

- 54(2): 327-329.
- [35] Chen B, Yin H F, Wang Z S, *et al.* New synthesis of harzialactone A *via* kinetic resolution using recombinant *Fusarium proliferatum* lactonase [J]. *Tetrahedron*, 2010, 21 (2): 237-240.
- [36] Zhao P J, Li G H, Shen Y M. New chemical constituents from the endophyte *Streptomyces* species LR4612 cultivated on *Maytenus hookeri* [J]. *Chem Biodivers*, 2010, 3(3): 337-342.
- [37] 巢剑非, 殷志琦, 叶文才, 等. 构树的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(13): 1078-1080.

毛大丁草化学成分的研究 (II)

黄鸿运^{1,2}, 吴莹莹^{1,2}, 马 雪¹, 杨 畅³, 巩仔鹏³, 刘春花¹, 李勇军^{1*}

(1. 贵州医科大学民族药与中药开发应用教育部工程研究中心/省部共建药用植物功效与利用国家重点实验室, 贵州 贵阳 550004; 2. 贵州医科大学药学院, 贵州 贵阳 550004; 3. 贵州医科大学, 贵州省药物制剂重点实验室, 贵州 贵阳 550004)

摘要: 目的 研究毛大丁草 *Gerbera piloselloides* (Linn.) Cass 化学成分。方法 毛大丁草 70% 乙醇提取物采用 ODS、硅胶、Sephadex LH-20 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 从中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为齐墩果酸 (1)、2, 7-二羟基咕吨酮 (2)、丁香树脂醇-4"-O-β-D-葡萄糖苷 (3)、芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖苷 (4)、1-O-β-D-吡喃葡萄糖- (2S, 3S, 4R, 8E) -2- [(2'R) -2'-羟基棕榈酰胺] -8-十八烯-1, 3, 4-三醇 (5)、木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷 (6)、核黄素 (7)、木犀草素-7-O-β-D-芦丁糖苷 (8)、4- (4-O-β-glucopyranosyl-phenoxy) -1-O-β-glucopyranosyl-1, 3-benzenediol (9)、熊果苷 (10)、芹菜素-7-O-β-D-芦丁糖苷 (11)、告达亭 (12)、di (β-arb) (13)、fipsomin (14)。结论 化合物 1~3、5、8~9、12~14 为首次从大丁草属植物中发现。

关键词: 毛大丁草; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2022)09-2873-05

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2022.09.022

Chemical constituents from *Gerbera piloselloides* (II)

HUANG Hong-yun^{1,2}, WU Ying-ying^{1,2}, MA Xue¹, YANG Chang³, GONG Zi-peng³,
LIU Chun-hua¹, LI Yong-jun^{1*}

(1. Ministry of Education Engineering Research Center for Development and Application of Ethnic Medicine and TCM/State Key Laboratory for Functions and Applications of Medicinal Plants Co-founded by Guizhou Province and MOST, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China; 2. College of Pharmacy, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China; 3. Guizhou Provincial Key Laboratory for Pharmaceuticals, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China)

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents from *Gerbera piloselloides* (Linn.) Cass. **METHODS** The 70% ethanol extract from *G. piloselloides* was isolated and purified by ODS, silica and Sephadex LH-20, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULT** Fourteen compounds were isolated and identified as oleanic acid (1), 2, 7-dihydroxyxanthone (2), syringaresinol-4"-O-β-D-glucopyranoside (3), apigenin-7-O-β-D-glucopyranoside (4), 1-O-β-D-glucopyranosyl- (2S, 3S, 4R, 8E) -2- [(2'R) -2'-hydroxypalmitoylamino] -8-octadecene-1, 3, 4-triol (5), luteolin-7-O-β-D-glucoside (6), riboflavin (7), luteolin-7-O-β-D-lutinoside (8), 4- (4-O-β-glucopyranosyl-phenoxy) -1-O-β-

收稿日期: 2021-11-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1812403); 贵州省科技计划项目 (20192779); 贵州省科学技术厅人才团队项目 (20165677)

作者简介: 黄鸿运 (1997—), 女, 硕士生, 研究方向为中药药效物质基础及质量标准。E-mail: 2063641374@qq.com

* 通信作者: 李勇军 (1973—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药制剂工艺、质量标准及药效物质基础。E-mail: liyongjun026@

126.com

glucopyranosyl-1, 3-benzenediol (**9**), arbutin (**10**), apigenin-7-*O*- β -D-lutinoside (**11**), caudatin (**12**), di (β -arb) (**13**), fipsomin (**14**). **CONCLUSION** Compounds **1-3**、**5**、**8-9**、**12-14** are isolated from genus *Gerbera* for the first time.

KEY WORDS: *Gerbera piloselloides* (Linn.) Cass.; chemical constituents; isolation and identification

毛大丁草 *Gerbera piloselloides* (Linn.) Cass. 为菊科大丁草属多年生被毛草本植物, 主要分布于云南、四川、贵州等地区, 用于治疗感冒发热、止咳祛痰、痢疾、小儿食积、尿路结石等疾病^[1], 收录于2003年版《贵州省中药材、民族药材质量标准》^[2], 主要含香豆素类、萜类、糖苷类、甾醇类等化合物^[3], 具有止咳、平喘、化痰、抗肿瘤等药理作用^[4-6], 常与其他中药配伍成复方制剂, 如醒脾养儿颗粒^[7]。为了更好地开发利用毛大丁草, 阐明药效物质基础, 为醒脾养儿颗粒质量提升奠定基础, 本实验在前期报道的基础上^[8] 对该植物化学成分作进一步研究, 以期为其相关后续开发提供参考。

1 材料

BSM 220.4 电子天平 (上海卓精电子科技有限公司); ZF₇ 三用紫外分析仪 (巩义市予华仪器有限责任公司); JEOL-ECS 400 MHz 核磁共振波谱仪 (日本电子株式会社); UHPLC-QTOF 质谱仪 (美国 Agilent 公司); Q Exactive Plus LC-MS (美国赛默飞公司) BUCHIR-200 旋转蒸发仪 (瑞士 Buchi 公司); D-101 型大孔树脂 (天津市海光化工有限公司); 柱层析硅胶及薄层层析硅胶板 (青岛海洋化工有限公司); 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (瑞士 Pharmacia Biotech 公司)。所用试剂均为分析纯。

毛大丁草由贵州健兴药业有限公司提供, 经贵州医科大学生药学教研室刘春花副教授鉴定为菊科大丁草属植物毛大丁草 *Gerbera piloselloides* (Linn.) Cass. 的干燥全草, 标本 (编号 20191230) 保存于贵州省药物制剂重点实验室。

2 提取与分离

取干燥的毛大丁草全草 10 kg, 70% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2.5 h, 合并后减压浓缩, 得浸膏 1 099 g, 加适量水混悬后过 D-101 大孔树脂, 依次以 2.5 倍柱体积水、8 倍柱体积 85% 乙醇洗脱, 减压浓缩, 得水部位 548 g、85% 乙醇部位 341 g。

85% 乙醇部位以二氯甲烷-甲醇 (100 : 0~1 : 1) 梯度洗脱, 得到 9 个流分 Fr. 1~9。Fr. 2 经硅胶, 石油醚-乙酸乙酯 (9 : 1~1 : 1) 梯度洗脱, 得到 9 个流分 Fr. 2.1~2.9, Fr. 2.5 经硅胶, 石油

醚-乙酸乙酯 (9.5 : 0.5~8 : 2) 梯度洗脱, 得化合物 **1** (43 mg), Fr. 4 经 Sephadex LH-20, 得 7 个流分 Fr. 4.1~4.7, Fr. 4.4 经 Toyopearl HW-40C 凝胶, 得 Fr. 4.4.1, 经硅胶、Toyopearl HW-40F, 得化合物 **2** (3 mg); Fr. 4.7 经 Toyopearl HW-40F、硅胶、Sephadex LH-20, 得化合物 **3** (69 mg)。Fr. 3 经 Sephadex LH-20, 得到 4 个流分 Fr. 3.1~3.4, Fr. 3.2 经凝胶、硅胶, 得化合物 **12** (10 mg)、**14** (40 mg)。Fr. 6 经 Sephadex LH-20, 得到 5 个流分 Fr. 6.1~6.5, Fr. 6.1 析出黄色粉末, 得化合物 **4** (425 mg); Fr. 6.2 经凝胶、硅胶, 得化合物 **5** (6 mg)。Fr. 7 经 Sephadex LH-20, 得到 5 个流分 Fr. 7.1~7.5, Fr. 7.1 经凝胶、MCI, 得化合物 **6** (85 mg)、**7** (15 mg)、**8** (142 mg)。Fr. 8 经 Sephadex LH-20, 得到 6 个流分 Fr. 8.1~8.6, Fr. 8.2 经 Toyopearl HW-40C, 得到 4 个流分 Fr. 8.2.1~8.2.4, Fr. 8.2 中析出黄色沉淀, 洗去杂质, 得化合物 **9** (500 mg); Fr. 8.2.2 经硅胶, 乙酸乙酯-甲醇 (22 : 1) 洗脱, 得化合物 **10** (47 mg), Fr. 8.2.3 经硅胶, 二氯甲烷-甲醇 (20 : 1) 洗脱, 经凝胶, 得化合物 **11** (46 mg)、**13** (66 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色固体, ESI-MS m/z : 455 [M-H]⁻, 分子式 C₃₀H₄₈O₃。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.26 (1H, t, J =4.0 Hz, H-12), 3.25 (1H, dd, J =4.0, 12.0 Hz, H-3), 3.03 (1H, t, J =4.0 Hz, H-18), 0.75, 0.77, 0.79, 0.90, 0.91, 0.92, 0.99, 1.13 (1H, s, 7 $\times$ CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 38.5 (C-1), 27.3 (C-2), 79.2 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.2 (C-6), 32.6 (C-7), 39.4 (C-8), 47.8 (C-9), 37.2 (C-10), 23.0 (C-11), 122.8 (C-12), 143.7 (C-13), 41.7 (C-14), 27.8 (C-15), 23.5 (C-16), 46.7 (C-17), 41.1 (C-18), 46.0 (C-19), 30.8 (C-20), 33.9 (C-21), 32.7 (C-22), 28.2 (C-23), 15.7 (C-24), 15.5 (C-25), 17.3 (C-26), 26.1 (C-27), 183.6 (C-28), 33.0 (C-29), 23.7 (C-30)。与文献 [9] 报道一致, 故鉴定为齐墩果酸。

化合物 **2**: 黄色固体, ESI-MS m/z : 227

[M-H]⁻, 分子式 C₁₃H₈O₄。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.51 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-4, 5), 7.44 (2H, d, *J*=3.2 Hz, H-1, 8), 7.30 (2H, dd, *J*=9.2, 3.2 Hz, H-3, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 108.3 (C-1, 8), 153.7 (C-2, 7), 124.5 (C-3, 6), 119.4 (C-4, 5), 149.3 (C-4a, 10a), 121.0 (C-8a, 9a), 175.8 (C=O)。与文献 [10] 报道一致, 故鉴定为 2, 7-二羟基咕吨酮。

化合物 3: 黄色粉末, ESI-MS *m/z*: 579 [M-H]⁺, 分子式 C₂₈H₃₆O₁₃。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.66 (2H, s, H-2', 6'), 6.60 (2H, s, H-2'', 6''), 5.03 (1H, d, *J*=3.6 Hz, H-1'''), 3.76 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.75 (6H, s, 3'', 5''-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 53.8 (C-1), 85.5 (C-2), 71.3 (C-4), 53.7 (C-5), 85.2 (C-6), 71.3 (C-8), 131.4 (C-1'), 147.9 (C-3'), 103.6 (C-2', 6'), 134.8 (C-4'), 133.6 (C-1''), 104.2 (C-2'', 6''), 137.3 (C-4''), 152.7 (C-5''), 102.7 (C-1'''), 74.2 (C-2'''), 76.6 (C-3'''), 70.0 (C-4'''), 77.3 (C-5'''), 61.0 (C-6'''), 56.5 (3', 5'-OCH₃), 56.0 (3'', 5''-OCH₃)。与文献 [11] 报道一致, 故鉴定为丁香树脂醇-4''-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 4: 黄色粉末, ESI-MS *m/z*: 431 [M-H]⁻, 分子式 C₂₁H₂₀O₁₀。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.96 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3', 5'), 6.89 (1H, s, H-3), 6.83 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-8), 6.44 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-6), 5.07 (1H, d, *J*=7.2 Hz, H-1''), 3.17~3.73 (6H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 164.3 (C-2), 103.1 (C-3), 182.1 (C-4), 161.4 (C-5), 99.5 (C-6), 163.0 (C-7), 94.9 (C-8), 157.0 (C-9), 105.4 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.7 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 161.2 (C-4'), 99.9 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.5 (C-4''), 77.2 (C-5''), 60.6 (C-6'')。与文献 [12] 报道一致, 故鉴定为芹菜素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 5: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 732 [M+H]⁺, 分子式 C₄₀H₇₇NO₁₀。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.47 (1H, d, *J*=9.2 Hz, N-H), 4.12 (1H, m, H-1''), 4.12 (1H, m, H-2), 3.87 (1H, m, H-2'), 3.79 (1H, m, 1-Hb), 3.68 (1H, m, 6''-Hb), 3.66 (1H, m, 1-Ha), 3.48 (1H, m,

6''-Ha), 3.39 (1H, m, H-3), 3.36 (1H, m, H-4), 1.24 (s, CH₂), 0.87 (6H, t, *J*=6.8 Hz, 2×CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 69.0 (C-1), 49.9 (C-2), 74.1 (C-3), 70.5 (C-4), 130.3 (C-8), 129.7 (C-9), 173.8 (C-1'), 70.9 (C-2'), 103.5 (C-1''), 73.5 (C-2''), 76.5 (C-3''), 70.0 (C-4''), 76.9 (C-5''), 61.1 (C-6''), 13.9 (CH₃), 34.4, 32.3, 32.1, 31.7, 31.3, 29.1, 29.1, 28.9, 28.7, 28.6, 25.5, 24.4, 22.1 (CH₂)。与文献 [13] 报道一致, 故鉴定为 1-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖-(2*S*, 3*S*, 4*R*, 8*E*)-2-[(2'*R*)-2'-羟基棕榈酰胺]-8-十八烯-1, 3, 4-三醇。

化合物 6: 黄色粉末, ESI-MS *m/z*: 447 [M-H]⁻, 分子式 C₂₁H₂₀O₁₁。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.44 (1H, dd, *J*=8.4, 2.4 Hz, H-6'), 7.42 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-2'), 6.91 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, *J*=2 Hz, H-8), 6.72 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, *J*=2 Hz, H-6), 5.07 (1H, d, *J*=7.2 Hz, H-1''), 3.18~3.74 (6H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 164.4 (C-2), 103.1 (C-3), 181.8 (C-4), 161.1 (C-5), 99.5 (C-6), 162.9 (C-7), 94.7 (C-8), 156.9 (C-9), 105.3 (C-10), 121.4 (C-1'), 113.5 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.8 (C-4'), 115.9 (C-5'), 119.0 (C-6'), 99.9 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.6 (C-4''), 77.1 (C-5''), 60.6 (C-6'')。与文献 [14] 报道一致, 故鉴定为木犀草素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 7: 黄色粉末, ESI-MS *m/z*: 375 [M-H]⁻, 分子式 C₁₇H₂₀N₄O₆。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.20 (1H, s, H-3), 7.91 (1H, s, H-9), 7.88 (1H, s, H-6), 2.49 (3H, s, H-7a), 2.41 (3H, s, H-8a); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 155.2 (C-2), 159.6 (C-4), 130.5 (C-6), 135.5 (C-7), 145.7 (C-8), 117.2 (C-9), 47.4 (C-1'), 68.9 (C-2'), 73.6 (C-3'), 72.6 (C-4'), 63.3 (C-5'), 136.6 (C-4a), 133.9 (C-5a), 18.5 (C-7a), 20.5 (C-8a), 131.9 (C-9a), 150.7 (C-10a)。与文献 [15] 报道一致, 故鉴定为核黄素。

化合物 8: 黄色粉末, ESI-MS *m/z*: 593 [M-H]⁻, 分子式 C₂₇H₃₀O₁₅。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.42 (2H, m, H-2', 6'), 6.91 (1H, m, H-5'), 6.73 (1H, s, H-3), 6.70 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-8), 6.46 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-6),

5.06 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-1''), 4.55 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-1'''), 1.08 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.5 (C-2), 103.1 (C-3), 181.7 (C-4), 161.1 (C-5), 100.1 (C-6), 162.8 (C-7), 94.7 (C-8), 156.8 (C-9), 105.3 (C-10), 121.4 (C-1'), 113.5 (C-2'), 145.6 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.0 (C-5'), 119.1 (C-6'), 100.4 (C-1''), 72.0 (C-2''), 75.6 (C-3''), 70.7 (C-4''), 76.2 (C-5''), 66.0 (C-6''), 99.5 (C-1'''), 69.6 (C-2'''), 70.2 (C-3'''), 73.1 (C-4'''), 68.2 (C-5'''), 17.6 (C-6'''). 与文献 [16] 报道一致, 故鉴定为木犀草素-7- O - β -D-芦丁糖苷。

化合物 9: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 541 $[\text{M-H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.00 (2H, d, $J=9.2$ Hz, H-3', 5'), 6.84 (2H, d, $J=9.2$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-6), 6.70 (1H, dd, $J=8.8, 3.2$ Hz, H-5), 6.53 (1H, d, $J=2.8$ Hz, H-3), 4.76 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'''), 4.64 (1H, d, $J=8$ Hz, H-1''), 3.11~3.67 (10H, m, H-2''~6'', H-2'''~6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 143.6 (C-1), 144.0 (C-2), 109.4 (C-3), 150.5 (C-4), 112.1 (C-5), 117.0 (C-6), 151.8 (C-1'), 118.2 (C-2', 6'), 117.5 (C-3', 5'), 153.0 (C-4'), 101.5 (C-1''), 73.3 (C-2'', C-2'''), 76.6 (C-3''), 69.7 (C-4'', C-4'''), 77.1 (C-5''), 60.7 (C-6'', C-6'''), 101.2 (C-1'''), 76.5 (C-3'''), 77.0 (C-5'''). 与文献 [17] 报道一致, 故鉴定为 4- (4- O - β -glucopyranosyl-phenoxy) -1- O - β -glucopyranosyl-1, 3-benzenediol。

化合物 10: 白色粉末, ESI-MS m/z : 295 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.97 (2H, d, $J=9.2$ Hz, H-3, 5), 6.70 (2H, d, $J=9.2$ Hz, H-2, 6), 4.74 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1'), 3.37-3.90 (6H, m, H-2'~6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 152.5 (C-1), 116.7 (C-2, 6), 119.5 (C-3, 5), 153.9 (C-4), 103.7 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.6 (C-6')。与文献 [18] 报道一致, 故鉴定为熊果苷。

化合物 11: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 577 $[\text{M-H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.95 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.87 (1H, s,

H-3), 6.77 (1H, d, $J=2$ Hz, H-8), 6.45 (1H, d, $J=2$ Hz, H-6), 5.07 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1''), 4.55 (1H, s, H-1'''), 1.07 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.4 (C-2), 103.2 (C-3), 182.1 (C-4), 162.9 (C-5), 99.5 (C-6), 161.3 (C-7), 94.8 (C-8), 157.0 (C-9), 105.4 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.7 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 160.9 (C-4'), 100.6 (C-1''), 72.1 (C-2''), 75.6 (C-3''), 70.6 (C-4''), 76.2 (C-5''), 66.1 (C-6''), 99.9 (C-1'''), 69.6 (C-2'''), 70.4 (C-3'''), 73.1 (C-4'''), 68.4 (C-5'''), 17.9 (C-6'''). 与文献 [19] 报道一致, 故鉴定为芹菜素-7- O - β -D-芦丁糖苷。

化合物 12: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 489 $[\text{M-H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_7$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.42 (1H, s, H-2'), 5.25 (1H, brs, H-6), 4.42 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-12), 3.32 (1H, m, H-3), 2.08 (3H, s, H-21), 2.02 (3H, s, H-7'), 1.34 (3H, s, H-18), 1.03 (3H, s, H-17), 0.97 (6H, d, $J=6.8$ Hz, H-5', 6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.7 (C-1), 30.6 (C-2), 71.5 (C-3), 41.8 (C-4), 140.4 (C-5), 117.8 (C-6), 34.1 (C-7), 74.2 (C-8), 43.6 (C-9), 36.9 (C-10), 24.2 (C-11), 71.7 (C-12), 57.7 (C-13), 88.3 (C-14), 33.0 (C-15), 32.0 (C-16), 91.7 (C-17), 9.6 (C-18), 18.5 (C-19), 209.4 (C-20), 27.2 (C-21), 166.9 (C-22), 112.9 (C-23), 166.0 (C-24), 16.6 (C-25), 38.2 (C-26), 20.9 (C-27), 21.0 (C-28)。与文献 [20] 报道一致, 故鉴定为告达亭。

化合物 13: 白色粉末, ESI-MS m/z : 541 $[\text{M-H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ : 5.04 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1), 5.58 (1H, m, H-2), 3.61 (1H, m, H-3), 3.56 (1H, m, H-4), 3.51 (1H, m, H-5), 3.77 (1H, dd, $J=12.5, 5.3$ Hz, H-6), 3.94 (1H, dd, $J=12.5, 2.1$ Hz, H-6), 7.06 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-2'), 7.00 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5'), 7.12 (1H, dd, $J=8.8, 3.0$ Hz, H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O) δ : 102.3 (C-1), 74.1 (C-2), 77.1 (C-3), 70.5 (C-4), 76.6 (C-5), 61.6 (C-6), 151.4 (C-1'), 120.8 (C-2'), 126.9 (C-3'), 149.8 (C-4'), 117.9 (C-5'), 119.2 (C-6')。与文献 [21] 报道一致, 故鉴定为 di (β -arb)。

化合物 **14**: 无色针晶, ESI-MS m/z : 247 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{14}H_{14}O_4$, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.60 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-4), 6.76 (1H, s, H-5), 6.17 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-3), 5.23 (1H, t, $J=7.2$ Hz, H-2'), 3.33 (2H, d, $J=7.2$ Hz, H-1'), 1.74 (3H, s, H-4'), 1.69 (3H, s, H-5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 162.0 (C-2), 111.9 (C-3), 145.4 (C-4), 119.0 (C-5), 125.7 (C-6), 146.7 (C-7), 130.4 (C-8), 141.4 (C-9), 112.1 (C-10), 28.0 (C-1'), 121.4 (C-2'), 134.0 (C-3'), 26.0 (C-4'), 18.0 (C-5')。与文献 [22] 报道一致, 故鉴定为 fipsomin。

4 结论

本实验从毛大丁草中分离鉴定出 14 个化合物, 其中化合物 **1~3**、**5**、**8~9**、**12~14** 为首次从大丁草属作为中分离得到。前期报道, 化合物 **1** 具有保肝、抗糖尿病、白血病和皮肤病等作用^[23-25]; 化合物 **6** 是天然黄酮, 具有抗炎、抗病毒、解热、增强毛细管舒张、降低胆固醇等作用^[26-27]; 化合物 **10** 能抑制黑色素的生成, 加速黑色素分解, 并可抗氧化、抗癌^[28-30], 在化妆品、医药市场具有较大应用前景。上述结果丰富了毛大丁草化学成分库, 为研究该植物药效物质基础奠定了基础。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977: 446.
- [2] 贵州省药品监督管理局. 贵州省中药材、民族药材质量标准[S]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2003: 255.
- [3] 张贝西, 王建军, 雷启义, 等. 民族药用植物毛大丁草的化学成分及药理作用研究进展[J]. 南京中医药大学学报, 2019, 35(3): 351-355.
- [4] 唐小江, 黄华容, 方铁峥, 等. 毛大丁草醇提物的抗肿瘤作用及其分子机理研究[J]. 中药药理与临床, 2003, 19(2): 24-25.
- [5] 张 婷, 王华华, 车 萌, 等. 基于反向找靶的抗肿瘤活性研究[J]. 计算机与应用化学, 2016, 33(3): 353-358.
- [6] 郭美仙, 胡亚婷, 陆翠芬, 等. 毛大丁草根水煎剂对受试动物的镇咳、祛痰、平喘作用[J]. 大理学院学报, 2013, 12(6): 1-4.
- [7] 马韩铮, 王雪峰. 醒脾养儿颗粒的临床应用进展[J]. 中国民族民间医药, 2015, 24(22): 27-28; 31.
- [8] 薛靖怡, 吴莹莹, 马 雪, 等. 毛大丁草的化学成分研究[J]. 中药材, 2021, 44(8): 1871-1875.
- [9] 周洪波, 王 峰, 房志坚. 金钮扣中三萜类化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(15): 2096-2098.

- [10] 孔丽娟, 梁侨丽, 吴启南, 等. 黑三棱的化学成分研究[J]. 中草药, 2011, 42(3): 440-442.
- [11] 冯子明, 杨桢楠, 姜建双, 等. 野菊花的化学成分[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(24): 718-721.
- [12] Ma Y M, Zhang Z W, Feng C L. Flavonoids of *Broussonetia papyrifera*[J]. *Chem Natur Com*, 2009, 45(6): 881-882.
- [13] 黄朝辉, 徐康平, 周应军, 等. 黄花倒水莲化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(3): 298-300.
- [14] 刘金旗, 沈其权, 刘劲松, 等. 贡菊化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(8): 41-42.
- [15] 杨 岚, 王满元, 赵玉英, 等. 莱菔蕨贯众化学成分的研究(II)[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(7): 41-43.
- [16] 石心红, 邱 落, 孔令义. 准噶尔大戟叶中酚性成分的研究[J]. 中草药, 2006, 37(9): 1313-1315.
- [17] Meng D, Jian W, Zhao W. Glycosides from *Breynia fruticosa* and *Breynia rostrata*[J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(23): 325-431.
- [18] 冯卫生, 李 方, 郭孟焕, 等. 怀山药的化学成分研究[J]. 世界科学技术(中医药现代化), 2017, 19(4): 658-662.
- [19] 田 瑛, 刘细桥, 董俊兴. 中药地锦草芹菜素糖苷类化合物[J]. 药学报, 2009, 44(5): 496-499.
- [20] 木全章, 周茜兰. 青阳参化学成分的研究[J]. 药学报, 1983, 18(5): 356-362.
- [21] Kiso T, Shizuma M, Watase S, et al. Characterization of dimers of hydroquinone glucosides produced by peroxidase-catalyzed polymerization[J]. *Biosci Biotech Biochem*, 2007, 71(4): 1083-1085.
- [22] Akihara Y, Ohta E, Nehira T, et al. New prenylated ortho-dihydroxycoumarins from the fruits of *ficus nipponica*[J]. *Chem Biodiver*, 2017, 14(9): 10.
- [23] 张明发, 沈雅琴. 熊果酸和齐墩果酸抗肝脂肪变和纤维化作用研究进展[J]. 药物评价研究, 2017, 40(2): 270-278.
- [24] 张明发, 沈雅琴. 齐墩果酸和熊果酸的抗糖尿病药理[J]. 上海医药, 2010, 31(8): 347-350.
- [25] 张明发, 沈雅琴. 熊果酸和齐墩果酸抗皮肤癌与白血病药理作用的研究进展[J]. 抗感染药学, 2012, 9(3): 177-181.
- [26] 马双成, 刘 燕, 毕培曦, 等. RP-HPLC 法测定金银花药材中常春藤皂苷元及齐墩果酸的含量[J]. 药物分析杂志, 2006, 26(7): 885-887.
- [27] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 681-682.
- [28] 杨 勇. 美白剂复配改善皮肤色素沉积的探索[J]. 福建轻纺, 2020(7): 43-46.
- [29] Hajar S, Ebrahim Z, Mahdi P, et al. Decrease of intracellular ROS by arbutin is associated with apoptosis induction and downregulation of IL-1 β and TNF- α in LNCaP; prostate cancer[J]. *J Food Biochem*, 2020, 44(9): e13360.
- [30] Zhou L, Fu X, Jiang L, et al. Arbutin increases *Caenorhabditis elegans* longevity and stress resistance[J]. *PeerJ*, 2017, 5(12): e4170.