 (C-7), 156.5 (C-9), 144.0 (C-4), 129.7 (C-5), 113.7 (C-3), 111.8 (C-6), 111.7 (C-10), 103.1 (C-8). 以上数据与文献 [15] 报道的基本一致, 故鉴定化合物 11 为 7-羟基香豆素.

化合物 12: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$. ^1H NMR (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.65 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 7.30 (1H, s, H-8), 7.17 (1H, s, H-5), 6.28 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 162.1 (C-2), 152.8 (C-7), 145.1 (C-6), 144.5 (C-4), 113.3 (C-5), 112.3 (C-3), 111.8 (C-10), 103.9 (C-8), 其中 C-9 被溶剂峰覆盖. 以上数据与文献 [16] 报道的基本一致, 故鉴定化合物 12 为 6,7-二羟基香豆素.

化合物 13: 黄色油状物, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.50 (1H, dd, $J=15.0, 12.0$ Hz, H-11), 6.18 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-12), 6.12 (1H, t, $J=11.4$ Hz, H-10), 5.91 (1H, m, H-9), 2.55 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-14), 2.35 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-2), 2.31 (2H, m, H-8), 1.64 (2H, m, H-15), 1.26 ~ 1.44 (3-7, 16, 17-H₂), 0.90 (3H, t, $J=6.6$ Hz, H-18); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 201.6 (C-13), 179.3 (C-1), 142.8 (C-9), 137.3 (C-11), 129.5 (C-12), 127.1 (C-10), 11.4 (C-14), 34.1 (C-2), 31.7 (C-16), 29.3 (C-5), 29.1 (C-4), 29.1 (C-6), 29.0 (C-7), 28.4 (C-8), 24.8 (C-3), 24.3 (C-15), 22.7 (C-17), 14.1 (C-18). 以上数据与文献 [17, 18] 报道的基本一致, 故鉴定化合物 13 为 (9Z, 11E)-13-氧代-9,11-十八碳二烯酸.

化合物 14: 白色结晶, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$. ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H-7), 7.05 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, $J=7.8, 1.8$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5), 6.26 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-8), 5.34 (1H, m, H-3'), 4.17 (1H, m, H-5'), 3.74 (1H, dd, $J=8.4, 3.0$ Hz, H-4'), 2.05 ~ 2.23 (4H, m, 2'-H₂, 6'-H₂); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 177.1 (C-7'), 168.8 (C-9), 149.7 (C-4), 147.2 (C-7), 146.9 (C-3), 127.9 (C-1), 123.1 (C-6), 116.6 (C-5), 115.3 (C-2), 115.3 (C-8), 76.2 (C-1'), 73.5 (C-3'), 72.1 (C-4'), 71.4 (C-5'), 38.8 (C-2'), 38.3 (C-6'). 以上数据与文献 [19] 报道的基本一致, 故鉴定化合物 14 为绿原酸.

化合物 15: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_9$. ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.37 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7), 7.02 (1H, br s, H-2), 6.97 (1H, dd, $J=8.4, 1.8$ Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5), 6.10 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-8), 4.99 (1H, dd, $J=9.0, 5.4$ Hz, H-3'), 3.87 (1H, m, H-5'), 3.57 (1H, m, H-4'), 3.55 (3H, s, -OCH₃), 2.08 ~ 2.13 (2H, m, H-2'a, H-6'a), 1.91 (1H, dd, $J=13.2, 3.0$ Hz, H-2'b), 1.75 (1H, m, H-6'b); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 173.7 (C-7'), 165.5 (C-9), 148.6 (C-4), 145.7 (C-3), 145.3 (C-7), 125.4 (C-1), 121.5 (C-6), 115.9 (C-5), 114.6 (C-2), 113.9 (C-8), 73.0 (C-1'), 71.1 (C-4'), 69.3 (C-3'), 66.8 (C-5'), 51.9 (-OCH₃), 37.3 (C-2'), 35.1 (C-6'). 以上数据与文献 [20] 报道的基本一致, 故鉴定化合物 15 为绿原酸甲酯.

化合物 16: 白色粉末, 分子式为 $C_{26}H_{32}O_{11}$. 1H NMR(600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.05(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.96(1H, d, J = 1.2 Hz, H-2'), 6.89(1H, d, J = 1.2 Hz, H-2), 6.86(1H, dd, J = 8.4, 1.2 Hz, H-6'), 6.76(1H, dd, J = 7.8, 1.2 Hz, H-6), 6.73(1H, d, J = 7.8 Hz, H-5), 4.89(1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'') 4.67(1H, d, J = 4.2 Hz, H-7') 4.61(1H, d, J = 4.2 Hz, H-7) 4.13(2H, m, H-9a, H-9'a) 3.77(3H, s, 3-OMe) 3.76(3H, s, 3'-OMe) 3.75(1H, overlap, H-9b) 3.74(1H, overlap, H-9'b) 3.67(1H, br d, J = 11.4 Hz, H-6''a) 3.46(1H, dd, J = 11.4, 5.4 Hz, H-6''b) 3.04(2H, m, H-8, H-8') 3.17~3.28(4H, m, H-2''~5''); ^{13}C NMR(150 MHz, DMSO- d_6) δ : 149.1(C-3), 147.7(C-3'), 146.1(C-4'), 146.0(C-4), 135.4(C-1), 132.4(C-1'), 118.9(C-6'), 118.3(C-6), 115.3(C-5), 115.3(C-5'), 110.6(C-2), 110.5(C-2'), 100.2(C-1''), 85.4(C-7'), 85.1(C-7), 77.2(C-5''), 77.0(C-3''), 73.4(C-2''), 71.2(C-9), 71.1(C-9'), 69.8(C-4''), 60.8(C-6''), 55.8(3'-OMe), 55.7(3-OMe), 53.9(C-8), 53.7(C-8'). 以上数据与文献[21]报道的基本一致, 故鉴定化合物 16 为松脂素- β -D-吡喃葡萄糖苷.

化合物 17: 白色粉末, 分子式为 $C_{26}H_{32}O_{11}$. 1H NMR(600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.03(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5) 6.95(1H, br s, H-2) 6.88(1H, s, H-2') 6.86(1H, br d, J = 8.4 Hz, H-6) 6.73(2H, br s, H-5', H-6') 4.87(1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'') 4.75(1H, d, J = 6.0 Hz, H-7') 4.36(1H, d, J = 6.6 Hz, H-7) 4.07(1H, d, J = 9.6 Hz, H-9a) 3.75(6H, s, 3-OMe, 3'-OMe) 3.74(1H, m, H-9b) 3.72(1H, m, H-9'a) 3.65(1H, br d, J = 11.4 Hz, H-6''a) 3.34(1H, m, H-8') 3.14(1H, m, H-9'b) 3.10~3.34(5H, m, H-2''~6'') 2.82(1H, m, H-8); ^{13}C NMR(150 MHz, DMSO- d_6) δ : 148.9(C-3), 147.4(C-3'), 145.9(C-4), 145.3(C-4'), 135.3(C-1), 129.6(C-1'), 118.2(C-6), 117.9(C-6'), 115.2(C-5), 115.1(C-5'), 110.4(C-2), 110.0(C-2'), 100.1(C-1''), 86.8(C-7), 81.4(C-7'), 77.1(C-5''), 76.9(C-3''), 73.3(C-2''), 70.3(C-9), 69.7(C-4''), 69.1(C-9'), 60.7(C-6''), 55.7(3'-OMe), 55.6(3-OMe), 54.1(C-8), 49.4(C-8'). 以上数据与文献[22, 23]报道的基本一致, 故鉴定化合物 17 为表松脂素 4-O-吡喃葡萄糖苷.

化合物 18: 白色粉末, 分子式为 $C_{26}H_{32}O_{11}$. 1H NMR(600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.04(1H, d, J =

8.4 Hz, H-5) 6.95(1H, d, J = 1.8 Hz, H-2) 6.89(1H, d, J = 1.8 Hz, H-2') 6.83(1H, dd, J = 8.4, 1.2 Hz, H-6) 6.76(1H, dd, J = 8.4, 1.8 Hz, H-6') 6.72(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5') 4.88(1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'') 4.79(1H, d, J = 5.4 Hz, H-7') 4.30(1H, d, J = 6.6 Hz, H-7) 4.05(1H, d, J = 9.0 Hz, H-9a) 3.76(3H, s, 3-OMe) 3.75(3H, s, 3'-OMe) 3.74(1H, m, H-9b) 3.72(1H, m, H-9'a) 3.36(1H, overlap, H-8') 3.16(1H, m, H-9'b) 3.06~3.31(6H, m, H-2''~6'') 2.82(1H, m, H-8); ^{13}C NMR(150 MHz, DMSO- d_6) δ : 148.6(C-3'), 147.6(C-3), 146.0(C-4), 145.4(C-4'), 132.4(C-1'), 132.3(C-1), 118.7(C-6), 117.6(C-6'), 115.2(C-5'), 114.8(C-5), 110.3(C-2), 109.9(C-2'), 100.1(C-1''), 87.1(C-7), 81.2(C-7'), 77.1(C-5''), 76.9(C-3''), 73.3(C-2''), 70.4(C-9), 69.7(C-4''), 68.9(C-9'), 60.7(C-6''), 55.7(3'-OMe), 55.6(3-OMe), 54.0(C-8), 49.4(C-8'). 以上数据与文献[22, 23]报道的基本一致, 故鉴定化合物 18 为表松脂素 4'-O-吡喃葡萄糖苷.

4 结语

本文从川西小黄菊中分离鉴定的 18 个化合物, 其中 1~3 为小分子芳香类化合物 4~9 为苯丙酸类成分 10、12 为简单香豆素类化合物 13 为长链脂肪酸 14、15 为奎宁酸的衍生物 16~18 为双四氢喹木脂素, 展现了川西小黄菊化学成分结构类型多样性, 为进一步开发该藏药提供了科学依据.

参 考 文 献

- [1] 江纪武. 拉汉药用植物名称和检索手册[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1990: 1111.
- [2] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志[M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991: 455.
- [3] 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, 1997: 2604.
- [4] 张亚梅, 杜小浪, 钟国跃. 藏族药打箭菊的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(19): 222-225.
- [5] 向梅先, 胡亚京, 闫云君. 血三七乙酸乙酯部位化学成分研究[J]. 中药材, 2012, 35(10): 1610-1614.
- [6] 阎新佳, 项峥, 温静, 等. 中药连翘的酚酸类化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2017, 52(2): 105-108.
- [7] 荆文光, 王智民, 赵叶, 等. 芸薹子化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(13): 2521-2525.

- [8] 范妙璇,王宏洁,李晓明,等. 小承气汤化学成分研究及挥发油成分分析[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(9): 1027-1031.
- [9] 宋仕鹏,江凡,李春晖,等. 羊耳蒜化学成分的研究[J]. 中国药理学杂志, 2018, 53(2): 104-108.
- [10] 杨琳,赵庆春,谭菁菁,等. 桂枝的化学成分研究[J]. 实用药物与临床, 2010, 13(3): 183-185.
- [11] 任东春,杨念云,钱士辉,等. 川芎地上部分化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(14): 1418-1420.
- [12] 赵爱红,杨秀伟. 兴安白芷脂溶性部位中新的天然产物[J]. 中草药, 2014, 45(13): 1820-1828.
- [13] 戴忠,王峰,王钢力,等. 穗花蛇菰的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(21): 1798-1800.
- [14] 莫顺燕,杨永春,石建功. 桑黄化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2003, 28(4): 54-56.
- [15] 黄圣卓,马青云,刘玉清,等. 尖瓣瑞香化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(1): 64-69.
- [16] 刘晖晖,于永明,张涛,等. 半边铁角蕨化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2017, 52(2): 100-104.
- [17] CANTRELL C L, CASE B P, MENA E E, et al. Isolation and identification of antifungal fatty acids from the basidiomycete *Gomphus floccosus* [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(13): 5062-5068.
- [18] YOSHIKAWA M, SHIMADA H, MATSUDA H, et al. Bioactive constituents of Chinese natural medicines. I. New sesquiterpene ketones with vasorelaxant effect from Chinese moxa, the processed leaves of *Artemisia argyi* Levl. et Vant.: moxartenone and moxartenolide [J]. Chem Pharm Bull(Tokyo), 1996, 44(9): 1656-1662.
- [19] 王彦志,曾光,张萌,等. 九节菖蒲化学成分研究[J]. 中草药, 2014, 45(9): 1219-1222.
- [20] 沈寿茂,张晶,李广志,等. 一点红地上部分的化学成分研究(II) [J]. 中国药理学杂志, 2013, 48(21): 1815-1819.
- [21] 王福男. 中药连翘的化学成分研究[D]. 北京: 中国协和医科大学, 2009.
- [22] RAHMAN M M A, DEWICK P M, JACKSON D E, et al. Lignans of *Forsythia intermedia* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(6): 1971-1980.
- [23] 范毅,陈玲,朱杰,等. 连翘叶化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(24): 22-25.

(责任编辑 刘钊)