

征信号; 6.78 处没有单峰,说明该化合物为黄酮类化合物且 H-3 被取代,有可能该化合物为山柰酚。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 6.18 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.43 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.91 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2, 6), 8.02 (2H, dd, *J* = 8.8, 0.8 Hz), 10.80 (1H, br s, 7-OH), 12.48 (1H, s, 5-OH), 10.11 (1H, s, 6-OH), 9.40 (1H, br s, 3-OH)。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[10]</sup>,故鉴定化合物 9 为山柰酚。

化合物 10:黄色针晶(甲醇),mp 340~342,ESFMS *m/z*:270.30[M-H]<sup>-</sup>,得其相对分子质量为 270,结合 NMR 谱推出分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>,不饱和度为 11,FeCl<sub>3</sub> 溶液反应呈阳性,提示可能为黄酮类化合物。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm:270,325;IR  $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3431,2335,1655,红外光谱显示有羟基(3431 cm<sup>-1</sup>)和羰基(1655 cm<sup>-1</sup>)的存在。<sup>1</sup>H-NMR 谱有 7 个苯环质子和 2 个羟基质子信号:6.18 (1H, d, *J* = 2.2 Hz), 6.47 (1H, d, *J* = 2.2 Hz), 6.78 (1H, s, H-3), 6.93 (2H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.94 (2H, *J* = 8.8 Hz), 10.69 (1H, br s), 12.96 (1H, s)。从偶合常数看,B 环发生的是双取代,有 AA'BB' 偶合系统,而在 A 环中 5,7 位发生取代,6.78 的单峰为黄酮类化合物 H-3 的信号,该化合物可能为芹菜素。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 6.18 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 6.47 (1H, d, *J* = 2.2 Hz), 6.78 (1H, s, H-3), 6.93 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2, 6), 7.94 (2H, *J* = 8.8 Hz, H-4 -

OH), 12.96 (1H, s, H-5-OH)。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[11]</sup>,故鉴定化合物 10 为芹菜素。

#### 4 酸水解试验

分别取化合物 4、5 各 5 mg,于 200 mL 烧瓶中,用 1% 的硫酸溶液 100 mL 煮沸 40 min,冷却,20 mL 氯仿萃取 3 次,合并氯仿部分浓缩至干得苷元部分。将 2 个残渣用甲醇 1 mL 溶解,作多种溶剂系统的 TLC 对照,其 R<sub>f</sub> 值均相同;化合物 4、5 的水相分别与木糖、葡萄糖标准品做多种溶剂系统的 TLC 对照,其 R<sub>f</sub> 值均相同。

#### 参考文献:

- [1] 高静,单鸣秋,安伟,等. 柏科药用植物研究进展 [J]. 中药材, 2008, 31(11): 1765-1769.
- [2] 于德泉,杨峻山. 分析化学手册 [M]. 北京: 化工出版社, 1999.
- [3] 钱正明,李会军,齐芳芳,等. 红花忍冬的黄酮类成分研究 [J]. 林产化学与工业, 2006, 26(3): 6-8.
- [4] 刘玉明,梁光义,徐必学. 苗族药马蹄金化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2003, 1(15): 15-17.
- [5] Tsutomu N, Naoki I, Yuka I, et al. Neolignan and flavonoid glycosides in *Juniperus communis* var. *depressa* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65: 207-213.
- [6] Siddiqui S A, Sen A B. Hypolaetin 7-glucoside from *Juniperus macrospora* [J]. *Phytochemistry*, 1971, 10: 434-435.
- [7] 谭桂山,陈立章,徐康平,等. 垫状卷柏的化学成分研究 [J]. 有机化学, 2004, 24(9): 1082-1085.
- [8] 刘明生,何泉泉,靳德军,等. 海南裂叶山龙眼的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(12): 893-894.
- [9] 冯育林,吴蓓,李云秋,等. 骆驼蹄瓣茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 536-538.
- [10] 尚小雅,李帅,王素娟,等. 红绒山羊蹄甲中的黄酮类成分 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 196-199.
- [11] 刘玉明,杨峻山,刘庆华. 红花化学成分研究 [J]. 中药材, 2005, 28(4): 288-289.

## 伞花木化学成分研究

何轶,赵明,宗玉英,蔡三协,车镇涛

(香港中文大学 中医学院,香港)

**摘要:**目的 研究伞花木 *Eurycorymbus cavaleriei* 茎的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、RP-18 等色谱手段对伞花木中的化学成分进行分离纯化,并通过波谱方法鉴定其结构。结果 从伞花木中分离得到 10 个化合物,分别鉴定为正三十八烷醇(1)、豆甾醇(2)、乙酰齐墩果酸(3)、萹苈亭(4)、臭矢菜素 A(5)、臭矢菜素 B(6)、胡萝卜苷(7)、山柰苷(8)、山柰酚-3-O-*D*-葡萄糖基(1-4)-*L*-鼠李糖苷-7-O-*L*-鼠李糖苷(9)、秦皮苷(10)。结论 以上化合物均为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:**伞花木;臭矢菜素 A;臭矢菜素 B

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2010)01-0036-04

伞花木 *Eurycorymbus cavaleriei* (Levl.) Rehd et Hand-Mazz 为无患子科伞花木属植物,单种属,我国特有。产于云南、贵州、广西、湖南、福建等地海拔 3 000~1 400 m 处的阔叶林中<sup>[1]</sup>。目前针对伞花木的研究较少,初步药理学研究显示,伞花木提取物具有抗肿瘤活性。为进一步开发伞花木药用价值,本研究针对其茎的化学成分进行了提纯和结构分析,共从中分离得到 10 个化合物,分别鉴定为正三十八烷醇(1)、豆甾醇(2)、乙酰齐墩果酸(3)、莨菪亭(4)、臭矢菜素 A(5)、臭矢菜素 B(6)、胡萝卜苷(7)、山柰苷(8)、山柰酚-3-O-D-葡萄糖基(1-4)-L-鼠李糖苷-7-O-L-鼠李糖苷(9)、秦皮苷(10)。所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

### 1 仪器、试剂和材料

Finnigan MAT 95XL Mass Spectrometer 和 Waters Micromass ZQ2000 质谱仪, VARIAN VNS 600 和 Bruker AV400 型核磁共振仪, Nicolet Magna IR 550 型脉冲傅立叶变换红外光谱仪。硅胶为 Merck 公司生产,所用试剂均为色谱纯或分析纯。伞花木样品由中国科学院武汉植物研究所提供,鉴定为伞花木 *E. cavaleriei* (Levl.) Rehd et Hand-Mazz 的茎。

### 2 提取和分离

伞花木茎 600 g,切成小段,用 90%乙醇连续回流提取 4 次,回收乙醇,提取物用适量水分散,依次用石油醚(60~80)、二氯甲烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取。石油醚部分经硅胶柱色谱分离,以石油醚(60~80)-二氯甲烷梯度洗脱,所得流份再分别经硅胶柱色谱分离以及重结晶得化合物 1(5 mg)、2(80 mg)、3(5 mg)。二氯甲烷部分经硅胶柱色谱分离,以石油醚(60~80)-二氯甲烷-醋酸乙酯梯度洗脱,所得流份再分别经 Sephadex LH-20、RP-18 柱色谱分离以及重结晶得化合物 4(3 mg)、5(20 mg)、6(20 mg)、7(15 mg)。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱分离,以二氯甲烷-醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱,所得流份再经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化得化合物 8(25 mg)。正丁醇部分经 Diaion HP-20 树脂柱分离,依次用水、50%乙醇、95%乙醇洗脱,回收溶剂。50%乙醇洗脱部分经硅胶柱色谱分离,用氯仿-甲醇梯度洗脱,所得流份再分别经 RP-18 柱色谱分离以及重结晶得化合物 9(40 mg)、10(8 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1:白色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 532 [M - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 504, 476, 448, 420, 392, 167, 153, 139, 125,

111, 97, 83, 呈现长链脂肪醇化合物的裂解规律。IR  $\text{KBr}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 300 (OH), 2 917, 2 849, 1 472, 1 462, 1 061, 731, 719。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 0.89 (3H, t,  $J = 6.8$  Hz, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, br, CH<sub>2</sub> ×35), 1.58 (2H, m, H-2), 3.65 (2H, t,  $J = 6.8$  Hz, H-1)。鉴定该化合物为正三十八烷醇(1-octatriacontanol)。

化合物 2:白色结晶。IR  $\text{KBr}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 417, 2 960, 2 934, 2 867, 1 462, 1 383, 1 058, 970, 837, 798。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5.36 (1H, br, H-6), 5.16 (1H, dd,  $J = 15.2, 8.8$  Hz, H-22), 4.99 (1H, dd,  $J = 15.2, 8.8$  Hz, H-23), 3.53 (1H, m, H-3)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 38.0 (C-1), 32.4 (C-2), 72.5 (C-3), 43.0 (C-4), 141.4 (C-5), 122.4 (C-6), 32.6 (C-7), 32.6 (C-8), 50.8 (C-9), 37.2 (C-10), 21.8 (C-11), 40.4 (C-12), 42.9 (C-13), 57.6 (C-14), 25.1 (C-15), 29.6 (C-16), 56.8 (C-17), 12.7 (C-18), 19.7 (C-19), 41.2 (C-20), 21.9 (C-21), 139.0 (C-22), 130.0 (C-23), 51.9 (C-24), 32.4 (C-25), 20.1 (C-26), 19.7 (C-27), 26.1 (C-28), 12.9 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[2]</sup>,故鉴定该化合物为豆甾醇(stigmasterol)。

化合物 3:白色结晶。IR  $\text{KBr}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 430, 2 917, 2 849, 1 727 (C=O), 1 468, 1 368, 1 251, 1 181, 1 160, 1 055, 825。ESI-MS (negative)  $m/z$ : 497 [M - 1]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5.36 (1H, br, H-6), 5.16 (1H, dd,  $J = 15.2, 8.8$  Hz, H-22), 4.99 (1H, dd,  $J = 15.2, 8.8$  Hz, H-23), 3.53 (1H, m, H-3), 2.05 (3H, s, OAc), 1.14 (3H, s, CH<sub>3</sub>-27), 0.95 (3H, s, CH<sub>3</sub>-25), 0.94 (3H, s, CH<sub>3</sub>-30), 0.91 (3H, s, CH<sub>3</sub>-29), 0.87 (3H, s, CH<sub>3</sub>-24), 0.86 (3H, s, CH<sub>3</sub>-23), 0.76 (3H, s, CH<sub>3</sub>-26)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 38.3 (C-1), 23.8 (C-2), 81.6 (C-3), 37.9 (C-4), 55.5 (C-5), 18.4 (C-6), 32.8 (C-7), 39.5 (C-8), 47.8 (C-9), 37.2 (C-10), 23.6 (C-11), 123.3 (C-12), 144.3 (C-13), 41.8 (C-14), 33.2 (C-15), 23.7 (C-16), 46.7 (C-17), 41.2 (C-18), 46.0 (C-19), 30.9 (C-20), 34.0 (C-21), 27.9 (C-22), 28.2 (C-23), 16.8 (C-24), 15.6 (C-25), 17.3 (C-26), 26.1 (C-27), 183.4 (C-28), 32.6 (C-29), 23.1 (C-30), 21.5 (C-31), 171.7 (C-32)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[3]</sup>,故鉴定该化合物为乙酰齐墩果酸(acetyloleanolic acid)。

化合物 4:黄色结晶,紫外(365 nm)下显蓝色荧

光, IR  $\text{KBr}_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 404, 2 952, 2 918, 1 712 (C=O), 1 610, 1 567, 1 262, 1 140, 1 099, 800, 592。ESI-MS  $m/z$ : 423  $[2M + K]^+$ , 215  $[M + K]^+$ , 193  $[M + 1]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.97 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 6.15 (1H, br, -OH), 6.27 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-3), 6.86 (1H, s, H-5), 6.93 (1H, s, H-8), 7.59 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-4)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz): 161.6 (C-2), 113.6 (C-3), 143.5 (C-4), 107.7 (C-5), 143.5 (C-6), 149.9 (C-7), 103.4 (C-8), 149.9 (C-9), 111.5 (C-10), 56.6 (OCH<sub>3</sub>)。采用 1D-NOESY 技术照射 6.86 (H-5) 处氢, 发现 3.97 (OCH<sub>3</sub>) 以及 7.59 (H-4) 处氢有增益, 所以推断甲氧基连接于 6 位, 羟基连接于 7 位。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[4]</sup>, 故鉴定该化合物为茛菪亭 (scopoletin)。

化合物 5 和 6: 化合物 5 为白色结晶; UV  $\text{MeOH}_{\text{max}}$  nm: 286 (sh), 327。IR  $\text{KBr}_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 423, 1 707, 1 608, 1 571, 1 420, 1 135; ESI-MS  $m/z$ : 795  $[2M + Na]^+$ , 409  $[M + Na]^+$ , 387  $[M + 1]^+$ 。化合物 6 为白色结晶; UV  $\text{MeOH}_{\text{max}}$  nm: 287 (sh), 327。IR  $\text{KBr}_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 434, 1 711, 1 614, 1 572, 1 418, 1 136; ESI-MS  $m/z$ : 795  $[2M + Na]^+$ , 409  $[M + Na]^+$ , 387  $[M + 1]^+$ 。除以上紫外、红外以及质谱数据外, 化合物 5 和 6 的核磁数据也非常接近。经文献对照<sup>[5,6]</sup>, 两个化合物应分别为臭矢菜素 A 和臭矢菜素 B。在 HMBC 测定结果中, 化合物 6 的 H-8 可观察到其与 C-7 的相关关系, 因此确定化合物 6 为臭矢菜素 B (cleomiscosin B), 化合物 5 为臭矢菜素 A (cleomiscosin A)。2 个化合物的核磁数据如下。化合物 5:  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 600 MHz): 7.93 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-4), 7.03 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.92 (1H, s, H-5), 6.88 (1H, dd,  $J = 1.8, 7.8$  Hz, H-6), 6.82 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5), 6.30 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-3), 4.96 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-7), 4.30 (1H, m, H-8), 3.61 (1H, m, H-9 a), 3.35 (1H, m, H-9 b), 3.82, 3.77 (各 3H, s, 2  $\times$ OMe);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 125 MHz): 160.1 (C-2), 113.2 (C-3), 145.1 (C-4), 101.1 (C-5), 144.9 (C-6), 137.0 (C-7), 132.0 (C-8), 138.1 (C-9), 111.2 (C-10), 126.8 (C-1), 112.0 (C-2), 147.8 (C-3), 147.4 (C-4), 115.5 (C-5), 120.1 (C-6), 76.0 (C-7), 78.4 (C-8), 60.0 (C-9), 55.8, 56.0 (OCH<sub>3</sub>  $\times$ 2)。化合物 6:  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 600 MHz): 7.94 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-4), 7.00 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz,

H-2), 6.89 (1H, s, H-5), 6.85 (1H, dd,  $J = 1.8, 8.4$  Hz, H-6), 6.79 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 6.31 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-3), 4.96 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-7), 4.30 (1H, m, H-8), 3.63 (1H, m, H-9 a), 3.35 (1H, m, H-9 b), 3.76, 3.76 (各 3H, s, 2  $\times$ OMe);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 125 MHz): 160.8 (C-2), 113.9 (C-3), 146.0 (C-4), 101.5 (C-5), 145.6 (C-6), 137.8 (C-7), 132.4 (C-8), 138.7 (C-9), 111.9 (C-10), 127.4 (C-1), 112.7 (C-2), 148.3 (C-3), 147.9 (C-4), 116.1 (C-5), 121.5 (C-6), 76.9 (C-7), 78.5 (C-8), 60.5 (C-9), 56.5, 56.4 (OCH<sub>3</sub>  $\times$ 2)。

化合物 7: 白色粉末。IR  $\text{KBr}_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 411, 2 912, 2 841, 1 612, 1 447, 1 137, 1 066。与胡萝卜苷对照品薄层 Rf 值以及红外光谱基本一致, 确定为胡萝卜苷 (daucosterol)。

化合物 8: 黄色结晶。UV  $\text{MeOH}_{\text{max}}$  nm: 225 (sh), 266, 346。IR  $\text{KBr}_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 398, 2 938, 1 657, 1 601, 1 491, 1 449, 1 351, 1 211, 1 178, 1 139, 1 058, 974, 838, 810。ESI-MS (negative)  $m/z$ : 577  $[M - 1]^-$ , 431  $[M - rha - 1]^-$ , 285  $[M - 2rha - 1]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 600 MHz): 12.6 (1H, br, 5-OH), 10.2 (1H, br, 4-OH), 7.78 (2H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-2, 6), 6.90 (2H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-3, 5), 6.78 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-8), 6.45 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6), 5.54 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, C<sub>7</sub>-O-rha-H-1), 5.29 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, C<sub>3</sub>-O-rha-H-1), 3.10 ~ 3.98 (8H, rha-H  $\times$ 8), 1.12 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, C<sub>7</sub>-O-rha-CH<sub>3</sub>), 0.79 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, C<sub>3</sub>-O-rha-CH<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 125 MHz): 156.1 (C-2), 134.5 (C-3), 177.9 (C-4), 160.9 (C-5), 99.5 (C-6), 161.7 (C-7), 94.6 (C-8), 157.8 (C-9), 105.8 (C-10), 120.4 (C-1), 130.7 (C-2, 6), 115.4 (C-3, 5), 160.2 (C-4), 101.9 (3-O-rha-C-1), 70.1 (3-O-rha-C-2), 70.7 (3-O-rha-C-3), 71.6 (3-O-rha-C-4), 70.3 (3-O-rha-C-5), 17.5 (3-O-rha-C-6), 98.4 (7-O-rha-C-1), 70.1 (7-O-rha-C-2), 70.2 (7-O-rha-C-3), 71.1 (7-O-rha-C-4), 69.8 (7-O-rha-C-5), 17.9 (7-O-rha-C-6)。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定该化合物为山柰苷 (kaempferitrin)。

化合物 9: 黄色结晶。UV  $\text{MeOH}_{\text{max}}$  nm: 225 (sh), 266, 346。IR  $\text{KBr}_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 404, 2 932, 1 656, 1 598, 1 494, 1 449, 1 352, 1 177, 1 067, 976, 814。ESI-MS (negative)  $m/z$ : 739  $[M - 1]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$

(DMSO, 600 MHz) : 12.6 (1H, br, 5-OH), 10.3 (1H, br, 4-OH), 7.79 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2, 6), 6.92 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3, 5), 6.78 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-8), 6.45 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6), 5.54 (1H, br, C<sub>7</sub>-O-rha-H-1), 5.18 (1H, br, C<sub>3</sub>-O-rha-H-1), 4.30 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, glc-H-1), 1.12 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, C<sub>7</sub>-O-rha-CH<sub>3</sub>), 0.91 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, C<sub>3</sub>-O-rha-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 125 MHz) : 157.8 (C-2), 134.7 (C-3), 177.9 (C-4), 160.9 (C-5), 99.4 (C-6), 161.7 (C-7), 94.6 (C-8), 156.1 (C-9), 105.8 (C-10), 120.3 (C-1), 130.7 (C-2, 6), 115.5 (C-3, 5), 160.2 (C-4), 102.0 (3-O-rha-C-1), 69.8 (3-O-rha-C-2), 69.7 (3-O-rha-C-3), 81.9 (3-O-rha-C-4), 69.0 (3-O-rha-C-5), 17.3 (3-O-rha-C-6), 98.4 (7-O-rha-C-1), 70.1 (7-O-rha-C-2), 70.2 (7-O-rha-C-3), 71.6 (7-O-rha-C-4), 69.8 (7-O-rha-C-5), 17.9 (7-O-rha-C-6), 104.7 (glc-C-1), 74.4 (glc-C-2), 77.0 (glc-C-3), 70.3 (glc-C-4), 76.6 (glc-C-5), 61.0 (glc-C-6)。在 HMBC 谱中可以观察到 4.30 (glc-H-1) 的质子信号与 81.9 (3-O-rha-C-4) 的碳信号有远程相关, 0.91 (C<sub>3</sub>-O-rha-CH<sub>3</sub>) 的质子信号与 81.9 (3-O-rha-C-4) 和 69.0 (3-O-rha-C-5) 的碳信号有远程相关, 5.18 (C<sub>3</sub>-O-rha-H-1) 的质子信号与 134.7 (C-3) 和 69.0 (3-O-rha-C-5) 的碳信号有远程相关, 表明葡萄糖连接于 3 位鼠李糖的 4 位碳上。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定该化合物为山柰酚-3-O-*D*-葡萄糖基 (1-4)-*L*-鼠李糖苷-7-O-*L*-鼠李糖苷 (kaempferol-3-O-*D*-glucopyranosyl-(1-4)-*L*-rhamnopyranosyl-7-O-*L*-rhamnopyranoside)。

化合物 10: 黄色结晶。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 232, 268, 328。IR  $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 417, 2 938, 1 727, 1 578,

1 453, 1 416, 1 314, 1 076, 1 058, 1 040, 846。ESI-MS  $m/z$ : 763 [2M + Na]<sup>+</sup>, 393 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz) : 7.86 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-4), 6.93 (1H, s, H-5), 6.20 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3), 4.93 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, glc-H-1), 3.92 (3H, s, OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz) : 163.6 (C-2), 113.1 (C-3), 146.5 (C-4), 106.2 (C-5), 145.7 (C-6), 147.5 (C-7), 144.3 (C-8), 133.2 (C-9), 112.2 (C-10), 57.0 (OCH<sub>3</sub>), 106.1 (glc-C-1), 75.5 (glc-C-2), 78.5 (glc-C-3), 71.0 (glc-C-4), 77.8 (glc-C-5), 62.2 (glc-C-6)。采用 1D-NOESY 技术照射 6.93 (H-5) 处氢, 发现 3.92 (OCH<sub>3</sub>) 以及 7.86 (H-4) 处氢有增益, 所以推断甲氧基连接于 6 位。以上数据与文献报道基本一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定该化合物为秦皮苷 (fraxin)。

致谢: 伞花木样品由中国科学院武汉植物研究所王有为研究员提供。

#### 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 (第 17 卷, 第一分册) [M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [2] 王伟, 陈伟, 陈虎彪, 等. 红花岩黄芪化学成分研究 [J]. 北京大学学报: 医学版, 2001, 33(3): 205-208.
- [3] 郭夫江, 林绥, 李援朝. 鹅掌藤中三萜类化合物的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(5): 294-296.
- [4] 王东, 崔征, 董焱, 等. 榆树根皮的化学成分 ( ) [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(12): 764-767.
- [5] 杨淑敏, 刘锡葵, 卿晨, 等. 水杨柳根的化学成分 [J]. 药学学报, 2007, 42(3): 292-296.
- [6] Anil B R, Sunil K C, Sandeep K. Structure of cleomiscosins, coumarinolignoids of *Cleome viscosa* seeds [J]. *Tetrahedron*, 1985, 41(1): 209-214.
- [7] Fang S H, Yerra K R, Tzeng Y M. Inhibitory effects of flavonol glycosides from *Cinnamomum osmophloeum* on inflammatory mediators in LPS/IFN- $\gamma$  activated murine macrophages [J]. *Bioorg Med Chem*, 2005, 13: 2381-2388.
- [8] 刘丽梅, 王瑞海, 陈琳, 等. 秦皮化学成分的研究 [J]. 中草药, 2003, 34(10): 889-890.

## 欢迎订阅《中草药》杂志 1996 - 2009 年增刊

为了扩大学术交流, 提高新药研究水平, 经国家新闻出版主管部门批准, 我部从 1996 年起, 每年出版增刊一册。

1996 ~ 2009 年增刊 包括中药创新药物开发的思路和方法、中药现代化研究、中药知识产权保护、中药专利的申请及中药走向国际等热点内容。

以上各卷增刊选题广泛、内容新颖、学术水平高、科学性强, 欢迎广大读者订阅。以上增刊为我部自办发行, 邮局订阅《中草药》不含增刊, 但能提供订阅凭证者, 购买增刊 7 折优惠, 款到寄刊。

地址: 天津市南开区鞍山西道 308 号 (300193) 网址: www. 中草药杂志社. 中国; www. tipress. com

电话: (022) 27474913 23006821

传真: (022) 23006821 E-mail: zcy@tipress.com