

黄花草木犀化学成分研究

杨杰¹, 王丽莉², 周鑫堂³, 袁久志⁴, 张铁军^{2*}, 刘方⁵

1. 天津医科大学, 天津 300070

2. 天津药物研究院, 天津 300193

3. 天津中医药大学, 天津 300193

4. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110066

5. 中新药业天津第六中药厂, 天津 300401

摘要: 目的 研究黄花草木犀 *Melilotus officinalis* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱和 ODS 柱色谱进行分离纯化, 通过理化方法和波谱数据进行结构鉴定。结果 从黄花草木犀 70%乙醇渗漉液中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (1)、香豆素 (2)、对羟基苯丙酸甲酯 (3)、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (4)、芦丁 (5)、芹菜素-7-*O*- β -D-芦丁糖苷 (6)、邻苯二甲酸二丁酯 (7)、robinin (8)、clovin (9)、山柰酚-3-*O*-芸香糖苷 (10)、异槲皮苷 (11)、美迪紫檀素-3-*O*-葡萄糖吡喃糖苷 (12)。结论 化合物 3、4、6、7、11、12 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 黄花草木犀; 香豆素; 对羟基苯丙酸甲酯; 山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷; 异槲皮苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)05-0622-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.05.005

Chemical constituents from *Melilotus officinalis*

YANG Jie¹, WANG Li-li², ZHOU Xin-tang³, YUAN Jiu-zhi⁴, ZHANG Tie-jun², LIU Fang⁵

1. Tianjin Medical University, Tianjin 300070, China

2. Tianjin Institute of Pharmaceutical Research, Tianjin 300193, China

3. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

4. Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

5. No. 6 Traditional Chinese Medicine Factory, Tianjin Zhongxin Pharmaceutical Group Co., Ltd., Tianjin 300401, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Melilotus officinalis*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography, gel chromatography, and ODS column chromatography. Their structures were elucidated by chemical and spectral analyses. **Results** Twelve compounds were obtained from the 70% ethanol extract of *M. officinalis* and their structures were identified as β -sitosterol (1), coumarin (2), methyl 3-(4-hydroxyphenyl)propionate (3), kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnoside (4), rutin (5), apigenin-7-*O*- β -D-lutinoside (6), dibutyl phthalate (7), robinin (8), clovin (9), kaempferol-3-*O*-rutinoside (10), isoquercitrin (11), and medicarpin 3-*O*- β -glucopyranoside (12). **Conclusion** Compounds 3, 4, 6, 7, 11, and 12 are isolated from plants from *Melilotus* Miller for the first time.

Key words: *Melilotus officinalis* (L.) Pall.; coumarin; methyl 3-(4-hydroxyphenyl)propionate; kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnoside; isoquercitrin

黄花草木犀 *Melilotus officinalis* (L.) Pall. 为豆科 (Leguminosae) 草木犀属 *Melilotus* Miller 植物, 又名避汉草, 始载于《植物名实图考》, 现收录于《藏药部颁标准》。其性味苦、凉, 具有清热解毒、消炎、消肿等功效, 用于脾脏病、绞肠痧、白喉、乳蛾等病症^[1]。在我国该属作为一种民间中药, 主要以野

生状态存在, 覆盖面广, 资源丰富, 具有广阔的开发利用前景。为此本实验通过硅胶柱色谱、凝胶柱色谱和 ODS 柱色谱进行分离纯化, 从 70%乙醇提取液中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 1)、香豆素 (coumarin, 2)、对羟基苯丙酸甲酯 [methyl 3-(4-hydroxyphenyl)

收稿日期: 2013-12-02

作者简介: 杨杰 (1990—), 河北沧州人, 主要从事植物化学研究。

*通信作者 张铁军 E-mail: zhangtj@tjpr.com

propionate, 3]、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷(kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnoside, 4)、芦丁(rutin, 5)、芹菜素-7-*O*- β -D-芦丁糖苷(apigenin-7-*O*- β -D-lutinoside, 6)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, 7)、robinin(8)、clovin(9)、山柰酚-3-*O*-芸香糖苷(kaempferol-3-*O*-rutinoside, 10)、异槲皮苷(isoquercitrin, 11)、美迪紫檀素-3-*O*- β -葡萄糖吡喃糖苷(medicarpin 3-*O*- β -glucopyranoside, 12), 其中化合物3、4、6、7、11、12为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV400 核磁共振仪(Bruker 公司); X—4 显微熔点仪(北京泰克仪器有限公司); Finnigan-MAT 90 质谱仪(美国金泰科技公司); ODS 填料(100~200 目, 北京欧亚新技术公司); Sephadex LH-20 凝胶(Pharmacia 公司); 薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄、柱色谱硅胶(100~200、200~300 目, 青岛海洋化工厂产品), 其他试剂均为分析纯。

黄花草木犀药材经天津药物研究院张铁军研究员鉴定为豆科草木犀属植物黄花草木犀 *Melilotus officinalis* (L.) Pall. 的干燥地上部分。

2 提取与分离

称取黄花草木犀药材 20 kg, 粉碎, 过 10 目筛, 将颗粒较大部分重新粉碎, 并将两部分药材混合。取混合后的药材 10 kg 装入渗漉桶压实, 加入 70% 乙醇, 待药材浸透后, 冷浸 24 h。用 20 倍量(200 L)的 70% 乙醇渗漉, 体积流量控制在 3 L/h (药液最大体积流量), 同时减压浓缩渗漉液(真空度-0.1 MPa, 温度 45~55 °C)至 2 500 mL。将浓缩液装入大孔吸附树脂柱, 完全吸附后, 依次用蒸馏水及 10%、40%、95% 乙醇进行洗脱, 各洗脱液减压浓缩至流浸膏后冷冻干燥, 得药粉分别为 27.8、81.3、259.1、110.9 g。取 40% 乙醇洗脱部分 200 g, 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇梯度洗脱, 经 TLC 检测, 合并流分。其中二氯甲烷-甲醇(100:0)部分经硅胶柱色谱分离纯化得化合物 1 (300 mg)、2 (4 g); 二氯甲烷-甲醇(100:1)部分经 ODS 柱色谱、硅胶柱色谱分离纯化得化合物 3 (1 g); 二氯甲烷-甲醇(100:10)部分经 ODS 柱色谱、硅胶柱色谱分离纯化得化合物 4 (40 mg)、10 (300 mg)、12 (34 mg); 二氯甲烷-甲醇(100:30)和(100:50)部分经反复硅胶柱色谱、ODS 柱色谱分离纯化得化合物 5 (500 mg)、6 (400 mg)、8 (50 mg)、9 (100 mg)、11 (650

mg); 二氯甲烷-甲醇(100:80)部分经反复硅胶柱色谱、ODS 柱色谱分离纯化得化合物 7 (1 g)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色针晶(氯仿), mp 133~134 °C。在紫外(254、365 nm)灯下无荧光或暗斑, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 10% 硫酸乙醇显色为紫红色, 磷钼酸-乙醇溶液显色为蓝色斑点。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.6 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-6), 3.53 (1H, m, H-3), 0.66 (3H, s, H-18), 0.82 (3H, s, H-29), 0.84 (3H, s, H-28), 0.92 (3H, s, H-21), 1.01 (3H, s, 19); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.2 (C-1), 31.6 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 36.1 (C-10), 21.1 (C-11), 28.2 (C-12), 42.3 (C-13), 56.7 (C-14), 24.3 (C-15), 39.7 (C-16), 56.0 (C-17), 12.0 (C-18), 19.4 (C-19), 36.5 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 26.0 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.0 (C-26), 19.8 (C-27), 23.0 (C-28), 11.8 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 1 为 β -谷甾醇。

化合物 2: 白色晶体(石油醚-醋酸乙酯), mp 64~65 °C。¹H-NMR 波谱数据显示在低磁场区存在 6 个烯键质子信号 δ 7.72 (1H, dd, J = 9.6 Hz), 7.53 (2H, m), 7.29 (2H, m) 和 6.41 (1H, dd, J = 9.6 Hz)。其中, δ 7.72 和 δ 6.41 的双重峰耦合常数为 9.6 Hz, 是 C-3, 4 位特征峰。¹³C-NMR 波谱数据显示共有 9 个碳信号, 包括 1 个羰基碳信号 δ 160.7 和 6 个稀碳信号 δ 154.0, 131.8, 127.8, 124.4, 118.8, 116.9, 表明有苯环存在。上述波谱特征提示该化合物为香豆素类化合物, 经 TLC 鉴定与香豆素对照品薄层色谱 R_f 值及显色行为一致。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 2 为香豆素。

化合物 3: 无色油状物, ESI-MS m/z : 203.2 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.07 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3, 5), 3.67 (3H, s, -OCH₃), 2.90 (2H, t, J = 6.8 Hz, -CH₂), 2.70 (2H, t, J = 6.8 Hz, -CH₂); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 175.7 (C-3), 154.2 (C-4), 130.4 (C-1), 127.9 (C-2, 6), 116.7 (C-3, 5), 52.1 (OCH₃), 34.7 (C-1), 24.9 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 3 为对羟基苯丙酸甲酯。

化合物 4: 黄色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 432 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.46 (1H, s, 5-OH), 10.11 (1H, s, 7-OH), 9.50 (1H, s, 4'-OH), (1H,

d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.53 (1H, s, H-1''), 1.11 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 176.0 (C-4), 161.4 (C-7), 160.4 (C-5), 159.4 (C-4'), 155.7 (C-9), 147.5 (C-2), 136.0 (C-3), 129.6 (C-2', 6'), 121.5 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 104.7 (C-10), 98.8 (C-1''), 98.4 (C-6), 94.3 (C-8), 71.6 (C-5''), 70.2 (C-2''), 70.0 (C-3''), 69.8 (C-5''), 17.9 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **5**: 淡黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性; ESI-MS m/z : 611 $[\text{M} + \text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.57 (1H, s, -OH), 10.81 (1H, s, 5-OH), 9.71 (1H, s, -OH), 9.22 (1H, s, -OH), 8.10 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 7.68 (1H, s, H-2'), 6.86 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, s, H-8), 6.42 (1H, s, H-6), 5.54 (1H, s, H-1''), 4.50 (1H, $J = 3.0$ Hz, H-1'''), 1.12 (3H, s, -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.6 (C-4), 161.6 (C-7), 160.8 (C-5), 156.7 (C-2), 155.9 (C-9), 148.8 (C-4'), 145.0 (C-3'), 133.7 (C-3), 122.1 (C-1'), 120.8 (C-6'), 116.0 (C-5'), 115.2 (C-2'), 105.5 (C-10), 101.6 (C-1''), 99.4 (C-1), 98.4 (C-6), 94.3 (C-8), 75.9 (C-3''), 73.2 (C-5''), 71.6 (C-2''), 71.2 (C-4'''), 70.0 (C-4''), 69.8 (C-2'''), 67.9 (C-3'''), 65.0 (C-5'''), 60.1 (C-6''), 17.9 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为芦丁。

化合物 **6**: 淡黄色粉末; mp 272~274 °C; ESI-MS m/z : 577 $[\text{M} - \text{H}]^-$, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.40 (1H, s, 4'-OH), 7.96 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.96 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.88 (1H, s, H-3), 6.78 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8), 6.46 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.07 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 4.55 (1H, brs, H-1'''), 1.07 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.0 (C-4), 164.4 (C-2), 162.9 (C-5), 161.3 (C-7), 161.2 (C-4'), 156.9 (C-9), 128.7 (C-2', 6'), 121.0 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 105.4 (C-10), 103.1 (C-3), 100.5 (C-1''), 99.9 (C-1'''), 99.5 (C-6), 94.8 (C-8), 76.3 (C-5''), 75.6 (C-3''), 73.1 (C-4'''), 72.1 (C-2''), 70.7 (C-4''), 70.3 (C-3'''), 69.5 (C-2'''), 68.3 (C-5'''), 66.0 (C-6''), 17.8 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为芹菜素-7-*O*- β -D-芦丁糖苷。

化合物 **7**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 301 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 579 $[2\text{M} + \text{Na}]^+$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD₃OD)

δ : 7.69 (2H, dd, $J = 5.6, 3.2$ Hz, H-3, 6), 7.51 (2H, dd, $J = 5.6, 3.2$ Hz, H-4, 5), 4.28 (4H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1', 1''), 1.71 (4H, m, H-2', 2''), 1.45 (4H, m, H-3', 3''), 0.94 (6H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4', 4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD₃OD) δ : 130.8 (C-1, 2), 128.9 (C-3, 6), 132.3 (C-4, 5), 65.5 (C-1', 1''), 30.6 (C-2', 2''), 19.2 (C-3', 3''), 13.7 (C-4', 4''), 167.8 (C=O)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **8**: 黄色粉末(甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.07 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, rha-CH₃), 1.13 (3H, d, $J = 5.4$ Hz, rha-CH₃), 4.41 (1H, brs, H-1'''), 5.35 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''), 5.54 (1H, brs, H-1'''), 6.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.87 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 8.09 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 12.55 (1H, brs, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.3 (C-2), 133.9 (C-3), 177.8 (C-4), 161.9 (C-5), 99.5 (C-6), 161.1 (C-7), 94.9 (C-8), 156.3 (C-9), 105.8 (C-10), 120.9 (C-1'), 131.2 (C-2'), 115.3 (C-3'), 160.3 (C-4'), 115.3 (C-5'), 131.2 (C-6'), 102.2 (C-1''), 71.4 (C-2''), 73.3 (C-3''), 68.4 (C-4''), 74.0 (C-5''), 65.6 (C-6''), 100.3 (C-1'''), 70.6 (C-2'''), 70.9 (C-3'''), 72.2 (C-4'''), 68.4 (C-5'''), 18.0 (C-6'''), 98.8 (C-1'''), 70.3 (C-2'''), 70.6 (C-3'''), 71.9 (C-4'''), 70.1 (C-5'''), 18.0 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 robinin。

化合物 **9**: 黄色粉末(甲醇), mp 199~201 °C, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.57 (1H, s, 5-OH), 7.67 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 7.56 (1H, s, H-2'), 6.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.76 (1H, s, H-8), 6.43 (1H, s, H-6), 5.54 (1H, s, H-1'''), 5.34 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 1.12 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, rha-CH₃), 1.05 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, rha-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 155.9 (C-2), 133.7 (C-3), 177.5 (C-4), 161.6 (C-5), 99.3 (C-6), 160.8 (C-7), 94.4 (C-8), 156.8 (C-9), 105.5 (C-10), 120.9 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.6 (C-4'), 116.1 (C-5'), 122.0 (C-6'), 101.8 (C-1''), 71.2 (C-2''), 73.0 (C-3''), 68.2 (C-4''), 73.6 (C-5''), 65.0 (C-6''), 99.9 (C-1'''), 70.4 (C-2'''), 70.2 (C-3'''), 71.9 (C-4'''), 68.0 (C-5'''), 17.9 (C-6'''), 98.4 (C-1'''), 70.2 (C-2'''), 70.4 (C-3'''), 71.6 (C-4'''), 70.6 (C-5'''), 17.9 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为 clovin。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇), mp 171~173 °C, 盐酸-镁粉反应显粉红色, 浓硫酸反应显黄色。ESI-MS m/z : 432 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.46 (1H, s, 5-OH), 10.89 (1H, s, 7-OH), 10.16 (1H, s, 4'-OH), 7.99 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, s, H-3', 5'), 6.44 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, s, H-6), 1.11 (3H, s, -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.2 (C-4), 164.3 (C-7), 161.4 (C-5), 157.1 (C-2), 156.7 (C-9), 133.4 (C-3), 131.1 (C-2'), 115.3 (C-3', 5'), 101.5 (C-1''), 101.1 (C-1'''), 98.9 (C-6), 93.9 (C-8), 76.7 (C-3''), 75.9 (C-5''), 74.1 (C-2''), 72.0 (C-4''), 70.5 (C-2'''), 70.8 (C-3'''), 68.4 (C-5'''), 17.9 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[11-12], 故鉴定化合物 **10** 为山柰酚-3-*O*-芸香糖苷。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇); 盐酸-镁粉反应和 Molish 反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.13 (1H, s, 5-OH), 8.12 (1H, dd, $J = 2.0, 8.4$ Hz, H-6'), 7.87 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.50 (1H, dd, $J = 2.0, 8.6$ Hz, H-5'), 6.81 (1H, s, H-8), 6.61 (1H, s, H-6), 5.80 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1''), 4.12~4.57 (5H, m, H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 180.3 (C-4), 166.7 (C-7), 164.2 (C-5), 159.3 (C-2), 159.0 (C-9), 152.1 (C-4'), 148.2 (C-3'), 136.7 (C-3), 124.2 (C-6'), 123.8 (C-1'), 118.3 (C-5'), 117.7 (C-2'), 105.6 (C-10), 105.6 (C-1''), 102.7 (C-6), 96.7 (C-8), 79.1 (C-3''), 76.2 (C-2''), 74.8 (C-4''), 71.2 (C-5''), 63.4 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[13-14], 故鉴定化合物 **11** 为异槲皮苷。

化合物 **12**: 白色针晶 (甲醇), mp 106~107 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.37 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1), 7.11 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 6.71 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-2), 6.54 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4), 6.42 (2H, m, H-8, 10), 5.59 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-11a), 5.26 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 4.52 (1H, dd, $J = 6.8$ Hz, H-6eq), 3.66 (3H, s, OCH₃), 3.61 (1H, m, H-6ax), 3.45 (1H, m, H-6a); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl₃) δ : 39.7 (C-6a), 55.2 (-OCH₃), 60.6 (C-6'), 65.9 (C-6), 69.6 (C-4'), 73.1 (C-2'), 76.5 (C-5'), 77.0 (C-3'), 77.7

(C-11a), 96.3 (C-10), 100.3 (C-1') 104.0 (C-4), 106.1 (C-8), 110.4 (C-2), 114.1 (C-1a), 119.1 (C-7a), 125.1 (C-7), 131.9 (C-1), 156.2 (C-3), 158.4 (C-10a), 160.2 (C-9), 160.5 (C-4a)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为美迪紫檀素-3-*O*- β -葡萄糖吡喃糖苷。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部药品标准藏药 (第 1 册) [S]. 1999.
- [2] 欧洲药典 [S]. 第 5 版. 2006.
- [3] 路芳, 巴晓雨, 何永志. 仙鹤草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(5): 851-855.
- [4] 郑国华, 张琼光, 黄志军, 等. 草木樨的化学成分研究 [J]. 中成药, 2009, 31(4): 638-640.
- [5] 刘岱琳, 庞发根, 张家欣. 密花石豆兰的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(2): 103-107.
- [6] 李作平, 张曼丽, 刘伟娜. 合欢花化学成分的研究 (II) [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(15): 585-587.
- [7] 王培培, 罗俊, 杨鸣华, 等. 半边莲的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(7): 794-797.
- [8] 石心红, 陈华贺, 孔令义. 沙戟化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(4): 252-255.
- [9] 杨杰, 纪瑞峰, 王丽莉, 等. 落花生茎叶醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(2): 147-149.
- [10] Kang S S, Lee Y S, Lee E B. Saponins and flavonoid glycosides from yellow sweetclover [J]. *Archiv Pharm Res*, 1988, 11(3): 197-202.
- [11] 唐于平, 王颖, 楼凤昌. 银杏叶中黄酮醇苷类成分 [J]. 药学学报, 2000, 35(5): 363-366.
- [12] 姚莉韵, 陆阳, 陈泽乃. 木芙蓉叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2003, 34(3): 201-203.
- [13] Deng S G, Deng Z Y, Fan Y W, et al. Isolation and purification of three flavonoid glycosides from the leaves of *Nelumbo nucifera* (Lotus) by high-speed counter-current chromatography [J]. *J Chromatogr B*, 2009, 877(24): 2487-2492.
- [14] 钱景时, 张彬锋, 王玮, 等. 冬青叶兔唇花化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(5): 869-872.
- [15] Kicela A, Wolbiśa M. Study on the phenolic constituents of the flowers and leaves of *Trifolium repens* L. [J] *Nat Prod Res: Form Nat Prod Lett*, 2012, 26(21): 2050-2054.