

•化学成分研究•

藏药阿夏塞尔郡的化学成分研究

林朝展¹, 祝晨蓀¹, 贝日·泽仁达瓦², 胡敏¹, 康萨·索朗其美² (1. 广州中医药大学临床药理研究所, 广东广州 510405; 2. 西藏藏医学院藏医药科技研究所, 西藏 拉萨 850000)

摘要: **目的** 研究藏药阿夏塞尔郡(打箭菊)中的化学成分, 为阐明其药效物质及作用机制奠定基础。**方法** 采用正相硅胶、反相硅胶、Sephadex LH-20 等现代色谱技术对打箭菊药材甲醇提取物进行分离纯化, 综合运用质谱(MS)及核磁共振光谱(¹H-NMR、¹³C NMR)等现代波谱学方法和技术对化合物的结构进行鉴定。**结果** 从阿夏塞尔郡的乙酸乙酯部位和正丁醇部位分离得到 14 个黄酮类化合物: 首蓿素(tricin, 1)、4-甲氧基-首蓿素(4-methoxy-tricin, 2)、洋芹素(apiolin, 3)、木犀草素(luteolin, 4)、槲皮素(quercetin, 5)、甲氧基寿菊素(axillarin, 6)、木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷(luteolin-7-O-β-D-glucoside, 7)、洋芹素-7-O-β-D-葡萄糖苷(apiolin-7-O-β-D-glucoside, 8)、洋芹素-7-O-β-D-葡萄糖醛酸甲酯(apigenin-7-O-β-D-glucuronic acid methyl ester, 9)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷(quercetin-3-O-β-D-glucoside, 10)、6-羟基-木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷(6-hydroxy-luteolin-7-O-β-D-glucoside, 11)、木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖醛酸苷(luteolin-7-O-β-D-glucoside aid, 12)、洋芹素-7-O-β-D-葡萄糖醛酸苷(scopoletin-7-O-β-D-glucoside aid, 13)、金圣草素-7-O-β-D-葡萄糖醛酸苷(chrysoeriol-7-O-β-D-glucoside aid, 14)。**结论** 化合物 8~14 均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 菊科; 匹菊属; 阿夏塞尔郡; 化学成分; 黄酮

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-9783(2014)02-0192-05

doi: 10.3969/j.issn.1003-9783.2014.02.020

Study on Chemical Constituents from Tibetan Herb *Pyrethrumta tsienense*

LIN Chaozhan¹, ZHU Chenchen¹, BEI-RI·Zerendawa², HU Min¹, KANG-SA·Suolangqimei² (1. Institute of Clinical Pharmacology, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510405, China; 2. Science and Technology Institute of Tibetan Medicine, Tibetan Traditional Medical College, Lasa 850000 Tibet, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of Tibetan herb *Pyrethrumta tsienense* (Bur. et Franch.) Ling, thus to supply evidence for its pharmacological research and therapeutic mechanism. **Methods** The components of methanol extract of *Pyrethrumta tsienense* (Bur. et Franch.) Ling was isolated and purified by normal phase silica gel, reversed phase silica gel and Sephadex LH-20. The structures of compounds were identified by spectral analysis of mass spectrum and NMR(¹H-NMR, ¹³C NMR) spectrum. **Results** Fourteen flavonoids were obtained from ethyl acetate fraction and n-butanol fraction, and they were triclin(1), 4-methoxy-tricin(2), apiolin(3), luteolin(4), quercetin(5), axillarin(6), luteolin-7-O-β-D-glucoside(7), apiolin-7-O-β-D-glucoside(8), apigenin-7-O-β-D-glucuronic acid methyl ester(9), quercetin-3-O-β-D-glucoside(10), 6-hydroxy-luteolin-7-O-β-D-glucoside(11), luteolin-7-O-β-D-glucoside aid(12), scopoletin-7-O-β-D-glucoside aid(13), and chrysoeriol-7-O-

收稿日期: 2013-11-19

作者简介: 林朝展, 男, 副教授。研究方向: 中药药效物质基础及新药研制。Email: linchaozhan@sina.com。通讯作者: 祝晨蓀, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 中药与天然药物化学成分及质量评价研究。Email: zhuchenchen@vip.sina.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目(30960530/H2803)。

β -D-glucoside aid(14). **Conclusion** Compounds 8-14 have been isolated from the *Pyrethrumta* genus for the first time.

Keywords: Compositae; *Pyrethrumta*; *Pyrethrumta tsienense* (Bur. et Franch.) Ling; Chemical constituents; Flavonoids

藏药阿夏塞尔郡为菊科匹菊属植物川西小黄菊 *Pyrethrumta tsienense* (Bur. et Franch.) Ling 的干燥地上部分, 主要分布于青海西南部、四川西南部及西北部、云南西北部及西藏东部。阿夏塞尔郡又名打箭菊、鞑新菊, 是一种常用的藏族草药, 具有清热解毒、祛风除湿、消炎止痛的功效, 在临床上主要用于治疗头痛, 头伤, 跌打损伤, 湿热, 疮疡, 伤口流黄水, 黄水疮, 肝炎等^[1-2]。现有文献资料对于该植物的研究主要是原植物的鉴定, 药材的性状鉴别研究, 本课题组前期研究发现打箭菊对 D- 半乳糖胺所致大鼠急性肝损伤具有显著的保护作用^[3], 但打箭菊保肝的药效物质基础尚未明确。

为了进一步阐明阿夏塞尔郡保肝作用的有效成分及其作用机制, 本文从藏药阿夏塞尔郡的甲醇提取物乙酸乙酯部位和正丁醇部位分离并鉴定出 14 个黄酮类化合物, 分别鉴定为苜蓿素(tricin, 1)、4, - 甲氧基 - 苜蓿素(4, -methoxy-tricin, 2)、洋芹素(apiolin, 3)、木犀草素(luteolin, 4)、槲皮素(querctin, 5)、甲氧基寿菊素(axillarin, 6)、木犀草素-7-O- β -D- 葡萄糖苷(luteolin-7-O- β -D-glucoside, 7)、洋芹素-7-O- β -D- 葡萄糖苷(apiolin-7-O- β -D-glucoside, 8)、洋芹素-7-O- β -D- 葡萄糖醛酸甲酯(apigenin-7-O- β -D-glucuronic acid methyl ester, 9)、槲皮素-3-O- 葡萄糖苷(querctin-3-O- β -D-glucoside, 10)、6- 羟基 - 木犀草素-7-O- β -D- 葡萄糖苷(6-hydroxy-luteolin-7-O- β -D-glucoside, 11)、木犀草素-7-O- β -D- 葡萄糖醛酸苷(luteolin-7-O- β -D-glucoside aid, 12)、洋芹素-7-O- β -D- 葡萄糖醛酸苷(scopoletin-7-O- β -D-glucoside aid, 13)、金圣草素-7-O- β -D- 葡萄糖醛酸苷(chrysoeriol-7-O- β -D- glucoside aid, 14)。其中, 化合物 8、9、10、11、12、13、14 均为首次从该属植物中分离得到。

1 材料与仪器

旋转薄膜蒸发器 RE-5299, 巩义市予华仪器有

限责任公司; Agilent 1260 高效液相色谱仪, 美国安捷伦科技有限公司; 超声波清洗机, 中国华南超声设备厂; AVANCE DRX-500 MHz 超导核磁共振仪, 瑞士 Bruker; VG ZAB-HS 质谱仪, 英国 VG 公司。柱层析硅胶和薄层层析硅胶, 青岛海洋化工厂; 所有分离用有机溶剂均为国产分析纯, 广州化学试剂厂; 反相硅胶, ODS RP-C₁₈ (40~63 m), Merck KGaA, 德国; Sephadex LH-20, 25-100 μ m, Fluka BioChemika, Buchs, 瑞士; 氘代试剂, DMSO-d₆ 和 CD₃Cl, NORELL, 美国。

阿夏塞尔郡样品, 2009 年 6 月采自西藏林芝地区, 经西藏藏医学院康萨·索朗其美教授鉴定学名为菊科匹菊属植物川西小黄菊 *Pyrethrumta tsienense* (Bur. et Franch.) Ling, 凭证标本(PT-200906)现保存于广州中医药大学临床药理研究所。

2 提取与分离

取干燥阿夏塞尔郡粗粉 9.0 kg, 用甲醇(120 L)进行渗漉提取, 将提取液减压浓缩。将浓缩液混悬于 4.0 L 蒸馏水中, 依次用石油醚(5 $\times$ 4 L)、乙酸乙酯(3 $\times$ 4 L)、正丁醇(5 $\times$ 4 L)进行萃取, 将萃取液分别进行减压浓缩得到浸膏, 其中, 乙酸乙酯提取物 97.3 g, 正丁醇提取物 250 g。乙酸乙酯萃取部位 90 g, 经硅胶柱色谱氯仿-甲醇(50:1 $\rightarrow$ 1:1)、最后甲醇梯度洗脱, 得到 14 个流分(Fr.1 $\rightarrow$ Fr.14)。Fr.7 经硅胶柱色谱氯仿-甲醇(100:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱, 得到化合物 1 (533.1 mg); Fr.8 经硅胶柱色谱氯仿-甲醇(100:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱, 得到化合物 2(53 mg); Fr.9 经硅胶柱色谱氯仿-甲醇(100:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱, 得到化合物 3(50 mg); Fr.10 经正相硅胶柱和 Sephadex LH-20 柱反复洗脱, 得到化合物 4 (346.3 mg)和化合物 5(19.7 mg); Fr.13 经硅胶柱色谱氯仿-甲醇(100:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱, 得到 Fr.13-2, Fr.13-2 再经 ODS RP-C₁₈ 30 %甲醇洗脱, 得到化合物 6(2.5 mg); Fr.14 经正相硅胶柱和 Sephadex LH-20 柱反复洗脱, 得到化合物 7(114.2 mg)和化合

物 8(217 mg)。正丁醇部位 240 g, 经大孔树脂 HP-20, 水、甲醇-水(10 %→100 %)梯度洗脱得到 4 个流份(Fr.1→Fr.4)。Fr.3 和 Fr.4 经 Sephadex LH-20 和 ODS RP-C₁₈ 柱反复洗脱, 得到化合物 9(29.6 mg)、10(151.9 mg)、11(38.9 mg)、12(347.5 mg)、13(112.7 mg)和 14(20.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色针状结晶, FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]反应呈阳性, 提示含有酚羟基。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ: 13.76(1H, s, 5-OH), 7.00(1H, s, H-3), 6.75 和 6.87 (各 1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6 和 H-8), 7.43 (各 1H, s, H-2' 和 H-6'), 3.87 (3H, s, -OCH₃), 3.87 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ: 163.2(C-2), 104.6(C-3), 182.8(C-4), 164.7(C-5), 100.1(C-6), 165.9(C-7), 95.1(C-8), 158.7 (C-9), 105.1 (C-10), 56.7 (3', 5'-OCH₃), 121.5 (C-1'), 105.4 (C-2', C-6'), 149.4(C-3', C-5'), 142.2(C-4')。以上数据与文献^[4]报道基本一致, 故鉴定化合物 1 为 5, 7, 4, - 三羟基-3', 5, - 二甲氧基黄酮即苜蓿素(tiricin)。

化合物 2 黄色针状结晶, FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]反应呈阳性, 提示含有酚羟基。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ: 13.63(1H, s, 5-OH), 7.04(1H, s, H-3), 6.87 和 6.76(各 1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6 和 H-8), 7.33 (各 1H, s, H-2' 和 H-6'), 3.83(3H, s, -OCH₃), 3.83 (3H, s, -OCH₃), 3.95 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ: 166.2 (C-2), 104.8 (C-3), 182.7(C-4), 158.7(C-5), 100.2(C-6), 163.9 (C-7), 95.2(C-8), 163.2(C-9), 106.0(C-10), 56.4 (3', 5'-OCH₃), 60.8(4'-OCH₃), 127.2(C-1'), 105.2 (C-2', C-6'), 154.2(C-3', C-5'), 142.2(C-4')。以上数据与文献^[5]报道基本一致, 鉴定化合物 2 为 5, 7- 二羟基-3', 4', 5'- 三甲氧基黄酮即 4, - 甲氧基苜蓿素(4, -methoxytiricin)。

化合物 3 黄色粉末, 易溶于甲醇, FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]反应呈阳性, 提示含有酚羟基。ESI-MS *m/z* 269[M-H]⁻。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ: 13.71(1H, s, 5-OH), 6.87(1H, s, H-3), 6.81 和 6.74(各 1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6 和 H-8), 7.90(2H, d, *J*=8.5 Hz), 7.22(2H, d, *J*=8.5 Hz); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ: 165.7(C-2), 103.7(C-3), 182.5(C-4), 162.9

(C-5), 99.8(C-6), 164.3(C-7), 94.6(C-8), 158.6 (C-9), 104.8 (C-10), 122.1 (C-1'), 128.7(C-2', C-6'), 116.6(C-3', C-5'), 162.4(C-4')。与文献^[6]对照, 鉴定化合物 3 为 5, 7, 4, - 三羟基黄酮即洋芹素(apigenin)。

化合物 4 黄色粉末, 易溶于甲醇, 遇 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显蓝色, 提示含有酚羟基。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ: 12.95 (1H, s, 5-OH), 6.64 (1H, s, H-3), 6.19 和 6.44 (各 1H, d, *J*=1.6 Hz, H-6 和 H-8), 7.33(1H, br.s), 6.90(1H, d, *J*=8.4 Hz); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ: 163.9(C-2), 102.8(C-3), 181.2(C-4), 161.4(C-5), 98.8(C-6), 164.0(C-7), 93.8(C-8), 157.3(C-9), 103.7(C-10), 121.3 (C-1'), 113.5 (C-2'), 145.5 (C-3'), 149.7 (C-4'), 116.1(C-5'), 118.8(C-6')。与文献^[7]对照, 鉴定化合物 4 为 5, 7, 3, 4, - 四羟基黄酮即木犀草素(luteolin)。

化合物 5 淡黄色粉末, 易溶于甲醇, 遇 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显蓝色, 提示含有酚羟基。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ: 13.35 (1H, s, 5-OH), 6.77 和 6.73 (各 1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6 和 H-8), 8.63 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-2'), 7.40(1H, d, *J*=8.5 Hz, H-5'), 8.10 (1H, dd, *J*=8.5, 2.0 Hz, H-6'); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ: 145.9(C-2), 136.2 (C-3), 175.5(C-4), 155.7(C-5), 92.5(C-6), 163.8 (C-7), 97.4(C-8), 160.7(C-9), 102.7(C-10), 121.3 (C-1'), 114.8(C-2'), 116.6(C-3'), 162.4(C-4'), 114.9(C-5'), 119.3(C-6')。与文献^[8]对照, 鉴定化合物 5 为 3, 5, 7, 3, 4, - 五羟基黄酮即槲皮素(querletin)。

化合物 6 黄色粉末, 易溶于甲醇, 遇 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显蓝色, 提示含有酚羟基。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ: 13.23(1H, s, 5-OH), 6.73 (1H, s, H-8), 8.63(1H, d, *J*=1.6 Hz, H-2'), 7.40 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-5'), 8.10(1H, dd, *J*=8.5, 2.0 Hz, H-6'), 3.98(3H, s, -OCH₃), 3.87(3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ: 150.9 (C-2), 136.2(C-3), 175.7(C-4), 150.7(C-5), 130.6 (C-6), 157.4(C-7), 89.3(C-8), 147.7(C-9), 104.0 (C-10), 121.4(C-1'), 114.9(C-2'), 145.4(C-3'), 146.6(C-4'), 114.9 (C-5'), 119.4 (C-6'), 58.9 (3-OCH₃), 54.6(6-OCH₃)。与文献^[9]对照, 鉴定化合

物 6 为 5, 7, 3', 4'-四羟基-3, 6-二甲氧基黄酮即甲氧基寿菊素(axillarin)。

化合物 7 黄色粉末, 微溶于甲醇, 遇 $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色, 提示含有酚羟基。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500 MHz) δ : 13.64 (1H, s, 5-OH), 6.94 (1H, s, H-3), 6.86 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-6), 7.00 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-8), 7.90 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.30 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.50 (1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 5.80 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 4.20 (1H, m, H-2''), 4.47~4.23 (4H, m), 4.60 (1H, dd, $J=12.0, 2.0$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 125 MHz) δ : 164.3 (C-2), 104.4 (C-3), 183.2 (C-4), 162.9 (C-5), 100.9 (C-6), 165.6 (C-7), 95.6 (C-8), 158.2 (C-9), 106.9 (C-10), 123.0 (C-1'), 115.0 (C-2'), 148.1 (C-3'), 152.2 (C-4'), 117.2 (C-5'), 120.0 (C-6'), 102.1 (C-1''), 75.1 (C-2''), 78.8 (C-3''), 71.4 (C-4''), 79.6 (C-5''), 62.7 (C-6'')。与文献^[10]对照, 鉴定化合物 7 为木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷(luteolin-7-O- β -D-glucoside)。

化合物 8 淡黄色粉末, 微溶于甲醇, 遇 $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色, 提示含有酚羟基。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500 MHz) δ : 13.64 (1H, s, 5-OH), 6.94 (1H, s, H-3), 6.90 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-6), 7.10 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-8), 7.90 (2H, dd, $J=7.0, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 7.20 (2H, d, $J=7.0, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 5.88 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 4.20 (1H, m, H-2''), 4.47~4.23 (4H, m), 4.40 (1H, dd, $J=12.0, 2.0$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 125 MHz) δ : 165.5 (C-2), 104.5 (C-3), 183.4 (C-4), 163.0 (C-5), 102.3 (C-6), 164.6 (C-7), 95.9 (C-8), 158.4 (C-9), 107.0 (C-10), 123.8 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 117.4 (C-3', 5'), 163.3 (C-4'), 102.1 (C-1''), 75.3 (C-2''), 79.0 (C-3''), 71.6 (C-4''), 79.7 (C-5''), 62.8 (C-6'')。与文献^[11]对照, 鉴定化合物 8 为洋芹素-7-O- β -D-葡萄糖苷(apigenin-7-O- β -D-glucoside)。

化合物 9 淡黄色粉末, 微溶于甲醇, 加热易溶于甲醇和水的混合溶液, 与三氯化铝反应显亮黄色, 在紫外 366 nm 下有亮黄色斑点, 提示该化合物为黄酮类成分。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500 MHz) δ : 6.90 (1H, s, H-3), 6.80 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-6), 7.64 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-8), 7.90 (2H, dd, $J=9.0, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J=9.0, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 5.83

(1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1''), 4.20 (1H, m, H-2''), 4.22~3.17 (4H, m), 4.20 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 125 MHz) δ : 164.4 (C-2), 103.2 (C-3), 182.1 (C-4), 161.4 (C-5), 99.3 (C-6), 162.4 (C-7), 95.8 (C-8), 156.9 (C-9), 105.5 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.7 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 161.2 (C-4'), 99.1 (C-1''), 72.7 (C-2''), 75.2 (C-3''), 71.4 (C-4''), 75.4 (C-5''), 169.2 (C-6''), 52.1 (6''-OCH₃)。与结合文献^[12]对照, 鉴定化合物 9 为洋芹素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷甲酯(apigenin-7-O- β -D-glucuronide methyl)。

化合物 10 黄色粉末, 易溶于甲醇, 遇 $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色, 提示含有酚羟基。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500 MHz) δ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 6.19 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.39 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.57 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.83 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.57 (1H, dd, $J=8.5, 2.2$ Hz, H-6'), 5.50 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 5.30~3.16 (4H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 125 MHz) δ : 156.0 (C-2), 133.3 (C-3), 177.3 (C-4), 161.2 (C-5), 98.5 (C-6), 164.3 (C-7), 93.6 (C-8), 156.5 (C-9), 104.0 (C-10), 121.1 (C-1'), 116.2 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.4 (C-4'), 115.1 (C-5'), 121.3 (C-6'), 100.8 (C-1''), 74.2 (C-2''), 76.4 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.5 (C-5''), 60.9 (C-6'')。与文献^[13]对照, 鉴定化合物 10 为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷(quercetin-3-O- β -D-glucoside)。

化合物 11 黄色粉末, 易溶于甲醇, 遇 $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色, 提示含有酚羟基。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500 MHz) δ : 12.70 (1H, s, 5-OH), 6.95 (1H, s, H-3), 6.80 (1H, s, H-8), 7.40 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.40 (1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 5.10 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H-1''), 4.70~3.70 (4H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 125 MHz) δ : 164.3 (C-2), 102.9 (C-3), 182.3 (C-4), 149.1 (C-5), 130.5 (C-6), 151.3 (C-7), 94.0 (C-8), 149.7 (C-9), 105.8 (C-10), 119.0 (C-1'), 128.6 (C-2'), 146.6 (C-3'), 145.8 (C-4'), 115.9 (C-5'), 121.6 (C-6'), 100.9 (C-1''), 73.2 (C-2''), 75.8 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.3 (C-5''), 60.7 (C-6'')。与文献^[14]对照, 鉴定化合物 11 为 6-羟基-木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖(6-hydroxyluteolin-7-O- β -glucoside)。

化合物 12 淡黄色粉末, 微溶于甲醇, 遇 $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色, 提示含有酚羟基。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500 MHz) δ : 13.00(1H, s, 5-OH), 6.98(1H, s, H-3), 6.86(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.47(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.43(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.90(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.45(1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 5.50(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 5.30~3.16(4H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 125 MHz) δ : 164.5(C-2), 103.2(C-3), 181.9(C-4), 161.2(C-5), 99.4(C-6), 162.5(C-7), 94.6(C-8), 156.7(C-9), 105.5(C-10), 119.2(C-1'), 113.0(C-2'), 145.8(C-3'), 149.9(C-4'), 116.0(C-5'), 121.4(C-6'), 99.2(C-1''), 72.8(C-2''), 75.4(C-3''), 71.3(C-4''), 75.6(C-5''), 170.1(C-6'')。与文献^[12]对照, 鉴定化合物 12 为木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(luteolin-7-O- β -D-glucuronide)。

化合物 13 淡黄色粉末, 微溶于甲醇, 遇 $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色, 提示含有酚羟基。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500 MHz) δ : 13.64(1H, s, 5-OH), 6.82(1H, s, H-3), 6.40(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.80(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.90(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.90(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.10(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 5.30~3.16(4H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 125 MHz) δ : 164.3(C-2), 102.9(C-3), 181.9(C-4), 161.6(C-5), 99.6(C-6), 162.9(C-7), 94.7(C-8), 156.9(C-9), 105.3(C-10), 120.8(C-1'), 128.6(C-2'), 116.0(C-3'), 161.0(C-4'), 116.0(C-5'), 128.6(C-6'), 99.5(C-1''), 72.9(C-2''), 74.3(C-3''), 71.9(C-4''), 76.3(C-5''), 172.6(C-6'')。与文献^[12]对照, 鉴定化合物 13 为洋芹素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(apigenin-7-O- β -D-glucuronide)。

化合物 14 黄色粉末, 微溶于甲醇, 遇 $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色, 提示含有酚羟基。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500 MHz) δ : 13.01(1H, s, 5-OH), 7.00(1H, s, H-3), 6.40(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.90(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.60(1H, s, H-2'), 6.80(1H, s, H-5'), 6.90(1H, s, H-6'), 5.10(1H, d, $J=7.0$ Hz, H-1''), 3.80~3.10(4H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 125 MHz) δ : 164.3(C-2), 104.6(C-3), 182.1(C-4), 161.2(C-5), 99.5(C-6), 162.9(C-7), 95.1(C-8),

157.0(C-9), 105.4(C-10), 119.2(C-1'), 111.1(C-2'), 151.4(C-3'), 148.3(C-4'), 116.1(C-5'), 120.3(C-6'), 103.8(C-1''), 72.9(C-2''), 74.5(C-3''), 71.8(C-4''), 76.2(C-5''), 172.6(C-6'')。与文献^[15]对照, 鉴定化合物 14 为金圣草素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(chrysoeriol-7-O- β -D-glucuronide)。

致谢:

感谢西藏藏医学院贝日·泽仁达瓦老师在收集药材中提供的帮助。

参考文献:

- [1] 孙学华, 陈静, 李小红. 藏医药治疗病毒性肝炎的临床及实验研究概况[J]. 中国民族民间医药杂志, 2002, 55(2): 75-77.
- [2] 张凌, 张道英, 顿珠, 等. 藏药打箭菊抗炎镇痛作用的初探[J]. 江西中医学院学报, 2009, 21(5): 61-62.
- [3] 林朝展, 陈德金, 贝日·泽仁达瓦, 等. 藏药打箭菊对 D-半乳糖胺所致大鼠急性肝损伤的保护作用[J]. 中药药理与临床, 2011, 27(5): 79-81.
- [4] 汪琼, 罗士德, 徐永艳. 绣球防风的化学成分研究[J]. 中草药, 2012, 43(1): 27-31.
- [5] 邵莉, 黄卫华, 张朝凤. 兜唇石斛的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(14): 1693-1695.
- [6] 周中流. 毛冬青化学成分研究[D]. 南宁: 广西师范大学, 2007.
- [7] 陶靓, 黄金程, 赵艳萍, 等. 巴东醉鱼草化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(23): 3043-3045.
- [8] 陈龙, 杜力军, 丁怡, 等. 罗布麻花化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(23): 1340-1342.
- [9] 徐凯节, 白央, 阿萍, 等. 藏药打箭菊的化学成分研究[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(11): 3018-3019.
- [10] 郭峰, 梁桥丽, 闵知大. 地胆草中黄酮成分的研究[J]. 中草药, 2002, 33(4): 303-304.
- [11] 郑丹, 张晓琦, 王英, 等. 滇桂艾纳香地上部分的化学成分[J]. 中国天然药物, 2007, 5(6): 421-424.
- [12] 霍长虹, 赵玉英, 梁鸿, 等. 滇老鼠簕化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(10): 763-765.
- [13] 张援虎, 何丽, 关焕玉, 等. 追风伞中黄酮类成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(14): 1824-1826.
- [14] Dalene DB, Elizabeth J, Christiana JM, et al. Use of countercurrent chromatography during isolation of 6-hydroxyluteolin-7-O- β -glucoside, a major antioxidant of *Athrixia phylicoides*[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(36): 6179-6186.
- [15] 解笑瑜, 苏艳芳, 柴欣, 等. 苏门白酒草化学成分研究[J]. 中草药, 2009, 40(11): 1715-1719.

(编辑: 宋威)