

31 7, 111 0 Hz, H₂B), 31 69(1H, dd, J = 31 7, 111 0 Hz, H₂A), 31 80(3H, s, C₃OCH₃), 31 81(3H, s, C₃OCH₃), 41 06(1H, d, J = 71 5 Hz, H₂d), 31 09~31 48(5H, m)。¹³C NMR(125 MHz, CD₃OD) δ 1381 6(C₂₁), 1141 3(C₂₂), 1471 2(C₂₃), 1451 2(C₂₄), 1161 1(C₂₅), 1231 1(C₂₆), 481 0(C₂₇), 451 9(C₂₈), 691 5(C₂₉), 1291 1(C_{2c}), 1121 4(C_{2c}), 1481 9(C_{2c}), 1451 9(C_{2c}), 1171 4(C_{25c}), 1341 3(C_{26c}), 331 8(C_{27c}), 391 7(C_{28c}), 651 2(C_{29c}), 561 5(C₃OCH₃), 561 4(C₃OCH₃), 1051 8(C_{21d}), 751 0(C_{22d}), 771 9(C_{23d}), 711 3(C_{24d}), 661 9(C_{25d})。上述光谱数据与文献对照^[7]基本一致, 鉴定化合物 0 为异落叶松脂素220222木糖苷。

参考文献:

- [1] 石心红, 邱 落, 孔令义1 准噶尔大戟叶中酚性成分的研究[J] 中草药, 2006, 37(9): 1313213151
- [2] 宋冬梅, 孙启时1 阿尔泰金莲花化学成分的研究(N) [J] 中国药物化学杂志, 2004, 14(4): 2322351
- [3] Bikram S, Pawan K A, Raghunath S T1 Chemical constituents of *Phyllanthus niruri* Linnl [J] Indian J Chem, 1986, 25(6): 60026021
- [4] Renmin L, Qinghua S, Ailing S, et al1 Isolation and purification of coumarin compounds from *Cortex fraxinus* by high speed counter2current chromatography [J] J Chromatogr A, 2005, 1072: 19521991
- [5] Marina D G, Maria F, Antonio F, et al1 Antialgal compounds from *Zantedeschia aethiopica* [J] Phytochemistry, 1998, 49(5): 129213041
- [6] 柳润辉, 陈丽莉, 孔令义1 乌柏树皮中的鞣酸衍生物[J] 中国药科大学学报, 2002, 33(5): 3723731
- [7] Mee J J, Hae Y C, Jin H C, et al1 Antioxidant principles from the needles of red pine; *Pinus densiflora* [J] Phytotherapy, 2003, 17(9): 106210681

肾茶水溶性成分的研究

陈伊蕾¹, 谭俊杰¹, 陆璐璐², 谭昌恒¹, 蒋山好¹, 朱大元^{1*}

(11 中国科学院上海生命科学研究院 上海药物研究所 新药研究国家重点实验室, 上海 201203;

2 苏州工业园区环境监测中心站, 江苏 苏州, 215027)

摘要:目的 研究肾茶 *Clerodendranthus spicatus* 水溶性部位的化学成分。方法 采用硅胶、反相硅胶 ODS A、Sephadex LH20柱色谱对该植物水溶性部位进行分离纯化, 并通过光谱分析和文献对照确定化合物结构。结果 从肾茶全草 50% 乙醇提取物中分离得到 15 个已知化合物, 分别鉴定为(2S, E)2N2[22羟基22(4羟基苯乙基)]阿魏酸酰胺(N)、2, 6, 2c, 62四甲氧基24, 42二(2, 3环氧22羟基丙基)二苯(0)、咖啡酸乙酯(0)、催吐萝芙木醇(0)、合欢布里苷 O(albibrissinoside O, 3甲氧基24羟基222222[22(3, 3二甲氧基24羟基22苯甲酸)]2呋喃芹菜糖基(1y 2)2222吡喃葡萄糖苷, 0)、2羟基22松脂醇(0)、丁香脂素242222葡萄糖(×)、12羟基22丁香脂素(0)、洋李苷(0)、五叶山小橘苷 C(glycopentoside C, 3甲氧基24羟基222222[22(32(22(3甲氧基24羟基22苯基)222222甲基22羟基22, 32二氢苯并呋喃22基)丙烯酸)]2呋喃芹菜糖基(1y 2)2222吡喃葡萄糖苷, 0)、阿江榄仁葡萄糖苷 I(arjunglucoside I, 2A, 3B, 19A, 232四羟基212222齐墩果酸222222吡喃葡萄糖苷, 0)、2A, 3B, 19A, 232四羟基212222齐墩果酸23, 222222二吡喃葡萄糖苷(00)、大黄素(00)、丁香脂素(00)、(2S)2柚皮素(00)。结论 化合物 N~0、0~0、0~00 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 肾茶; 肾茶属; 水溶性成分

中图分类号: R284 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)05-0689-05

Water2soluble constituents of *Clerodendranthus spicatus*

CHEN Yi2lei¹, TAN Jun2jie¹, LU Lu2lu², TAN Chang2heng¹, JIANG Shan2hao¹, ZHU Da2yuan¹

(11 State Key Laboratory of New Drug Research, Shanghai Institute of Materia Medica, Shanghai Institute

for Biological Sciences, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China; 2 Environmental

Monitoring Station of Suzhou Industrial Zone, Suzhou 215027, China)

Abstract: Objective To study the water2soluble constituents of *Clerodendranthus spicatus*1 Methods Compounds were isolated by means of silica gel, ODS A, Sephadex LH220 column chromatographies1 Their structures were identified by spectral methods and reference literature1 Results Fifteen compounds

* 收稿日期: 20080205

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(NNSF30600780)

作者简介: 陈伊蕾(1983), 女, 在读硕士, 从事天然药物化学研究。 E2mail: cy1012392@1631 com

* 通讯作者 朱大元 Tel: (021)50806728 Fax: (021)50807088 E2mail: dyzhu@mail shcn d ad cn

were isolated from the 50% EtOH extract in the whole herb of *Cl. spicatus*. They were identified to be (2*S*, *E*)-2*N*[2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]ferulamides (**1**), 2, 6, 2*c*, 6-tetramethoxy-2, 4-bis(2, 3-epoxy-2-hydroxypropyl)biphenyl (**2**), ethyl caffeate (**3**), vomifolioside (**4**), albibrissinoside B (**5**), 8-hydroxy-pinorensin (**6**), syringaresin-2*O*-β-glucopyranoside (**7**), 12-hydroxy-syringaresin (**8**), prunin (**9**), glycopentoside C (**10**), arjunglucoside **11** (**11**), arjungenin-2*O*, 28-bis-2*O*-glucopyranoside (**12**), emodin (**13**), syringaresin (**14**), and (2*S*)-2-naringenin (**15**) on the basis of spectral analysis. Conclusion Among them, compounds **1**, **3**, **6**, **8**, and **11** are obtained from the title plant for the first time.

Key words: *Clerodendranthus spicatus* (Thunb.) C. Y. Wu; *Clerodendranthus* Kudo; water-soluble constituents

肾茶 *Clerodendranthus spicatus* (Thunb.) C. Y. Wu 又名猫须草, 猫须公, 腰只草, 化石草, 大花直管草, 为唇形科肾茶属植物, 该属植物全世界仅 5 种, 我国仅有此一种。分布于我国南部福建、台湾、海南、广西、广东和云南各省^[1]。肾茶性凉味苦, 在民间作为草药用于治疗急、慢性肾炎, 膀胱炎, 尿路结石及由结石引起的尿频、腰痛等症, 胆结石、风湿性关节炎等^[2]。目前, 其提取物已经作为治疗慢性肾炎, 利尿, 排毒的保健品出现在市场上。文献报道已经从该植物中分离得到黄酮类、二萜类、酚类、精油等成分。为了更好地利用和开发药用植物资源, 对肾茶 50% 乙醇提取物的化学成分进行了研究, 从中分离得到了 15 个化合物, 经光谱分析和文献对照, 分别鉴定为 (2*S*, *E*)-2*N*[2-羟基-2-(4-羟基苯乙基)]阿魏酸酰胺 (**1**)、2, 6, 2*c*, 6-四甲氧基-2, 4-二(2, 3-环氧-2-羟基丙基)二苯 (**2**)、咖啡酸乙酯 (**3**)、催吐萝芙木醇 (**4**)、合欢布理苷 O (3-甲氧基-2-羟基-2-苯基-2*O*-β-5*O*[(3, 5-二甲氧基-2-羟基-2-苯基)-2-呋喃苄基糖基(1*y*)-2-2*O*-β-吡喃葡萄糖苷, **5**)、8-羟基-2-松脂醇 (**6**)、丁香脂素-2*O*-β-葡萄糖 (**7**)、12-羟基-2-丁香脂素 (**8**)、洋李苷 (**9**)、五叶山小橘苷 C (3-甲氧基-2-羟基-2-苯基-2*O*-β-5*O*[(32(2(3-甲氧基-2-羟基-2-苯基)-23-羟基-2-7-羟基-2, 3-二氢苯并呋喃-2-基)丙烯酸]-2-呋喃苄基糖基(1*y*)-2-2*O*-β-吡喃葡萄糖苷, **10**)、阿江榄仁葡萄糖苷 I (2*A*, 3*B*, 19*A*, 23-四羟基-2-12-烯-28-齐墩果酸-28-2*O*-β-吡喃葡萄糖苷, **11**)、2*A*, 3*B*, 19*A*, 23-四羟基-2-12-烯-28-齐墩果酸-23, 28-2*O*-β-2-吡喃葡萄糖苷 (**12**)、大黄素 (**13**)、丁香脂素 (**14**)、(2*S*)-2-柚皮素 (**15**)。其中化合物 **1** ~ **4**, **6** ~ **8**, **11** ~ **15** 为首次从该植物中分离得到。

1 材料与仪器

肾茶于 2006 年 10 月采自云南地区, 经本所黄骥博士鉴定为唇形科肾茶属植物肾茶 *Cleroden*

dranthus spicatus (Thunb.) C. Y. Wu ex H. L. Li 的干燥全草。Bruker AM 300、400, Bruker AV 500 型核磁共振仪; LCQ2Deca 质谱仪。柱色谱硅胶 GF₂₅₄ (200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品, 反相硅胶 ODS2A (50 μm) 为北京绿百草科技发展有限公司产品, 凝胶 Sephadex LH20 为瑞典 Pharmacia Biotech AB 公司产品, 大孔树脂 D1400 为扬州制药厂产品, TLC 薄层层析板 HSGF254 为烟台江友硅胶开发有限公司产品。

2 提取与分离

肾茶全草 5 kg, 粉碎, 依次用 95%、50% 乙醇渗漉提取, 减压蒸馏得相应的提取物。50% 乙醇提取物用大孔吸附树脂柱分段, 分别用水, 10%、30%、50% 乙醇洗脱, 减压浓缩, 得到 10%、30% 和 50% 段。30% 段 (401.85 g) 经硅胶柱色谱, 采用醋酸乙酯-甲醇溶剂系统梯度洗脱, 根据 TLC 检测结果划分成 7 个部分, 各部分反复用硅胶柱 (氯仿-甲醇洗脱)、Sephadex LH20 柱 (MeOH-H₂O 洗脱) 和反相硅胶 ODS2A (MeOH-H₂O 洗脱) 进一步分离纯化, 得到化合物 **1** (9 mg)、**2** (7 mg)、**3** (28 mg)、**4** (5 mg)、**6** (14 mg)、**7** (6 mg)、**8** (17 mg)、**9** (2 mg)、**11** (5 mg)、**12** (5 mg)、**14** (11 mg)、**15** (8 mg); 50% 段 (121.72 g) 经硅胶柱色谱, 采用氯仿-甲醇溶剂系统梯度洗脱, 根据 TLC 检测结果划分成 6 个部分, 各部分反复用硅胶柱 (氯仿-甲醇洗脱)、Sephadex LH20 柱 (MeOH-H₂O 洗脱) 和反相柱色谱 ODS2A (MeOH-H₂O 洗脱) 进一步分离纯化, 得到化合物 **13** (18 mg)、**14** (12 mg)、**15** (4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末 (MeOH)。[α]_D²⁵ 31.3 (c 0.1, MeOH)。LC/ESI/MS *m/z*: 352 [M+Na]⁺, 681 [2M+Na]⁺ (Positive)。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 7.47 (1H, d, J=15.7 Hz, H₂₇), 7.24

(2H, d, $J = 8.5$ Hz, H22c, 6c), 71.12 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H22), 71.04 (1H, dd, $J = 8.1, 11.4$ Hz, H26), 61.81 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H25), 61.78 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H23c, 5c), 61.49 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H28), 41.72 (1H, dd, $J = 4.8, 7.9$ Hz, H27c), 31.87 (3H, s, 32OMe), 31.52 (1H, dd, $J = 4.8, 13.6$ Hz, H28a), 31.46 (1H, dd, $J = 7.9, 13.6$ Hz, H28b)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ 128.8 (s, C21), 112.1 (d, C22), 150.3 (s, C23), 149.8 (s, C24), 117.0 (d, C25), 123.8 (d, C26), 142.7 (d, C27), 119.2 (d, C28), 170.0 (s, C29), 135.2 (s, C21c), 128.8 (d, C22c), 116.6 (d, C23c), 158.5 (d, C24c), 116.6 (d, C25c), 128.8 (s, C26c), 73.9 (d, C27c), 48.8 (t, C28c), 56.9 (q, 32OMe)。以上数据与文献数据^[3]基本一致, 化合物鉴定为(2S, E) 2N2[2-羟基-2-(4-羟基苯乙基)]阿魏酸酰胺。

化合物 0: 无色粉末(MeOH)。[A] $^{25} + 601.2$ (c 0100, MeOH)。LC/ESI/MS m/z : 441 [M+ Na] $^{+}$, 859 [2M+ Na] $^{+}$ (Positive), 417 [M] H $^{-}$ (Negative)。 ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ 6.65 (4H, s, H23, 3c, 5, 5c), 4.72 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H27, 7c), 4.26 (2H, dd, $J = 9.1, 6.9$ Hz, H29b, 9bc), 3.89 (2H, dd, $J = 9.1, 3.6$ Hz, H29a, 9ac), 3.84 (12H, s, 2, 2c, 6, 6c, 2OMe), 3.14 (2H, m, H28, 8c)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ 133.6 (s, C21, 1c), 149.8 (s, C22, 2c, 6, 6c), 105.0 (d, C23, 3c, 5, 5c), 136.7 (s, C24, 4c), 88.1 (d, C27, 7c), 56.0 (d, C28, 8c), 73.3 (t, C29, 9c), 57.3 (q, C23, 3c, 5, 5c)。以上数据与文献数据^[4]基本一致, 化合物 0 鉴定为 2, 6, 2c, 6c-四甲氧基-2, 4c-二(2, 3c-环氧-2c-羟基丙基)-二苯。

化合物 1: 白色粉末(MeOH)。LC/ESI/MS m/z : 209 [M+ H] $^{+}$, 231 [M+ Na] $^{+}$ (Positive), 207 [M] H $^{-}$ (Negative)。 ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ 7.51 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H2A), 7.04 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H22), 6.93 (1H, dd, $J = 8.5, 11.6$ Hz, H26), 6.77 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H25), 6.22 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H2B), 4.22 (2H, q, $J = 7.3$ Hz, 2c, 2Me), 1.31 (3H, t, $J = 7.3$ Hz, H21c)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ 151.1 (q, C21c), 61.9 (t, C22c), 115.6 (d, C2B), 150.0 (d, C2A), 128.2 (s, C21), 115.7 (d, C22), 147.3 (s, C23), 147.2 (s, C24), 117.0 (d, C25), 123.4 (d, C26), 169.8 (s, CO)。以上数据与文献数据^[5]基本一致, 化合物 1 鉴定为咖啡酸乙酯。

化合物 2: 无色粉末(MeOH)。[A] $^{25} + 971.6$ (c

0100, MeOH)。LC/ESI/MS m/z : 247 [M+ Na] $^{+}$ (Positive)。 ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ 5.89 (1H, s, H22), 5.81 (2H, 重叠, H27, 8), 4.34 (1H, m, H29), 2.52 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H26A), 2.20 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H26B), 1.93 (3H, s, 32Me), 1.30 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H210), 1.05 (3H, s, 52Me), 1.02 (3H, s, 52Me)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ 201.7 (s, C21), 127.6 (d, C22), 167.9 (s, C23), 80.5 (s, C24), 42.9 (s, C25), 51.2 (t, C26), 130.5 (d, C27), 137.4 (d, C28), 69.1 (d, C29), 25.0 (q, C210), 20.0 (q, 32Me), 23.9 (q, 52Me), 24.3 (q, 52Me)。以上数据与文献数据^[6]基本一致, 化合物 2 鉴定为催吐萝芙木醇。

化合物 3: 白色粉末(MeOH)。[A] $^{25} + 317$ (c 0100, MeOH)。LC/ESI/MS m/z : 637 [M+ Na] $^{+}$ (Positive), 613 [M] H $^{-}$ (Negative)。 ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ 7.25 (2H, brs, H22E, 6E), 6.61 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H22), 6.50 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H25), 6.39 (1H, dd, $J = 8.6, 2.4$ Hz, H26), 5.51 (1H, brs, H21d), 4.77 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H21c), 4.45 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H25da), 4.29 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H24da), 4.26 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H25db), 4.08 (1H, brs, H22d), 3.90 (2H, m, H26ca, 4db), 3.85 (6H, s, 3E, 5E, 2OMe), 3.73 (3H, s, 32OMe), 3.61 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, H22c), 3.67 (1H, m, H26cb), 3.36 (3H, s, H23c, 4c, 5c)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ 152.8 (s, C21), 103.4 (d, C22), 149.6 (s, C23), 143.1 (s, C24), 116.4 (d, C25), 109.7 (d, C26), 102.2 (d, C21c), 78.9 (d, C22c), 79.3 (d, C23c), 72.1 (d, C24c), 78.5 (d, C25c), 63.1 (t, C26c), 11.0 (d, C21d), 79.1 (d, C22d), 79.7 (d, C23d), 75.8 (t, C24d), 68.6 (t, C25d), 12.4 (s, C21E), 108.9 (d, C22E, 6E), 149.3 (s, C23E, 5E), 142.7 (s, C24E), 168.2 (s, CO), 56.7 (q, 32OMe), 57.7 (q, 3E, 5E, 2OMe)。以上数据与文献数据^[7]基本一致, 化合物 3 鉴定为合欢布理昔O。

化合物 4: 白色粉末(MeOH)。[A] $^{25} + 201.7$ (c 0100, MeOH)。LC/ESI/MS m/z : 397 [M+ Na] $^{+}$, 771 [2M+ Na] $^{+}$ (Positive), 373 [M] H $^{-}$ (Negative)。 ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 6.97 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H22c), 6.95 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H22), 6.82 (1H, dd, $J = 8.1$ Hz, H25), 6.78~6.69 (3H, m, H26, 5c, 6c), 4.75 (1H, d, $J = 5.3$ Hz, H27c), 4.52 (1H, brs, H27), 4.37 (1H, dd, $J = 8.7$,

71.5 Hz, H29c), 31.93 (1H, d, $J = 91.0$ Hz, H29a), 31.76 (3H, s, 32OMe), 31.84 (1H, d, $J = 91.0$ Hz, H29b), 31.75 (3H, s, 3c2OMe), 31.64 (1H, dd, $J = 81.7$, 51.9 Hz, H29cb), 21.92 (1H, dd, $J = 71.5$, 51.9 Hz, H28c). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 128.2 (s, C21), 110.9 (d, C22), 147.6 (s, C23), 145.9 (s, C24), 115.2 (d, C25), 119.0 (d, C26), 87.2 (d, C27), 91.1 (s, C28), 74.8 (t, C29), 132.5 (s, C21c), 112.4 (d, C2c), 147.0 (s, C23c), 145.9 (s, C24c), 114.6 (d, C25c), 120.3 (d, C26c), 85.6 (d, C27c), 60.9 (d, C28c), 70.3 (t, C29c), 55.8 (q, 3, 3c2OMe)。以上数据与文献数据^[8]基本一致, 化合物 $\bar{0}$ 鉴定为 β -羟基-2-松脂醇。

化合物 $\times$: 白色粉末(MeOH)。[A] 25) 41.9 (c 01 300, MeOH)。LC2ESI2MS m/z : 603 [M+ Na] $^{+}$ (Positive), 579 [M] H $^{-}$ (Negative)。 ^1H NMR (300 MHz, CD $_3$ OD) δ 6.71 (1H, s, H22c, 6c), 6.64 (1H, s, H22, 6), 4.89 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, Glc21), 4.74 (1H, brs, H27), 4.70 (1H, brs, H27c), 4.25 (2H, m, H29a, 9ac), 3.91 (2H, m, H29b, 9bc), 3.85 (6H, s, 3, 52OMe), 3.83 (6H, s, 3c, 5c2OMe), 3.90~3.40 (6H, m, sugar Hs), 3.11 (2H, m, H28, 8c)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CD $_3$ OD) δ 133.6 (s, C21), 105.4 (d, C22, 6), 149.9 (s, C23, 5), 136.8 (s, C24), 87.6 (d, C27), 56.2 (d, C28), 73.3 (t, C29), 57.4 (q, 3, 52OMe), 140.0 (s, C21c), 105.1 (d, C22c, 6c), 154.9 (s, C23c, 5c), 136.1 (s, C24c), 88.0 (d, C27c), 56.0 (d, C28c), 73.4 (t, C29c), 57.6 (q, 3c, 5c2OMe), 105.9 (d, Glc21), 76.2 (d, Glc22), 78.8 (d, Glc23), 71.8 (d, Glc24), 78.3 (d, Glc25), 63.1 (t, Glc26)。以上数据与文献数据^[9]基本一致, 化合物 $\times$ 鉴定为丁香脂素24c2c2葡萄糖。

化合物 $\bar{0}$: 白色粉末(MeOH)。[A] 25 + 101.5 (c 01 070, MeOH)。LC2ESI2MS m/z : 457 [M+ Na] $^{+}$, 891 [2M+ Na] $^{+}$ (Positive), 433 [M] H $^{-}$ (Negative)。 ^1H NMR (300 MHz, CD $_3$ OD) δ 6.75 (2H, s, H22c, 6c), 6.73 (2H, s, H22, 6), 4.87 (1H, in H $_2$ O peak, H27c), 4.68 (1H, s, H27), 4.51 (1H, dd, $J = 8.7$, 81.7 Hz, H29cb), 3.89~3.75 (3H, m, H29ca, 9a, 9b), 3.85 (12H, s, 4 @OMe), 3.06 (1H, m, H28c)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CD $_3$ OD) δ 128.7 (s, C21), 106.7 (d, C22, 6), 149.8 (s, C23, 5), 136.9 (s, C24), 89.9 (d, C27), 93.3 (s, C28), 76.6 (t, C29), 133.3 (s, C21c), 105.5 (d, C22c, 6c), 149.5 (s, C23c, 5c), 136.9 (s, C24c), 88.3 (d, C27c), 62.9 (d, C28c), 72.6

(t, C29c), 57.3 (q, 4 @OMe)。以上数据与文献数据^[10]基本一致, 化合物 $\bar{0}$ 鉴定为12-羟基-2-丁香脂素。

化合物 $\bar{1}$: 白色粉末(MeOH)。[A] 25) 80.2 (c 01 200, MeOH)。LC2ESI2MS m/z : 457 [M+ Na] $^{+}$, 891 [2M+ Na] $^{+}$ (Positive), 433 [M] H $^{-}$ (Negative)。 ^1H NMR (300 MHz, CD $_3$ OD) δ 7.53 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H22c, 6c), 6.84 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H23c, 5c), 6.22 (1H, brs, H28), 6.20 (1H, brs, H26), 5.41 (1H, dd, $J = 11.8$, 21.8 Hz, H22), 4.98 (1H, in H $_2$ O peak, H21d), 3.91 (1H, dd, $J = 12.0$, 2.2 Hz, H26da), 3.72 (1H, dd, $J = 12.0$, 5.3 Hz, H26db), 3.46 (4H, brs, H22d, 3d, 4d, 5d), 3.24 (1H, dd, $J = 16.9$, 11.8 Hz, H23a), 2.79 (1H, dd, $J = 16.9$, 2.8 Hz, H23b)。以上数据与文献数据^[11]基本一致, 化合物 $\bar{1}$ 鉴定为洋李苷。

化合物 $\bar{2}$: 白色粉末(MeOH)。[A] 25) 40.6 (c 01 800, MeOH)。LC2ESI2MS m/z : 811 [M+ Na] $^{+}$ (Positive), 787 [M] H $^{-}$ (Negative)。 ^1H NMR (300 MHz, CD $_3$ OD) δ 7.62 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H27 $\hat{E}$), 7.14 (1H, s, H26 $\hat{E}$), 7.11 (1H, s, H22 $\hat{E}$), 6.98 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H22dd), 6.88 (1H, dd, $J = 8.1$, 11.8 Hz, H26dd), 6.82 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H25dd), 7.72 (1H, d, $J = 21.4$ Hz, H23), 6.65 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H26), 6.52 (1H, dd, $J = 8.7$, 21.4 Hz, H25), 6.32 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H28 $\hat{E}$), 5.62 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H27dd), 5.52 (1H, brs, H21d), 3.92 (3H, s, 22OMe), 3.87 (3H, s, 3 $\hat{E}$ 2OMe), 3.80 (3H, s, 3dd2OMe)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CD $_3$ OD) δ 143.2 (s, C21), 149.6 (s, C22), 103.6 (d, C23), 153.0 (s, C24), 109.9 (d, C25), 116.5 (d, C26), 102.4 (d, C21c), 79.4 (d, C22c), 78.7 (d, C23c), 72.1 (d, C24c), 78.6 (d, C25c), 63.1 (t, C26c), 11.0 (d, C21d), 79.2 (d, C22d), 79.6 (s, C23d), 75.8 (t, C24d), 68.0 (t, C25d), 130.1 (s, C21 $\hat{E}$), 114.0 (d, C22 $\hat{E}$), 146.3 (s, C23 $\hat{E}$), 152.5 (s, C24 $\hat{E}$), 131.4 (s, C25 $\hat{E}$), 119.7 (d, C26 $\hat{E}$), 147.6 (d, C27 $\hat{E}$), 115.9 (d, C28 $\hat{E}$), 169.2 (s, C29 $\hat{E}$), 134.5 (s, C21dd), 111.1 (d, C22dd), 149.6 (s, C23dd), 148.2 (s, C24dd), 116.7 (d, C25dd), 120.3 (d, C26dd), 90.4 (d, C27dd), 55.2 (d, C28dd), 65.0 (t, C29dd), 56.8 (q, 22OMe), 57.2 (q, 3 $\hat{E}$ 2OMe), 56.9 (q, 3dd2OMe)。以上数据与文献数据^[12]基本一致, 化合物 $\bar{2}$ 鉴定为五叶山小橘苷C。

化合物 $\bar{3}$: 白色粉末(MeOH)。[A] 25 + 17.6 (c 01 400, MeOH)。LE2ESI2MS m/z : 689 [M+ Na] $^{+}$

(Positive), 711 [M + HCOO]⁺ (Negative).
¹H2NMR(300 MHz, CD₃OD) δ 5.135(1H, brs, H2-12), 5.130(1H, d, J = 81.0 Hz, H2-1c), 1.27(3H, s, 292Me), 1.26(3H, s, 272Me), 0.99(3H, s, 302Me), 0.92(3H, s, 252Me), 0.91(3H, s, 262Me), 0.67(3H, s, 242Me).
¹³C2NMR(100 MHz, CD₃OD) δ 48.3(t, C21), 70.2(d, C22), 79.2(d, C23), 44.6(s, C24), 49.7(d, C25), 20.0(t, C26), 33.8(t, C27), 41.4(s, C28), 50.3(d, C29), 39.8(s, C210), 25.4(t, C211), 12.53(d, C212), 14.50(s, C213), 41.6(s, C214), 28.9(t, C215), 30.0(t, C216), 4.56(s, C217), 4.59(d, C218), 8.30(d, C219), 3.64(s, C220), 3.12(t, C221), 3.38(t, C222), 6.71(t, C223), 1.43(q, C224), 1.77(q, C225), 1.71(q, C226), 2.57(q, C227), 1.791(s, C228), 2.91(q, C229), 2.515(q, C230), 9.63(d, C21c), 7.44(d, C22c), 7.818(d, C23c), 7.16(d, C24c), 7.818(d, C25c), 6.219(t, C26c)。以上数据与文献数据^[13]基本一致, 化合物 $\hat{0}$ 鉴定为阿江榄仁葡萄糖苷 $\hat{N}$ 。

化合物 $\hat{0}$: 白色粉末(MeOH)。[A]_D²⁵ + 11.7(c 0.1300, MeOH)。LC2ESI2MS m/z: 851 [M + Na]⁺ (Positive), 873 [M + HCOO]⁺ (Negative)。
¹H2NMR(300 MHz, CD₃OD) δ 5.146(1H, d, J = 71.9 Hz, H2-1d), 5.133(1H, brs, H2-12), 4.83(1H, d, J = 71.6 Hz, H2-1c), 1.31(3H, s, 292Me), 1.03(3H, s, 272Me), 0.95(3H, s, 302Me), 0.94(3H, s, 252Me), 0.75(3H, s, 262Me), 0.71(3H, s, 242Me)。
¹³C2NMR(100 MHz, CD₃OD) δ 48.3(t, C21), 67.5(d, C22), 76.2(d, C23), 4.59(s, C24), 4.89(d, C25), 1.97(t, C26), 3.49(t, C27), 4.14(s, C28), 4.95(d, C29), 3.98(s, C210), 2.515(t, C211), 12.52(d, C212), 14.51(s, C213), 4.16(s, C214), 3.09(t, C215), 2.84(t, C216), 4.75(s, C217), 4.59(d, C218), 8.219(d, C219), 3.64(s, C220), 2.919(t, C221), 3.36(t, C222), 6.69(t, C223), 1.43(q, C224), 1.79(q, C225), 1.77(q, C226), 2.57(q, C227), 1.792(s, C228), 2.912(q, C229), 2.316(q, C230), 9.45(d, C21c), 7.311(d, C22c), 7.912(d, C23c), 7.012(d, C24c), 7.914(d, C25c), 6.218(t, C26c), 10.40(d, C21d), 7.511(d, C22d), 7.816(d, C23d), 7.113(d, C24d), 7.815(d, C25d), 6.412(t, C26d)。以上数据与文献数据^[14]基本一致, 化合物 $\hat{0}$ 鉴定为 2A, 3B, 19A, 232四羟基-22烯-28齐墩果酸-23, 28-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 $\hat{0}$: 白色粉末(MeOH)。LC2ESI2MS、¹H2NMR数据与文献数据^[15]基本一致, 化合物 $\hat{0}$

鉴定为大黄素。

化合物 $\hat{0}$: 白色粉末(CHCl₃)。LC2ESI2MS、¹H2NMR数据与文献数据^[16]基本一致, 化合物 $\hat{0}$ 鉴定为丁香脂素。

化合物 $\hat{0}$: 黄色粉末(MeOH)。LC2ESI2MS、¹H2NMR数据与文献数据^[17]基本一致, 化合物 $\hat{0}$ 鉴定为(2S)-2柚皮素。

参考文献:

- [1] 张平. 肾茶的研究进展[J]. 中国野生植物资源, 2000, 19(5): 162-191.
- [2] 李月亭, 黄荣桂, 郑中兴. 1 肾茶的研究进展[J]. 中国中西医结合杂志, 2002, 22(6): 470-472.
- [3] DellaGreca M, Previtera L, Purcaro R, et al. Chinnamic acid amides and lignanamides from *Aptenia cordifolia* [J]. Tetrahedron, 2006, 62(12): 2877-2882.
- [4] Day S H, Wang J P, Won S J, et al. Bioactive constituents of the roots of *Cynanchum atratum* [J]. J Nat Prod, 2001, 64(5): 608-611.
- [5] Yang Y J, Lin J H. Studies on the constituents from *Sambucus chinensis* [J]. J Chin Med Mat, 2004, 27(7): 491-492.
- [6] Siddiqui B S, Kardar M N, Ali S T, et al. Two new and a known compound from *Lawsonia inermis* [J]. Helv Chim Acta, 2003, 86(6): 2162-2169.
- [7] Jung M J, Kang S S, Jung Y J, et al. Phenolic glycosides from the stem bark of *Albizia julibrissin* [J]. Chem Pharm Bull, 2004, 52(12): 1501-1503.
- [8] Cowan S, Stewart M, Abbi D K, et al. Lignans from *Strophanthus gratus* [J]. Fitoterapia, 2001, 72(1): 80-82.
- [9] Wang C Z, Yu D Q. Lignan and acetylenic glycosides from *Aster auriculatus* [J]. Phytochemistry, 1998, 48(4): 71-72.
- [10] Tsukamoto H, Hisada S, Nishibe S. Lignans from bark of *Fraxinus mandshurica* var. *japonica* and *F. japonica* [J]. Chem Pharm Bull, 1984, 32(11): 4482-4489.
- [11] Turner A, Chen S N, Joike M K, et al. Inhibition of uropathogenic *Escherichia coli* by cranberry juice: a new antiadherence assay [J]. J Agri Food Chem, 2005, 53(23): 8940-8947.
- [12] Wang J S, Di Y T, Yang X W, et al. Hydroquinone diglycoside acyl esters from the stems of *Glycosmis pentaphylla* [J]. Phytochemistry, 1998, 67(5): 486-491.
- [13] Zhou X H, Kasai R, Ohtani K, et al. Oleanane and ursane glucosides from *Rubus* species [J]. Phytochemistry, 1992, 31(10): 3642-3644.
- [14] Abe F, Yamauchi T. Glycosides of 19α-hydroxyoleanane type triterpenoids from *Trachelospermum asiaticum* (*Trachelospermum*) [J]. Chem Pharm Bull, 1987, 35(5): 1832-1838.
- [15] Kim Y M, Lee C H, Kim H G, et al. Anthraquinones isolated from *Cassia tora* (Leguminosae) seed show an antifungal property against phytopathogenic fungi [J]. J Agri Food Chem, 2004, 52(20): 6096-6100.
- [16] Leong Y W, Harrison L J, Powell A D. Phenanthrene and other aromatic constituents of *Bulbophyllum vaginatum* [J]. Phytochemistry, 1999, 50(7): 1237-1241.
- [17] Prescott A G, Stamford N P J, Wheeler G, et al. In vitro properties of a recombinant flavonol synthase from *Arabidopsis thaliana* [J]. Phytochemistry, 2002, 60(6): 582-593.