

acylcliconastero-3-O-glucoside.

#### 参考文献:

- [1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 第21卷. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] 刘宁, 李正芬, 陈蓉蓉. 贵州杨梅属药用植物资源调查 [J]. 中国医药学报, 1998, 13(3): 21-22.
- [3] Yu Y F, Lu Q, Mei R Q, et al. Myricananone and myricanadiol: Two new cyclic diarylheptanoids from the roots of *Myrica nana* [J]. *Helv Chim Acta*, 2007, 90: 1691-1696.
- [4] Wang J F, Dong S S, Wang Y H, et al. Cyclic diarylheptanoids from *Myrica nana* inhibiting nitric oxide release [J]. *Bioorg Med Chem*, 2008, 16: 8510-8515.
- [5] Audier H E, Beugelnans R, Das B C. Mass spectrometry of tetracyclic triterpenes part II. The lanostane group: influence of the 9: 9-cyclopropane ring [J]. *Tetrahedron Lett*, 1966, 36: 4341-4347.
- [6] 何敏, 陈纪军, 周俊. 大白药的新三萜化合物 [J]. 云南植物研究, 1992, 14(3): 323-327.
- [7] Yaguchi Y, Sakurai N, Nagai M, et al. Constituents of *Myrica rubra*. III. Structures of two glycosides of myricanol [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36: 1419-1424.
- [8] 马卓, 李琼垭, 范文乾, 等. 空心莲子草化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(4): 499-502.
- [9] Merfort I, Buddrus J, Nawwar M A M, et al. A triterpene from the bark of *Tamarix aphylla* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 4031-4032.
- [10] Kundu A P, Mahato S B. Triterenoids and the glycosides from *Terminalia chebula* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32: 999-1002.
- [11] Leo M D, Tommasi N D, Sanogo R, et al. Triterpenoids saponins from *Pteleopsis suberosa* stem bark [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67: 2623-2629.
- [12] Grech J, Li Q, Roufogalis B D, et al. Novel  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase inhibitors from the dried root tubers of *Polygonum multiflorum* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57: 1682-1687.
- [13] Takasaki M, Kuroki S, Kozuka M, et al. New phenylpropanoid esters of sucrose from *Polygonum lapathi folium* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64: 1305-1308.
- [14] Pullela S V, Choi Y W, Khan S, et al. New acylated clonasterol glycosides from *Valeriana officinalis* [J]. *Planta Med*, 2005, 71: 960-961.

## 菝葜中黄酮和二苯乙烯类成分的研究

邵波<sup>1</sup>, 郭洪祝<sup>2</sup>, 果德安<sup>1\*</sup>

(1. 北京大学药学院, 北京 100083; 2. 北京市药品检验所, 北京 100035)

**摘要:**目的 研究菝葜 *Smilax china* 的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱及半制备液相色谱等技术分离菝葜的化学成分, 根据化合物的理化性质及波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从菝葜中分离得到 11 个化合物, 其中黄酮类成分 7 个: 二氢山柰酚-5-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(I)、黄杞苷(II)、异黄杞苷(III)、双氢槲皮素-3'-O-葡萄糖苷(IV)、3,5,7,3',5'-五羟基二氢黄酮醇(V)、落新妇苷(VI)和槲皮素-3'-O-葡萄糖苷(VII); 二苯乙烯类化合物 4 个: 白藜芦醇苷(VIII)、蘼草素 A (scirpusin A, IX)、白藜芦醇(X)和 2,4,3',5'-四羟基芪(XI)。结论 化合物 IV~IX 均为首次从该植物中分离得到; 化合物 IX 的碳谱数据为首次报道。

**关键词:** 菝葜; 黄酮类; 二苯乙烯类

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)11-1700-04

### Flavonoids and stilbenes from *Smilax china*

SHAO Bo<sup>1</sup>, GUO Hong-zhu<sup>2</sup>, GUO De-an<sup>1</sup>

(1. School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100083, China;

2. Beijing Institute for Drug Control, Beijing 100035, China)

**Abstract:** **Objective** To study the chemical constituents of *Smilax china*. **Methods** The compounds were isolated by silica gel, Sephadex LH-20, ODS chromatography, and semi-preparative HPLC. Their structures were elucidated on the basis of MS and NMR spectroscopic analyses. **Results** Seven flavonoids and four stilbenes were isolated and identified as dihydrokaempferol-5-O- $\beta$ -D-glucoside (I), engeletin (II), isoengeletin (III), dihydroquercetin-3-O-glycoside (IV), 3, 5, 7, 3', 5'-pentahydroxy-flavanonol (V), astilbin (VI), quercetin-3'-O-glycoside (VII), piceid (VIII), scirpusin A (IX), resveratrol (X), and oxyresveratrol (XI). **Conclusion** Compounds IV—IX are isolated from this plant for the first time, among which the <sup>13</sup>C-NMR data of compound IX is reported firstly.

收稿日期: 2009-03-19

基金项目: 国家杰出青年基金资助项目(39925040)

作者简介: 邵波(1974—), 女, 辽宁省大连庄河市人, 现在北京化工大学生命科学院从事博士后研究, 讲师。

Tel: (010)83438307 E-mail: shaoboxing2005@yahoo.com.cn

\* 通讯作者 果德安

**Key words:** *Smilax china* L.; flavonoids; stilbenes

菝葜 *Smilax china* L. 为百合科菝葜属植物, 该属植物全世界约有300种, 广布于热带地区, 也见于东亚和北美的温暖地区, 少数种类产于地中海沿岸, 我国有60种和一些变种, 大多分布于长江以南各省区<sup>[1]</sup>。现代药理学研究表明, 菝葜具有抗菌、抗炎、抗锥虫、抗肿瘤等作用。临床单用或与其他药物配伍用于风湿痹痛和各种炎症疾病, 如妇科炎症及炎症性包块、前列腺炎及各种肿瘤等<sup>[2]</sup>。为阐明菝葜的药效物质基础, 并为其质量控制及开发利用提供依据, 笔者对其进行了化学成分研究。前文<sup>[3]</sup>曾报道了从中分离鉴定了17个化学成分, 包括甾体皂苷类及苯丙素类成分。本实验报道新分离鉴定的另外11个化学成分, 其中黄酮类成分7个, 二苯乙烯类成分4个。

### 1 仪器与材料

X—5型显微熔点测定仪; Perkin-Elmer 241型旋光仪; 红外光谱用 Avatar 360型红外光谱仪测定, KBr压片; 质谱用 Thermo Finnigan LCQ advantage 质谱仪测定; 核磁共振谱用 Joel-300型和 Bruker DRX—500型光谱仪测定; Spectra Series HPLC型半制备高效液相系统 (Thermo Quest) (P100泵, UV100检测器)。

薄层硅胶 G、GF<sub>254</sub> 和柱色谱硅胶 (100~200目, 200~300目) 均为青岛海洋化工厂产品; 柱色谱用反相硅胶 (ODS, 80~100 μm) 及 Sephadex LH-20 (25~100 μm) 为 Pharmacia 公司产品, 上海化学试剂厂分装。常规提取分离甲醇、乙醇、丙酮、醋酸乙酯、氯仿、二氯甲烷、石油醚、正丁醇等均为北京化工厂分析纯产品; 色谱纯甲醇为北京化工厂产品; 色谱纯乙腈为 Merck 公司产品; 纯净水为本校中心实验室制超纯水。菝葜药材由北京大学药学院生药生物技术研究室果德安教授鉴定, 生药标本存放于该研究室。

### 2 提取与分离

取菝葜药材 9 kg, 粉碎后分别用 95%、50% 乙醇冷浸提取, 提取液合并, 减压浓缩, 浓缩液分散于 1 000 mL 水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得醋酸乙酯萃取物 120 g, 正丁醇萃取物 500 g。取醋酸乙酯、正丁醇萃取物, 经反复硅胶柱色谱、D<sub>101</sub> 大孔吸附树脂、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱及半制备液相色谱等方法, 分离纯化得到化合物 I (10 mg)、II (15 mg)、III (8 mg)、IV (70 mg)、V (10

mg)、VI (13 mg)、VII (80 mg) 和 VIII (34 mg)、IX (9 mg)、X (320 mg)、XI (142 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 淡黄色片晶, mp 253.9~255.7 °C。ESI-MS  $m/z$ : 449.1  $[M-H]^-$ , 结合 <sup>13</sup>C-NMR 谱可知其分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>11</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 4.95 (1H, d,  $J$  = 11.1 Hz, H-2), 4.30 (1H, d,  $J$  = 11.7 Hz, H-3), 5.96 (1H, d,  $J$  = 1.8 Hz, H-6), 6.32 (1H, d,  $J$  = 1.8 Hz, H-8), 7.30 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3', 5'), 4.75 (1H, d,  $J$  = 6.9 Hz, H-1'', 示苷键为 β-构型)。<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 190.9 (C-4), 166.7 (C-7), 163.6 (C-5), 160.3 (C-9), 157.7 (C-4'), 129.4 (C-2', 6'), 127.8 (C-1'), 114.9 (C-3', 5'), 102.6 (C-1''), 102.3 (C-10), 98.7 (C-6), 97.5 (C-8), 82.2 (C-2), 77.4 (C-5''), 76.0 (C-3''), 73.4 (C-2''), 72.5 (C-3), 69.5 (C-4''), 60.6 (C-6'')。以上波谱数据与文献对照<sup>[4]</sup>, 与二氢山柰酚-5-O-β-D-葡萄糖苷 (dihydrokaempferol-5-O-β-D-glucoside) 一致。

化合物 II: 淡黄色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 433.2  $[M-H]^-$ 。结合 <sup>13</sup>C-NMR 谱可知其分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 5.87 (1H, d,  $J$  = 1.8 Hz, H-6), 5.90 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-8), 7.32 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3', 5'), 5.28 (1H, d,  $J$  = 10.5 Hz, H-2), 4.74 (1H, d,  $J$  = 10.5 Hz, H-3), 4.49 (1H, brs, H-1''), 1.03 (3H, d,  $J$  = 6.0 Hz, H-6'')。<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 194.8 (C-4), 167.0 (C-7), 163.4 (C-5), 162.2 (C-9), 157.8 (C-4'), 129.1 (C-2', 6'), 126.5 (C-1'), 115.1 (C-3', 5'), 100.3 (C-1''), 98.5 (C-10), 96.1 (C-6), 95.1 (C-8), 81.5 (C-2), 75.9 (C-3), 71.6 (C-4''), 70.2 (C-3''), 70.1 (C-2''), 69.0 (C-5''), 17.7 (C-6'')。以上波谱数据与文献对照<sup>[5]</sup>, 与黄杞苷 (engeletin) 一致。

化合物 III: 淡黄色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 433.2  $[M-H]^-$ 。结合 <sup>13</sup>C-NMR 谱可知其分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 5.93 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6), 5.96 (1H, d,  $J$  = 1.5 Hz, H-8), 7.26 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.76 (2H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-3', 5'), 5.62 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2), 4.17 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-3), 4.75 (1H,

brs, H-1''), 0.80 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6'').  
 $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 192.8 (C-4), 167.1 (C-7), 164.0 (C-4'), 162.6 (C-9), 157.2 (C-5), 127.8 (C-2', 6'), 125.8 (C-1'), 114.8 (C-3', 5'), 100.1 (C-10), 98.5 (C-1''), 96.2 (C-6), 95.2 (C-8), 80.0 (C-2), 73.1 (C-3), 71.1 (C-4''), 70.2 (C-3''), 70.1 (C-2''), 68.9 (C-5''), 17.6 (C-6''). 以上波谱数据与文献对照<sup>[6]</sup>, 与异黄杞苷(isoengeletin)一致。

化合物Ⅳ: 灰黄色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 465.1  $[\text{M}]^+$ 。结合 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱可知其分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 5.00 (1H, d,  $J = 11.4$  Hz, H-2), 4.56 (1H, d,  $J = 11.4$  Hz, H-3), 5.83 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-6), 5.88 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-8), 7.24 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 6.83 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5'), 7.01 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, H-6'), 4.69 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1'')。 $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 197.6 (C-4), 167.5 (C-7), 163.3 (C-5), 162.5 (C-9), 147.2 (C-4'), 144.9 (C-3'), 128.2 (C-1'), 122.9 (C-6'), 116.6 (C-2'), 115.5 (C-5'), 102.1 (C-1''), 100.2 (C-10), 96.2 (C-6), 95.2 (C-8), 82.9 (C-2), 77.2 (C-3''), 76.0 (C-5''), 73.3 (C-2''), 71.3 (C-3), 69.7 (C-4''), 60.6 (C-6'')。以上波谱数据与文献对照<sup>[7]</sup>, 与双氢槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷(dihydroquercetin-3-*O*-glycoside)一致。

化合物Ⅴ: 淡黄色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 303.3  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。结合 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱可知其分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 4.96 (1H, d,  $J = 11.1$  Hz, H-2), 4.48 (1H, d,  $J = 11.1$  Hz, H-3), 5.84 (1H, brs, H-6), 5.88 (1H, brs, H-8), 6.73 (2H, s, H-2', 6'), 6.86 (1H, s, H-4')。 $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 197.7 (C-4), 167.1 (C-7), 163.4 (C-5), 162.6 (C-9), 145.8 (C-3'), 145.0 (C-5'), 128.0 (C-1'), 119.4 (C-4'), 115.4 (C-2'), 115.1 (C-6'), 100.4 (C-10), 96.1 (C-6), 95.1 (C-8), 83.1 (C-2), 71.6 (C-3)。以上波谱数据与文献对照<sup>[8]</sup>, 与3,5,7,3',5'-五羟基二氢黄酮醇(3,5,7,3',5'-pentahydroxyflavanonol)一致。

化合物Ⅵ: 白色无定形粉末。ESI-MS  $m/z$ : 449.1  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 5.22 (1H, d,  $J = 10.1$  Hz, H-2), 4.60 (1H, d,  $J = 10.1$  Hz, H-3), 5.90 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.87 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.90 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2'), 6.72 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'),

6.78 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-6'), 4.03 (1H, brs, H-1'')。与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>; 该化合物与落新妇苷对照品共 HPLC, 紫外光谱特征及  $t_R$  值, 均与落新妇苷对照品一致, 与落新妇苷混合后进样, HPLC 图谱上只出一峰, 且峰高及峰面积均较原来增大, 故确定该化合物为落新妇苷(astilbin)。

化合物Ⅶ: 淡黄色片晶, mp 202~204 °C。ESI-MS  $m/z$ : 465.1  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。结合 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱可知其分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.15 (1H, brs, H-6), 6.41 (1H, brs, H-8), 8.12 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-2'), 6.94 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-5'), 7.85 (1H, dd,  $J = 8.7, 2.1$  Hz, H-6'), 4.80 (H-1'', 埋在水峰中)。 $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 177.3 (C-4), 166.0 (C-7), 162.4 (C-5), 158.2 (C-9), 150.4 (C-4'), 147.2 (C-2), 146.7 (C-3'), 137.5 (C-3), 124.9 (C-1'), 124.3 (C-6'), 117.9 (C-5'), 117.1 (C-2'), 104.3 (C-1''), 104.3 (C-10), 99.4 (C-6), 94.6 (C-8), 78.3 (C-5''), 77.5 (C-3''), 74.8 (C-2''), 71.2 (C-4''), 62.4 (C-6'')。以上波谱数据与文献对照<sup>[10]</sup>, 与槲皮素-3'-*O*-葡萄糖苷(quercetin-3'-*O*-glycoside)一致。

化合物Ⅷ: 淡黄色针晶, mp 223.1~226.3 °C。ESI-MS  $m/z$ : 389.2  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。结合 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱可知其分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$ 。与化合物Ⅹ相比, 在 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中, 除多出一组葡萄糖信号外, 其余信号几乎没有改变。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 6.83 (1H, t,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.47 (1H, t,  $J = 2.0$  Hz, H-4), 6.67 (1H, t,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 7.41 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-10, 14), 6.84 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-11, 13), 6.90 (1H, d,  $J = 16.3$  Hz, H- $\alpha$ ), 7.08 (1H, d,  $J = 16.3$  Hz, H- $\beta$ ), 4.94 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'')。 $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 160.3 (C-3), 159.4 (C-5), 158.3 (C-12), 140.9 (C-1), 130.0 (C-9), 129.7 (C- $\beta$ ), 128.8 (C-10, 14), 126.6 (C- $\alpha$ ), 116.5 (C-11, 13), 108.3 (C-6), 106.8 (C-2), 104.0 (C-4), 102.1 (C-1'), 78.5 (C-3'), 77.8 (C-5'), 74.8 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.9 (C-6')。以上波谱数据与文献对照<sup>[11]</sup>, 与白藜芦醇苷(piceid)一致。

化合物Ⅸ: 淡黄色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 469.3  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。结合 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱可知其分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_7$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 7.15 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2, 6), 6.68 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3, 5), 6.25 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-12),

6.60(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-14), 6.06(3H, s, H-2', 4', 6'), 6.70(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-10'), 6.70(1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-13'), 6.58(1H, dd,  $J=8.5$ , 2.0 Hz, H-14'), 6.84(1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-7), 6.59(1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-8), 5.27(1H, d,  $J=5.0$  Hz, H-7'), 4.37(1H, d,  $J=5.0$  Hz, H-8').  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 160.8 (C-11), 158.7 (C-3', 5'), 158.5 (C-13), 157.4 (C-4), 146.3 (C-1'), 145.3 (C-11'), 145.2 (C-12'), 134.8 (C-9), 132.6 (C-9'), 129.0 (C- $\alpha$ ), 127.9 (C-1), 127.8 (C-2, 6), 122.0 (C- $\beta$ ), 118.5 (C-10), 116.8 (C-14'), 115.5 (C-3, 5), 115.4 (C-13'), 112.7 (C-10'), 105.4 (C-2', 6'), 103.1 (C-14), 101.0 (C-4'), 92.5 (C- $\beta'$ ), 95.9 (C-12), 55.3 (C- $\alpha'$ )。根据其 gCOSY, HMQC 和 HMBC 谱可以得到其结构(图1),故鉴定该化合物为藜草素 A(scirpusin A)。其  $^1\text{H-NMR}$  数据与文献对照一致<sup>[12]</sup>;其  $^{13}\text{C-NMR}$  数据为首次报道。

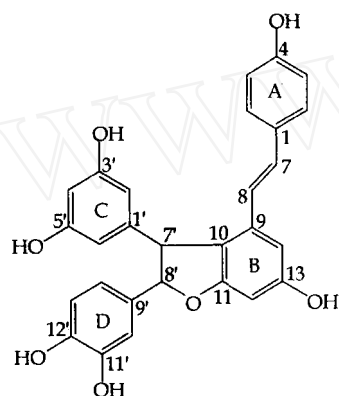


图1 化合物X的结构

Fig. 1 Structure of compound X

化合物 X: 淡黄色针晶, mp 241.9~246.7 °C。ESI-MS  $m/z$ : 227.4  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。结合  $^{13}\text{C-NMR}$  谱可知其分子式为  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 6.58(2H, d,  $J=2.1$  Hz, H-2, 6), 6.31(1H, t,  $J=2.1$  Hz, H-4), 7.43(2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-10, 14), 6.86(2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-11, 13), 6.90(1H, d,  $J=16.2$  Hz, H-7( $\alpha$ )), 7.04(1H, d,  $J=16.2$  Hz, H- $\beta$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 159.4 (C-5, 3), 157.9 (C-12), 140.7 (C-1), 129.8 (C- $\alpha$ ), 129.0 (C-9), 128.6 (C-10, 14),

126.6 (C- $\beta$ ), 116.3 (C-11, 13), 105.6 (C-2, 6), 102.5 (C-4)。以上波谱数据与文献对照<sup>[5]</sup>,与白藜芦醇(resveratrol)一致。

化合物 XI: 淡黄色针晶, mp 93.7~96.4 °C。ESI-MS  $m/z$ : 243.2  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。结合  $^{13}\text{C-NMR}$  谱可知其分子式为  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.35(2H, d,  $J=2.1$  Hz, H-2, 6), 6.07(1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-4), 6.32(1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-11), 6.25(1H, dd,  $J=8.4$ , 2.1 Hz, H-13), 7.35(1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-14), 6.77(1H, d,  $J=16.5$  Hz, H- $\alpha$ ), 7.15(1H, d,  $J=16.5$  Hz, H- $\beta$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 158.5 (C-3, 5), 158.2 (C-12), 156.1 (C-10), 140.0 (C-1), 127.2 (C-14), 124.6 (C- $\alpha$ ), 123.2 (C- $\beta$ ), 115.3 (C-9), 107.3 (C-13), 104.0 (C-2, 6), 102.6 (C-11), 101.4 (C-4)。以上波谱数据与文献对照<sup>[5]</sup>,与 2,4,3',5'-四羟基芪(oxyresveratrol)一致。

## 参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 第15卷. 北京: 科学出版社, 1978.
- [2] 中华人民共和国中医药管理局. 中华本草 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1999.
- [3] Shao B, Guo H Z, Cui Y J, et al. Steroidal saponins from *Smilax china* and their anti-inflammatory activities [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(5): 623-630.
- [4] 阮金兰, 邹健, 蔡亚玲. 蒺藜化学成分研究 [J]. 中药材, 2005, 28(1): 24-26.
- [5] 冯锋, 柳文媛, 陈优生, 等. 黄酮和芪类成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2003, 34(2): 119-121.
- [6] Silva D, Yoshida M, Kato J M, et al. Flavonoids from *Iryanthera sagotiana* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(3): 579-582.
- [7] Baderschneider B, Winterhalter P. Isolation and characterization of novel benzoates, cinnamates, flavonoids and lignans from riesling wine and screening for antioxidant activity [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(6): 2788-2798.
- [8] 丁林生, 梁桥丽, 腾艳芬. 枳子黄酮类成分研究 [J]. 药学报, 1997, 32(8): 600-602.
- [9] 袁久志, 窦德强, 陈英杰, 等. 土茯苓二氢黄酮醇类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(9): 867-870.
- [10] 王先荣, 周正华, 杜安全, 等. 黄蜀葵花黄酮成分的研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(2): 91-92.
- [11] 华燕, 周建于, 倪伟, 等. 虎杖的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(6): 16-18.
- [12] 康昆, 时育红, 张鹏飞, 等. 荆三棱化学成分的研究(I) [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(4): 639-640.