

## 小花鬼针草中1个新的聚炔和1个新的异烟酸葡萄糖酯苷

李传厚<sup>1,2</sup>, 朱彦军<sup>1</sup>, 于绍华<sup>1</sup>, 蒋海强<sup>1</sup>, 周洪雷<sup>1\*</sup>

(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:** 采用硅胶、聚酰胺、Sephadex LH-20及HPLC对小花鬼针草80%乙醇提取物的乙酸乙酯部位进行分离纯化, 共得到11个单体化合物, 根据其理化性质及波谱数据分别鉴定为(2*S*)-十三烷-(11*E*)-一烯-3,5,7,9-四炔-1,2,13-三醇(1)、吡啶-4-甲酰-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖酯苷(2)、海生菊苷(3)、trichocarpine(4)、奥卡宁-4-甲醚-3'-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(5)、奥卡宁-4-甲醚-4'-*O*-β-*D*-(6''-乙酰基)-葡萄糖苷(6)、*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(7)、槲皮素-3-*O*-α-*L*-阿拉伯糖苷(8)、金丝桃(9)、(3*S*)-十四烷-(6*E*,12*E*)-二烯-8,10-二炔-1,14-二醇-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷(10)和鬼针草聚炔B(11)。其中化合物1和2为新的化合物, 化合物4和8为首次从该属植物中分离得到, 化合物5~7、10和11为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 小花鬼针草; (2*S*)-十三烷-(11*E*)-一烯-3,5,7,9-四炔-1,2,13-三醇; 吡啶-4-甲酰-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖酯苷; 化学成分

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870(2020)03-0489-06

## A new polyacetylene and a new isonicotinic acid glucoside from *Bidens parviflora* Willd.

LI Chuan-hou<sup>1,2</sup>, ZHU Yan-jun<sup>1</sup>, YU Shao-hua<sup>1</sup>, JIANG Hai-qiang<sup>1</sup>, ZHOU Hong-lei<sup>1\*</sup>

(1. College of Pharmaceutical Science, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China;

2. Shandong Medical College, Linyi 276000, China)

**Abstract:** The ethyl acetate fraction of 80% ethanol extract from *Bidens parviflora* Willd. was isolated and purified by silica, polyamide, Sephadex LH-20 and HPLC. A total of eleven compounds were isolated and identified by physicochemical properties and spectral data as (2*S*)-11*E*-tetradecene-3,5,7,9-tetrayne-1,2,13-triol (1), pyridine-4-formyl-*O*-β-*D*-glucopyranoside (2), maritimein (3), trichocarpine (4), okanin-4-methyl ether-3'-*O*-β-*D*-glucopyranoside (5), okanin-4-methyl ether-4'-*O*-β-*D*-(6''-acetyl)-glucopyranoside (6), (*Z*)-6-*O*-(4''-acetyl-6''-*O*-*p*-coumaroyl-β-*D*-glucopyranosyl)-6,7,3',4'-tetrahydroxyaurone (7), quercetin-3-*O*-α-*L*-arabinoside (8), hyperoside (9), (3*S*)-(6*E*,12*E*)-tetradecadiene-8,10-diyne-1,14-diol-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside (10), bipinnata polyacetyloside B (11). Compounds 1 and 2 are new compounds, compounds 4 and 8 were isolated from the genus *Bidens* for the first time, compounds 5-7, 10 and 11 were isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Bidens parviflora*; (2*S*)-11*E*-tetradecene-3,5,7,9-tetrayne-1,2,13-triol; pyridine-4-formyl-*O*-β-*D*-glucopyranoside; chemical constituent

菊科 (Compositae) 鬼针草属 (*Bidens*) 植物<sup>[1]</sup>全世

收稿日期: 2019-10-24; 修回日期: 2019-12-03.

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目 (ZR2015HM080); 山东省重点研发计划项目 (2017GSF19105); 山东省中医药科技发展计划 (2019-0315).

\*通讯作者 Tel: 86-531-89628173, E-mail: zhouhongleitcm@163.com

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2019-0837

界共有230余种, 集中分布于温带以及亚热带地区; 我国共有9种, 均为传统中药, 其对咽喉肿痛、上呼吸道感染、黄疸型肝炎、急性肠胃炎、痢疾、疟疾等多种疾病具有较好的治疗作用。截至目前从鬼针草属植物中的三叶鬼针草、柳叶鬼针草、狼把草、金盏银盘、婆婆针中共分离得到300多个单体化合物, 主要包括甾体类、苯

丙素类、聚炔萜类、黄酮类、咖啡酰奎宁酸类等成分,且多具有抗炎、抗菌、抗肿瘤、降血压、降血脂、保护肝脏等方面的药理活性<sup>[2-4]</sup>;但关于该属植物小花鬼针草(*Bidens parviflora* Willd.)的物质基础和药效学研究则相对较少。为揭示小花鬼针草的药效物质基础,丰富鬼针草属植物的化学成分研究,本课题组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**11**个单体成分,分别鉴定为(2*S*)-十三烷-(11*E*)-一烯-3,5,7,9-四炔-1,2,13-三醇(**1**)、吡啶-4-甲酰-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖酯苷(**2**)、海生菊苷(**3**)、trichocarpine(**4**)、奥卡宁-4-甲酰-3'-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷(**5**)、奥卡宁-4-甲酰-4'-*O*- $\beta$ -*D*-(6''-乙酰基)-葡萄糖苷(**6**)、*Z*-6-*O*-(6''-*O*-*p*-香豆酰基- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖基)-6,7,3',4'-四羟基橙酮(**7**)、槲皮素-3-*O*- $\alpha$ -*L*-阿拉伯糖苷(**8**)、金丝桃(**9**)、(3*S*)-十四烷-(6*E*,12*E*)-二烯-8,10-二炔-1,14-二醇-3-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷(**10**)和鬼针聚炔苷B(**11**)。其中化合物**1**为1个新的聚炔类化合物,化合物**2**为1个新的酯苷类成分(图1),化合物**4**和**8**为首次从该属植物中分离得到,化合物**5**~**7**,**10**和**11**为首次从该植物中分离得到。

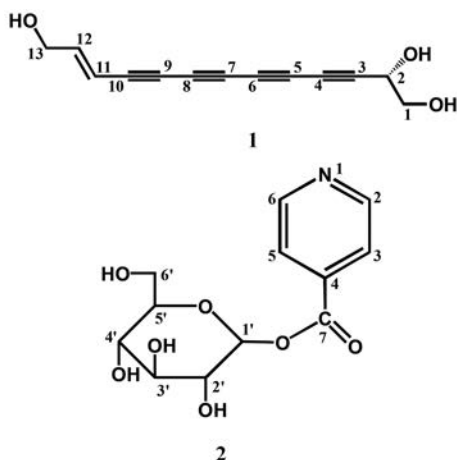


Figure 1 Structures of compounds **1** and **2**

### 结构鉴定

化合物**1** 棕色无定形粉末(乙酸乙酯)。[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +21.3 (*c* 0.03, EtOAc); UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (log $\epsilon$ ): 252 (2.75), 261 (2.58), 278 (2.67), 293 (2.95), 315 (3.03) nm。IR 显示化合物中含有羟基(3 387  $\text{cm}^{-1}$ )、炔基(2 213  $\text{cm}^{-1}$ )、共轭双键(1 623, 945  $\text{cm}^{-1}$ )。根据高分辨质谱 HR-ESI-MS *m/z*: 215.069 9 [M+H]<sup>+</sup> (计算值为 215.070 8), 确定分子式为 C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, 不饱和度为 9。

化合物**1** 的 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 谱数据显示该化合物中存在 2 个双键质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.75 (1H, dt, *J* = 15.6, 4.2 Hz, H-12) 和  $\delta_{\text{H}}$  5.89 (1H, dt, *J* = 15.6, 2.4 Hz, H-11); 2 个含氧亚甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  3.43 (2H,

*m*, H-1) 和  $\delta_{\text{H}}$  4.09 (2H, *m*, H-13) 以及 1 个含氧次甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  4.33 (1H, dd, *J* = 11.4, 6.0 Hz, H-2)。同时 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 谱数据显示化合物中含有 13 个 C 原子, 结合 DEPT 谱确认分子结构中存在 2 个双键 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  104.5 (C-11) 和  $\delta_{\text{C}}$  154.0 (C-12); 2 个含氧亚甲基 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  60.9 (C-13) 和  $\delta_{\text{C}}$  65.0 (C-1); 1 个含氧次甲基 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  63.1 (C-2) 以及 8 个炔基 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  63.6, 65.9, 67.9, 72.3, 73.1, 77.6, 79.9, 83.1。因此, 综合以上数据推测该化合物为一个聚炔类成分(图2)。

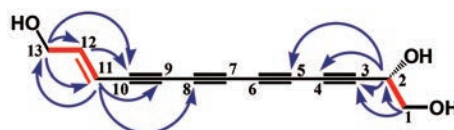


Figure 2 Key <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY and HMBC correlations of compound **1**. — <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, — HMBC

为确定各 C 原子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)。同时 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱显示含氧亚甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  3.43 (H-1) 和含氧次甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  4.33 (H-2) 相关, 含氧亚甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  4.09 (H-13) 和双键质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.75 (H-12) 相关, 双键质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.75 (H-12) 和  $\delta_{\text{H}}$  5.89 (H-11) 相关。结合 HMBC 谱提示含氧亚甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  3.43 (H-1) 和含氧次甲基 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  63.1 (C-2)、炔基 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  83.1 (C-3) 相关, 含氧次甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  4.33 (H-2) 与炔基 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  83.1 (C-3)、 $\delta_{\text{C}}$  67.9 (C-4)、 $\delta_{\text{C}}$  79.9 (C-5) 相关, 含氧亚甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  4.09 (H-13) 和双键 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  104.5 (C-12)、 $\delta_{\text{C}}$  154.0 (C-13) 以及炔基 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  77.6 (C-10) 相关, 双键质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.75 (H-12) 和炔基 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  77.6 (C-10) 相关, 双键质子信号  $\delta_{\text{H}}$  5.89 (H-11) 与含氧亚甲基 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  60.9 (C-13) 以及炔基 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  73.1 (C-9)、 $\delta_{\text{C}}$  72.3 (C-8) 相关。同时, 通过 ChemBioDraw 模拟该化合物的 <sup>13</sup>C NMR, 发现受化学环境影响分子结构中 6 位炔基 C 的化学位移小于 7 位, 确认在 HMBC 谱上无任何相关的炔基 C 信号,  $\delta_{\text{C}}$  63.6 和  $\delta_{\text{C}}$  65.9 分别位于分子结构中的 6 位和 7 位。

此外, 分子结构中 11 位和 12 位烯基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.75 和  $\delta_{\text{H}}$  5.89 的耦合常数为 15.6 Hz, 推测其双键构型为反式; 同时该化合物的 2 位为手性碳原子, 与化合物(2*S*)-十三烷-(5*E*,11*E*)-二烯-7,9-二炔-1,2,13-三醇具有相同的手性中心<sup>[5]</sup>, 按文献中方法, 其构型通过 Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> 诱导的 CD 谱鉴定, 在 300 nm 处显示正 Cotton 效应, 确认化合物为(2*S*)-十三烷-(11*E*)-一烯-3,5,7,9-四炔-1,2,13-三醇, 为 1 新化合物, 具体 NMR 见表 1。

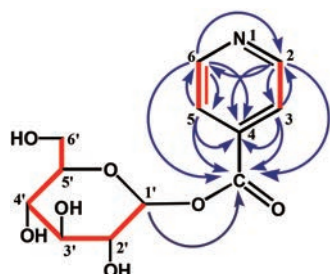
**Table 1**  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectral data of compound **1** ( $^1\text{H}$ : 600 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 150 MHz, in  $\text{DMSO}-d_6$ )

Position	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	Type
1	3.43 (2H, m)	65.0	$\text{CH}_2$
2	4.33 (1H, dd, $J = 11.4, 6.0$ Hz)	63.1	CH
3		83.1	C
4		67.9	C
5		79.9	C
6		63.6	C
7		65.9	C
8		72.3	C
9		73.1	C
10		77.6	C
11	5.89 (1H, dt, $J = 15.6, 2.4$ Hz)	104.5	CH
12	6.75 (1H, dt, $J = 15.6, 4.2$ Hz)	154.0	CH
13	4.09 (2H, m)	60.9	$\text{CH}_2$

化合物**2** 灰色无定形粉末(甲醇), Molish反应呈阳性; mp 198~213  $^{\circ}\text{C}$ 。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  ( $\log\epsilon$ ): 212 (4.36), 256 (3.87) nm。IR显示化合物中含有共轭双键 1 593 ( $\text{cm}^{-1}$ )、酯键 (1 737、1 286  $\text{cm}^{-1}$ )。ESI-MS  $m/z$ : 308.1  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 表明该化合物的相对分子质量为 285, 结合  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR 及 DEPT 数据推测分子结构中存在 1 个 N 原子; 根据高分辨质谱 HR-ESI-MS  $m/z$ : 308.067 2  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (计算值为 308.066 8), 确定分子式为  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_7$ , 不饱和度为 6。

根据  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) 谱数据推测该化合物为 1 个异烟酸(吡啶-4-甲酸)衍生物, 主要通过以下特征峰确认: 芳香质子信号  $\delta_{\text{H}}$  8.22 (2H, dd,  $J = 7.2, 2.4$  Hz, H-2,6)、 $\delta_{\text{H}}$  7.24 (1H, dd,  $J = 7.2, 2.4$  Hz, H-3,5) 提示分子结构中存在一个 AABB 耦合系统; 且 HMBC 谱显示质子信号  $\delta_{\text{H}}$  8.22 和  $\delta_{\text{H}}$  7.24 都与 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  164.1 ( $-\text{C}=\text{O}$ ) 相关, 结合红外信号 1 737  $\text{cm}^{-1}$  推测分子结构中存在 1 个  $-\text{C}=\text{O}$ ; 同时 HMBC 数据显示质子信号  $\delta_{\text{H}}$  8.22 和  $\delta_{\text{H}}$  7.24 与 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  144.0 (C-4) 同样存在相关; 综合以上数据与文献对比确认化合物中存在一个吡啶-4-甲酰基的结构<sup>[6,7]</sup> (图 3)。

此外, 该化合物的 Molish 反应呈阳性, 表明分子结构中存在糖基, 根据糖的端基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  5.17 (1H,

**Figure 3** Key  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY and HMBC correlations of compound **2**. —  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY,  $\curvearrowright$  HMBC

d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'') 以及 C 信号  $\delta_{\text{C}}$  101.8、78.5、78.0、74.8、71.3、62.51 推测其为 1 分子葡萄糖; 最后通过端基质子信号的偶合常数 (7.8 Hz) 以及单糖衍生化样品的气相色谱分析确认为  $\beta$ -D-葡萄糖, 具体检测方法见实验部分 2。

为确定糖基在分子结构中的位置和连接方式, 首先根据  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY 和 HSQC 谱确定与碳直接相连的质子信号 (表 2)。同时 HMBC 谱显示糖端基质子  $\delta_{\text{H}}$  5.17 (H-1') 与  $\delta_{\text{C}}$  164.1 ( $-\text{C}=\text{O}$ ) 相关, 结合红外光谱 1 286  $\text{cm}^{-1}$  数据提示分子结构中存在酯键; 确认葡萄糖分子的端基 C 和异烟酸 4 位的  $-\text{COOH}$  以酯键相连接。最终鉴定化合物 **2** 为吡啶-4-甲酰- $O$ - $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯苷, 为一新化合物, 具体 NMR 见表 2。

**Table 2**  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectral data of compound **2** ( $^1\text{H}$ , 600 MHz;  $^{13}\text{C}$ , 150 MHz, in  $\text{DMSO}-d_6$ )

Position	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	Type
1			
2, 6	8.22 (2H, dd, $J = 7.2, 2.4$ Hz)	126.8	CH
3, 5	7.24 (2H, dd, $J = 7.2, 2.4$ Hz)	117.9	CH
4		144.0	C
$-\text{C}=\text{O}$		164.1	C
Glc-			
1'	5.17 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	101.8	CH
2'	3.50 (1H, m)	74.8	CH
3'	3.53 (1H, m)	78.5	CH
4'	3.41 (1H, m)	71.3	CH
5'	3.51 (1H, m)	78.0	CH
6a'	3.91 (1H, dd, $J = 12.6, 2.4$ Hz)	62.5	$\text{CH}_2$
6b'	3.70 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz)		

## 实验部分

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 液相色谱仪和 Agilent 7890A 型气相色谱仪 (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 (美国应用生物系统公司); 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 (20 mm $\times$  250 mm, 5  $\mu\text{m}$ ), 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 GF<sub>254</sub> 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。

### 1 提取分离

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、乙酸乙酯、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。取乙酸乙酯浸膏 (46.3 g), 经正相硅胶柱色谱,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$  (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, 通过薄层色谱检测合并相同流分, 共得到 8 组流分 Fr.A1~A8; 流分 Fr.A2 (2.8 g) 经聚酰胺柱分离,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$  (99:1, 98:2, 97:3, 95:5, 9:1) 梯度洗脱, 得到 5 组流分 Fr.A2.1~Fr.A2.5; 流分 Fr.A2.4 (450 mg) 经高效制备液相色谱 (甲醇-水 42:58) 分离得到化合物 **3** ( $t_{\text{R}}=16.8$  min, 5.2 mg), 经高效制备液相色谱 (甲醇-水 47:53) 纯化得到化合物 **1** ( $t_{\text{R}}=37.5$  min, 8.2 mg); 流分 Fr.A4 (6.7 g) 经聚酰胺柱分离,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$  (97:3, 95:5, 9:1, 8:2, 7:3) 梯度洗脱, 得到 5 组流分 Fr.A4.1~Fr.A4.5; 流分 Fr.A4.2 (600 mg) 经 Sephadex LH20 纯化, 高效制备液相色谱 (甲醇-水 26:74) 分离得到化合物 **2** ( $t_{\text{R}}=9.5$  min, 1.3 mg), 高效制备液相色谱 (甲醇-水 43:57) 纯化得到化合物 **4** ( $t_{\text{R}}=34.5$  min, 4.3 mg)、**5** ( $t_{\text{R}}=49.5$  min, 8.2 mg), 高效制备液相色谱 (甲醇-水, 52:48) 纯化得到化合物 **6** ( $t_{\text{R}}=78.0$  min, 2.3 mg); 流分 Fr.A4.4 的 8~13 瓶合并经高效液相制备色谱 (甲醇-水 63:37) 分离得到化合物 **7** ( $t_{\text{R}}=12.5$  min, 11.5 mg), 15~19 瓶合并经高效液相制备色谱 (甲醇-水, 43:57) 纯化得到化合物 **8** ( $t_{\text{R}}=33.5$  min, 8.7 mg); 流分 Fr.A5 (6.5 g) 经聚酰胺柱分离, 用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$  (9:1, 8:2, 7:3, 6:4) 梯度洗脱, 得到 4 组流分 Fr.A5.1~Fr.A5.4, 流分 Fr.A5.2 的 9~16 瓶合并重结晶得到化合物 **9** (123.5 mg); 流分 Fr.A6 (6.5 g) 经聚酰胺柱分离,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$  (9:1, 8:2, 7:3, 6:4) 梯度洗脱, 得到 4 组流分 Fr.A6.1~Fr.A6.4, 流分 Fr.A6.1 的 5~8 瓶合并经 Sephadex LH20 分离、高效液相制备色谱 (甲醇-水 37:63) 纯化得到化合物 **10** ( $t_{\text{R}}=35.0$  min, 25.4 mg), 流分 Fr.A6.4 的 3~6 瓶合并经高效液相制备 (甲醇-水, 36:64) 分离得到 **11** ( $t_{\text{R}}=42.5$  min, 8.7 mg)。

### 2 化合物 2 糖取代绝对构型的确定

将化合物 **2** (2.5 mg) 溶于 3 mL 蒸馏水中, 加入 10 mg 纤维素酶, 37 °C 水浴加热 6 h, 水解液用等体积乙酸乙酯萃取 3 次, 回收萃取液, 留水溶液减压蒸干, 得到单糖部分。取 1 mg 上述单糖样品溶于 1 mL 无水吡啶, 加入 *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐 2 mg, 充分混合, 60 °C 水浴加热 1.5 h 后, 反应物减压干燥, 加入 0.6 mL 三甲基硅烷咪唑, 60 °C 继续水浴加热 1.5 h 然后, 转移

反应液至 3 mL 蒸馏水中, 用等体积正己烷萃取 3 次。合并萃取液浓缩至 2 mL, 取 1 mL 过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜, 进气相色谱分析。称取 *D*-葡萄糖标准品 1 mg, 按上述方法进行衍生化处理, 并进行气相色谱分析; 通过比较两者的保留时间 (*D*-葡萄糖的保留时间为 20.59 min)<sup>[8,9]</sup>, 最终确定化合物 **2** 中葡萄糖的绝对构型。

### 3 结构鉴定

化合物 **1** 棕色无定形粉末 (乙酸乙酯);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +21.3$  (*c* 0.03, EtOAc); UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (log $\epsilon$ ): 252 (2.75), 261 (2.58), 278 (2.67), 293 (2.95), 315 (3.03) nm。IR (KBr)/ $\text{cm}^{-1}$ : 3 387, 2 927, 2 213, 1 623, 1 037, 945。根据高分辨质谱 HR-ESI-MS  $m/z$ : 215.069 9  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (计算值为 215.070 8), 确定分子式为  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , 不饱和度为 9, 其  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 数据见表 1。

化合物 **2** 灰色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (log $\epsilon$ ): 212 (4.36), 256 (3.87) nm。IR (KBr)/ $\text{cm}^{-1}$ : 3 065, 1 737, 1 593, 1 286。ESI-MS  $m/z$ : 308.1  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 表明该化合物的相对分子质量为 285, 结合  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR 及 DEPT 数据推测分子结构中存在 1 个 N 原子; 根据高分辨质谱 HR-ESI-MS  $m/z$ : 308.067 2  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (计算值为 308.066 8), 确定分子式为  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_7$ , 不饱和度为 6, 其  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 数据见表 2。

化合物 **3** 橙红色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 449.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 7.46 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 7.34 (1H, dd,  $J = 8.4$  Hz, H-6'), 7.21 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-4), 7.07 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 6.86 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.71 (1H, s, H-10), 4.95 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1''), 3.72 (1H, d,  $J = 11.4$  Hz, H-6''<sub>a</sub>), 3.50 (2H, dd,  $J = 10.8, 5.4$  Hz, H-6''<sub>b</sub>), 3.37~3.42 (3H, overlapped, H-2'', 3'', 4''), 3.19 (1H, m, H-5'');  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 145.6 (C-2), 182.4 (C-3), 114.4 (C-4), 111.9 (C-5), 152.2 (C-6), 132.4 (C-7), 154.0 (C-8), 117.1 (C-9), 112.9 (C-10), 123.3 (C-1'), 118.3 (C-2'), 145.5 (C-3'), 148.3 (C-4'), 116.0 (C-5'), 124.9 (C-6'), 101.6 (C-1''), 73.2 (C-2''), 77.3 (C-3''), 69.6 (C-4''), 75.7 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上核磁数据与相关文献<sup>[10,11]</sup>比较, 确定化合物 **3** 为海生菊苣。

化合物 **4** 淡黄色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 406.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 7.47 (2H, m, H-2', 6'), 7.40 (2H, m, H-3', 5'), 7.35 (1H, m, H-4'), 7.28 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3), 7.18 (1H, d,  $J = 3.0$  Hz, H-6), 6.95 (1H, dd,  $J = 9.0, 3.0$  Hz, H-4), 5.31 (2H, m, H-7'), 4.73 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 3.88 (1H, dd,  $J = 12.0, 3.0$  Hz, H-6a''), 3.69 (1H, dd,  $J = 12.6, 6.3$  Hz, H-6b''), 3.47 (1H,

m, H-2''), 3.46 (1H, m, H-5''), 3.39 (1H, m, H-3''), 3.37 (1H, m, H-4'');  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 123.4 (C-1), 152.1 (C-2), 121.7 (C-3), 122.0 (C-4), 154.2 (C-5), 117.7 (C-6), 168.0 (C-7), 137.5 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 129.8 (C-3', 5'), 129.5 (C-4'), 68.2 (C-7'), 105.5 (C-1''), 75.2 (C-2''), 78.6 (C-3''), 71.5 (C-4''), 77.7 (C-5''), 62.8 (C-6''). 以上核磁数据与相关文献<sup>[11]</sup>比较, 确定化合物**4**为trichocarpine。

化合物**5** 淡黄色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 465.1 [M+H]<sup>+</sup>。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.84 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-6'), 7.76 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H- $\beta$ ), 7.63 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H- $\alpha$ ), 7.24 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 7.20 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, H-6), 6.98 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 6.53 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-5'), 4.81 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1''), 3.91 (3H, s, -OMe), 3.81 (1H, dd,  $J = 12.0, 1.6$  Hz, H-6<sub>a</sub>''), 3.74 (1H, dd,  $J = 12.0, 4.2$  Hz, H-6<sub>b</sub>''), 3.54 (1H, m, H-5''), 3.44~3.50 (2H, m, 2'', 3''), 3.29 (1H, m, 4'');  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 129.6 (C-1), 115.5 (C-2), 148.2 (C-3), 152.1 (C-4), 112.7 (C-5), 123.9 (C-6), 194.1 (-C=O), 119.3 (C- $\alpha$ ), 146.4 (C- $\beta$ ), 115.7 (C-1'), 158.7 (C-2'), 133.7 (C-3'), 159.3 (C-4'), 109.4 (C-5'), 129.0 (C-6'), 106.7 (C-1''), 75.5 (C-2''), 78.5 (C-3''), 70.8 (C-4''), 77.8 (C-5''), 62.1 (C-6''), 56.6 (-CH<sub>3</sub>, 4-OMe)。以上核磁数据与相关文献<sup>[12]</sup>比较, 确定化合物**5**为奥卡宁-4-甲醚-3'-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物**6** 淡黄色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 507.1 [M+H]<sup>+</sup>。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.80 (1H, d,  $J = 16.2$  Hz, H- $\beta$ ), 7.65 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-6'), 7.63 (1H, d,  $J = 16.2$  Hz, H- $\alpha$ ), 7.26 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 7.22 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, H-6), 6.99 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 6.79 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-5'), 4.99 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1''), 4.43 (1H, dd,  $J = 12.0, 1.8$  Hz, H-6<sub>a</sub>''), 4.26 (1H, dd,  $J = 12.0, 6.6$  Hz, H-6<sub>b</sub>''), 3.92 (3H, s, -OMe), 3.70 (1H, m, H-5''), 3.49~3.59 (2H, m, 2'', 3''), 3.42 (1H, m, 4''), 2.08 (3H, s, -OMe);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 129.6 (C-1), 115.5 (C-2), 148.2 (C-3), 152.2 (C-4), 112.7 (C-5), 124.0 (C-6), 194.8 (-C=O), 119.3 (C- $\alpha$ ), 146.7 (C- $\beta$ ), 117.6 (C-1'), 151.7 (C-2'), 136.0 (C-3'), 154.1 (C-4'), 108.1 (C-5'), 122.7 (C-6'), 102.5 (C-1''), 74.8 (C-2''), 77.5 (C-3''), 71.6 (C-4''), 75.7 (C-5''), 64.8 (C-6''), 56.6 (-CH<sub>3</sub>, 4-OMe); 172.9 (-C=O, 6''-OAc), 20.9 (-CH<sub>3</sub>, 6''-OAc)。以上核磁数据与相关文献<sup>[13]</sup>比较, 确定化合物**6**为奥卡宁-4-甲醚-4'-*O*- $\beta$ -*D*-(6''-乙酰基)-葡萄糖苷。

化合物**7** 橙红色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 595.2 [M+H]<sup>+</sup>。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.56 (2H, overlapped,

$J = 8.4$  Hz, H-2''', H-6'''), 7.56 (1H, overlapped,  $J = 15.6$  Hz, H-7'''), 7.46 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 7.34 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, H-6'), 7.14 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-4), 7.06 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 6.86 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.80 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3''', H-5'''), 6.71 (1H, s, H-10), 6.42 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-8'''), 5.04 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 4.45 (1H, d,  $J = 10.2$  Hz, H-6<sub>a</sub>''), 4.21 (1H, dd,  $J = 12.0, 6.6$  Hz, H-6<sub>b</sub>''), 3.76 (1H, m, H-5''), 3.41 (2H, m, H-2'', 3''), 3.28 (1H, m, H-4'');  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 145.6 (C-2), 182.3 (C-3), 114.4 (C-4), 111.7 (C-5), 152.0 (C-6), 132.3 (C-7), 154.0 (C-8), 117.1 (C-9), 112.9 (C-10), 123.3 (C-1'), 118.3 (C-2'), 145.5 (C-3'), 148.3 (C-4'), 116.0 (C-5'), 124.9 (C-6'), 101.1 (C-1''), 74.1 (C-2''), 75.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 73.2 (C-5''), 63.3 (C-6''); 125.0 (C-1'''), 130.4 (C-2''', C-6'''), 115.8 (C-3''', C-5'''), 159.9 (C-4'''), 145.0 (C-7'''), 113.9 (C-8'''), 166.4 (C-9''')。以上核磁数据与相关文献<sup>[14,15]</sup>比较, 确定化合物**7**为*Z*-6-*O*-(6''-*O*-*p*-香豆酰基- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖基)-6,7,3',4'-四羟基橙酮。

化合物**8** 淡黄色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 457.1 [M+H]<sup>+</sup>。 $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz)  $\delta$ : 7.53 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 7.50 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, H-6'), 6.90 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.40 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-8), 6.21 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6), 5.47 (1H, s, H-H-1''), 3.49~4.33 (5H, m);  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz)  $\delta$ : 158.7 (C-2), 135.0 (C-3), 180.1 (C-4), 163.2 (C-5), 100.1 (C-6), 166.3 (C-7), 94.9 (C-8), 159.5 (C-9), 105.7 (C-10), 123.1 (C-1'), 116.6 (C-2'), 146.5 (C-3'), 150.0 (C-4'), 117.0 (C-5'), 123.2 (C-6'), 109.7 (C-1''), 83.5 (C-2''), 78.8 (C-3''), 88.1 (C-4''), 62.7 (C-5'')。以上核磁数据与相关文献<sup>[16-18]</sup>比较, 确定化合物**8**为槲皮素-3-*O*- $\alpha$ -*L*-阿拉伯糖苷。

化合物**9** 淡黄色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 449.1 [M+H]<sup>+</sup>。 $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.64 (1H, s, 5-OH), 10.89 (1H, s, 7-OH), 9.74 (1H, s, 4'-OH), 9.17 (1H, s, 3'-OH), 7.67 (1H, dd,  $J = 8.4, 2.4$  Hz, H-6'), 7.52 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-2'), 6.82 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.41 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-8), 6.21 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6), 5.38 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1''), 3.66 (1H, m, H-4''), 3.58 (1H, m, H-2''), 3.46 (1H, m, H-6<sub>a</sub>''), 3.38 (1H, m, H-3''), 3.32 (1H, m, H-5''), 3.31 (1H, m, 6<sub>b</sub>'');  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 156.2 (C-2), 133.5 (C-3), 177.5 (C-4), 161.3 (C-5), 98.7 (C-6), 164.2 (C-7), 93.5 (C-8), 156.3 (C-9), 103.9 (C-10), 121.1 (C-1'), 115.9 (C-2'), 145.5 (C-3'), 148.3 (C-4'), 116.0 (C-5'), 124.9 (C-6'), 101.6 (C-1''), 73.2 (C-2''), 77.3 (C-3''), 69.6 (C-4''), 75.7 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上核磁

数据与相关文献<sup>[19]</sup>比较, 确定化合物**9**为金丝桃苷。

化合物**10** 淡黄色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 397.1  $[M+H]^+$ 。

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.37 (1H, dt,  $J = 16.2, 4.2$  Hz, H-6), 6.35 (1H, dq,  $J = 16.2, 4.2$  Hz, H-13), 5.83 (1H, d,  $J = 16.2$  Hz, H-12), 5.66 (1H, d,  $J = 16.2$  Hz, H-7), 4.35 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'), 4.13 (2H, dd,  $J = 4.8, 2.4$  Hz, H-13), 3.86 (2H, m, H-3, H-6<sub>a</sub>'), 3.76 (1H, m, H-1<sub>a</sub>), 3.69 (1H, m, H-6<sub>b</sub>'), 3.67 (1H, m, H-1<sub>b</sub>), 3.35 (1H, m, H-3'), 3.26 (2H, m, H-4', H-5'), 3.16 (1H, m, H-2'), 2.30 (2H, dd,  $J = 15.0, 7.8$  Hz, H-5), 1.76 (2H, m, H-2), 1.67 (2H, m, H-4); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 59.7 (C-1), 38.4 (C-2), 78.0 (C-3), 35.5 (C-4), 30.2 (C-5), 150.2 (C-6), 109.1 (C-7), 81.4 (C-8), 75.0 (C-9), 73.2 (C-10), 79.9 (C-11), 109.9 (C-12), 147.5 (C-13), 62.9 (C-14), 104.0 (C-1'), 75.5 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.8 (C-4'), 77.9 (C-5'), 63.0 (C-6')。以上核磁数据与相关文献<sup>[20]</sup>比较, 确定化合物**10**为(3*S*)-十四烷-(6*E*,12*E*)-二烯-8,10-二炔-1,14-二醇-3-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷。

化合物**11** 无色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 377.1  $[M+H]^+$ 。

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.61 (1H, dt,  $J = 15.6, 4.2$  Hz, H-12), 5.87 (1H, dt,  $J = 15.6, 2.4$  Hz, H-11), 5.13 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-2), 4.46 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'), 4.17 (2H, dd,  $J = 4.2, 2.4$  Hz, H-13), 3.85 (1H, m, H-6<sub>a</sub>'), 3.71 (1H, m, H-6<sub>b</sub>'), 3.69 (2H, m, H-1), 3.38~3.22 (4H, m, H-2'~5'); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 65.7 (C-1), 78.0 (C-2), 80.9 (C-3), 71.5 (C-4), 75.3 (C-5), 65.5 (C-6), 72.6 (C-7), 72.9 (C-8), 74.2 (C-9), 78.3 (C-10), 107.1 (C-11), 152.4 (C-12), 62.7 (C-14), 104.0 (C-1'), 75.3 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上核磁数据与相关文献<sup>[21]</sup>比较, 确定化合物**11**为鬼针聚炔苷B。

## References

- Chinese Herbal Medicine Company. Chinese Traditional Medicine Resources (中国中药资源志要) [M]. Beijing: Science Press, 1994: 1208-1214.
- Wang Q, Zhang YN, Chen FH. Research development in chemical constituents and pharmacological action of total flavonoids of *Bidens bipinnata* L. [J]. Anhui Med Pharm J (安徽医药杂志), 2009, 13: 1011-1013.
- Shen YW, Lin LQ, Lin QH, et al. Research progress in chemical constituents and pharmacological activities of *Bidens bipinnata* [J]. J Fujian Med Univ (福建医科大学学报), 2015, 49: 58-61.
- Tang YS, Zhang HB, Kang AL. Bidens chemical composition and pharmacological research [J]. Guid J Tradit Chin Med Pharm (中医药导报), 2010, 1: 123-125.
- Wang XY, Chen GR, Pan CX, et al. Polyacetylenes from *Bidens bipinnata* L. and their biological activities [J]. Phytochem Lett, 2014, 7: 198-201.
- Shen Y, Jiang HJ. Synthesis of ethyl isonicotinate catalyzed by solid acid supported on activated carbon under microwave irradiation [J]. Chem Technol Eng (科学技术与工程), 2009, 9: 4611-4613.
- Zhang XD, Fan P, Guo WS, et al. Synthesis of ethyl iso-nicotinate via phase transfer catalysis [J]. Chem World (化学世界), 2003, (2): 81-82.
- Zhuang PY, Zhang GJ, Wang XJ, et al. Prenylated C6-C3 compounds from the roots of *Illicium henryi* [J]. Phytochemistry, 2013, 86: 176-183.
- Zhuang PY, Zhang GJ, Wang XJ, et al. Novel sesquiterpenoid glycosides and sesquiterpenes from the roots of *Illicium henryi* [J]. Planta Med, 2013, 79: 1453-1460.
- Li P, Wang YL, Tang L, et al. Studies on flavonoids from *Bidens pilosa* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2013, 44: 2498-2501.
- Dommissie RA, VanHoof L, Vlietinck AJ. Structural analysis of phenolic glucosides from Salicaceae by NMR spectroscopy [J]. Phytochemistry, 1986, 25, 1201-1204.
- Zhao AH, Zhao QS, Peng LY, et al. A new chalcone glycoside from *Bidens pilosa* [J]. Acta Bot Yunnan (云南植物研究), 2004, 26: 121-126.
- McCormick SP, Bohm BA, Ganders FR. Methylated chalcones from *Bidentortia* [J]. Phytochemistry, 1984, 29, 3155-3156.
- Sashida Y, Ogawa K., Kitada M, et al. New aurone glucosides and new phenylpropanoid glucosides from *Bidens pilosa* [J]. Chem Pharm Bull, 1991, 39, 707-711.
- Guo JG, Chen YS, Li J, et al. A new aurone glycoside from *Veratrum dahuricum* (Turcz.) Loes. f. [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2015, 50: 337-339.
- Duan JY, Ruan JL, Peng LY. Study on chemical constituents of *Hypericmereum* Thunb. [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2009, 36: 1461-1463.
- Xiao CR, Tu LF, Zhang RZ, et al. Study on chemical constituents of flavonoids in *Turpinia arguta* [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2019, 54: 1620-1626.
- Nurulla HA, Li GR, Ma GZ, et al. Chemical constituents of *Cydonia oblonga* seeds and their PTP1B inhibitory effects [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2019, 54: 510-513.
- Gong JR, Wang SF. Chemical constituents of *Acanthopanax senticosus* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2012, 43: 2337-2341.
- Zhang Y, Shi SP, Zhao MB, et al. Coreosides A-D, C14-polyacetylene glycosides from the capitula of *Coreopsis tinctoria* and its anti-inflammatory activity against COX-2 [J]. Fitoterapia, 2013, 87: 93-97.
- Ma M, Wang JP, Xu LC. Chemical constituents of *Bidens bipinnata* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2005, 36: 7-9