

野火球的化学成分研究

王丽艳, 邢凤兰, 高春林, 杨 菲*

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要:目的 对野火球 *Trifolium lupinaster* 中化学成分进行分离和鉴定。方法 采用硅胶柱色谱及高压液相色谱技术进行分离纯化, 利用理化常数和波谱数据鉴定化学结构。结果 从醋酸乙酯部位分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为山柰酚 3-O-β-D-吡喃半乳糖苷(kaempferol 3-O-β-D-galactopyranoside, **1**)、山柰酚 3-O-β-D-吡喃半乳糖-7-O-α-L-吡喃鼠李糖苷(kaempferol 3-O-β-D-galactopyranosyl-7-O-α-L-rhamnopyranoside, **2**)、山柰酚 3-O-β-D-吡喃木糖基(1→2)-β-D-吡喃半乳糖苷(kaempferol 3-O-(β-D-xylopyranosyl)-(1→2)-β-D-galactopyranoside, **3**)、山柰酚 3-O-[2-O-β-D-吡喃木糖基]-(1→2)-β-D-吡喃半乳糖-7-O-α-L-吡喃鼠李糖苷(kaempferol 3-O-[2-O-(β-D-xylopyranosyl)-(1→2)-β-D-galactopyranosyl]-7-O-α-L-rhamnopyranoside, **4**)、槲皮素 3-O-β-D-吡喃半乳糖苷(quercetin 3-O-β-D-galactopyranoside, **5**)、槲皮素 3-O-β-D-吡喃木糖基(1→2)-β-D-吡喃半乳糖苷(quercetin 3-O-(β-D-xylopyranosyl)-(1→2)-β-D-galactopyranoside, **6**)、槲皮素(quercetin, **7**)、东莨菪内酯(scopoletin, **8**)、茵陈色原酮(capillarisin, **9**)、6-去甲氧基茵陈色原酮(6-demethoxycapillarisin, **10**)、脱镁叶绿酸甲酯(phaeophorbide, **11**)。结论 这些化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 野火球; 黄酮苷; 东莨菪内酯; 茵陈色原酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)11-1776-04

野火球 *Trifolium lupinaster* L. 别名车轴草, 豆科车轴草属多年生草本植物, 广泛分布于黑龙江、吉林、辽宁、内蒙古、河北、山西等地, 始载于《中国主要植物图说》, 具有镇静安神、止咳、止血等功效。为深入研究其化学成分, 笔者对其全草的醋酸乙酯部分进行了系统研究, 从中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为山柰酚 3-O-β-D-吡喃半乳糖苷(**1**)、山柰酚 3-O-β-D-半乳糖-7-O-α-L-吡喃鼠李糖苷(**2**)、山柰酚 3-O-β-D-吡喃木糖基(1→2)-β-D-吡喃半乳糖苷(**3**)、山柰酚 3-O-[2-O-β-D-吡喃木糖基]-(1→2)-β-D-吡喃半乳糖-7-O-α-L-吡喃鼠李糖苷(**4**)、槲皮素 3-O-β-D-吡喃半乳糖苷(**5**)、槲皮素 3-O-β-D-吡喃木糖基(1→2)-β-D-吡喃半乳糖苷(**6**)、槲皮素(**7**)、东莨菪内酯(**8**)、茵陈色原酮(**9**)、6-去甲氧基茵陈色原酮(**10**)、脱镁叶绿酸甲酯(**11**)。化合物 **1**~**11** 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器、试剂及药材

北京泰克仪器有限公司 X-4 显微熔点测定仪; 美国 PE 公司 Nicolet 750 Magna IR 傅里叶红外光谱仪(KBr 压片); 瑞士 Bruker DPX-400 型核磁共振仪; RE-52AA 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂); 柱色谱用硅胶(100~200 目, 200~300 目)、薄层色谱硅胶 G(青岛海洋化工厂); 薄层色谱检测用 254

nm 紫外灯; 大连依利特 P230 高压液相色谱仪; 所用试剂均为分析纯(天津化学试剂三厂生产)。

实验用野火球采自黑龙江省伊春林地, 经齐齐哈尔大学生命科学院沙伟博士鉴定为豆科车轴草属植物野火球 *Trifolium lupinaster* L.。

2 提取与分离

野火球干燥全草 2 075 kg, 切碎, 用 95% 乙醇浸泡提取 3 次, 滤过, 合并提取液, 减压浓缩得深褐色粗浸膏。该粗浸膏用水制成悬浮液, 依次分别用沸程 60~90℃石油醚、醋酸乙酯和正丁醇分步萃取, 减压除去溶剂后分别得到石油醚部位、醋酸乙酯部位和正丁醇部位浸膏。取醋酸乙酯部位浸膏 20 g, 经反复硅胶柱色谱分离, 不同比例正己烷-醋酸乙酯洗脱。正相高压液相色谱(流动相: 正己烷-醋酸乙酯)进行洗脱, 得到化合物 **8**(2.8 mg)、**9**(3.9 mg)、**10**(5.6 mg)、**11**(18.8 mg)。极性高的组分用反相高压液相色谱(流动相: 甲醇-乙腈-水)进行洗脱, 得到化合物 **1**(49.9 mg)、**2**(8.7 mg)、**3**(38.7 mg)、**4**(32.7 mg)、**5**(20.2 mg)、**6**(8.7 mg)、**7**(9.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末, mp 230~233℃(醋酸乙酯-正己烷), 遇 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆] 试剂显蓝色, 说明为酚性化合物。HCl-Mg 反应阳性, 薄层色谱水

①收稿日期: 2010-02-18

基金项目: 黑龙江省教育厅海外学人资助项目(1154h25); 齐齐哈尔大学研究生创新项目(YJSCX2009 101HLJ)

作者简介: 王丽艳(1971-), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事天然有机化合物的提取分离及结构鉴定的研究工作, 已发表论文 20 余篇。 Tel: (0452) 2738203 E-mail: wlydlm@126.com

解检出到半乳糖的存在,通过碳谱数据可进一步提示为黄酮醇半乳糖苷化合物。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 458, 3 165, 1 658, 1 606, 1 265, 792。EI-MS m/z : 448 $[\text{M}]^+$ 。 ^{13}C -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 157.4 (C-2), 135.1 (C-3), 178.7 (C-4), 162.7 (C-5), 99.9 (C-6), 166.2 (C-7), 95.6 (C-8), 157.6 (C-9), 105.1 (C-10), 121.9 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 161.6 (C-4'), 104.8 (C-1''), 73.3 (C-2''), 75.4 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.6 (C-5''), 61.9 (C-6'')。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.47 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.15 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5') 示黄酮醇B环上4'位取代, 6.69 (1H, br s, H-8), 6.69 (1H, br s, H-6) 示A环上5, 7位二取代; 6.16 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'') 为 β 半乳糖上的端基氢信号, 4.77 (1H, t, J = 8.5 Hz, H-2''), 4.27 (1H, dd, J = 8.8, 3.2 Hz, H-3''), 4.58 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-4''), 4.13 (1H, t, J = 5.9 Hz, H-5''), 4.33 (1H, dd, J = 10.5, 6.4 Hz, H-6''), 4.25 (1H, dd, J = 10.5, 5.9 Hz, H-6'')。以上数据与文献报道^[1]一致,故鉴定化合物1为山柰酚3-O- β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物2: 黄色粉末, mp 235~237 $^{\circ}\text{C}$ (醋酸乙酯正己烷), 遇 $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色, 说明为酚性化合物。HCl-Mg 反应阳性, 薄层色谱水解检出到半乳糖的存在。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 453, 3 155, 1 658, 1 600, 1 275, 788。EI-MS m/z : 594 $[\text{M}]^+$, 与化合物1的相对分子质量相比多146, 可知分子中还有鼠李糖的存在。 ^{13}C -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 158.0 (C-2), 135.1 (C-3), 179.0 (C-4), 162.3 (C-5), 100.4 (C-6), 162.9 (C-7), 94.9 (C-8), 157.0 (C-9), 106.9 (C-10), 121.9 (C-1'), 132.1 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 161.9 (C-4'), 104.7 (C-1''), 73.3 (C-2''), 75.3 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.7 (C-5''), 62.0 (C-6''), 100.1 (C-1'''), 71.6 (C-2'''), 72.4 (C-3'''), 73.6 (C-4'''), 71.4 (C-5'''), 18.6 (C-6''')。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.46 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.19 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5') 示黄酮醇B环上4'位取代, 6.89 (1H, br s, H-8), 6.74 (1H, br s, H-6) 示A环上5, 7位二取代; 6.17 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-1'') 为 β 半乳糖上的端基氢信号, 4.72 (1H, dd, J = 9.3, 7.3 Hz, H-2''), 4.25 (1H, dd, J = 9.3, 3.2 Hz, H-3''), 4.55 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-4''), 4.11 (1H, t, J = 5.9 Hz, H-5''), 4.36 (1H, m, H-6'' a), 4.24 (1H, m, H-6'' b), 6.83

(1H, d, J = 1.7 Hz, H-1''') 为 α 鼠李糖上的端基氢信号, 4.66 (1H, m, H-2'''), 4.59 (1H, dd, J = 9.0, 3.4 Hz, H-3'''), 4.31 (1H, d, J = 9.3 Hz, H-4'''), 4.22 (1H, m, H-5'''), 1.61 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-6''')。以上数据与文献报道^[2]一致,故鉴定化合物2为山柰酚3-O- β -D-吡喃半乳糖-7-O- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物3: 黄色粉末, mp 223~225 $^{\circ}\text{C}$ (醋酸乙酯正己烷)。遇 $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色, 说明为酚性化合物。HCl-Mg 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 455, 3 155, 1 650, 1 601, 1 268, 790。EI-MS m/z : 580 $[\text{M}]^+$, 比化合物1的相对分子质量多132可推知还有木糖存在。 ^{13}C -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 156.5 (C-2), 134.1 (C-3), 178.8 (C-4), 162.9 (C-5), 99.7 (C-6), 165.8 (C-7), 94.4 (C-8), 157.4 (C-9), 105.2 (C-10), 122.2 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 161.5 (C-4'), 100.6 (C-1''), 81.3 (C-2''), 75.6 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.5 (C-5''), 61.7 (C-6''), 106.1 (C-1'''), 75.2 (C-2'''), 77.6 (C-3'''), 70.9 (C-4'''), 66.9 (C-5''')。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.53 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.20 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5') 示黄酮醇B环上4'位取代, 6.63 (1H, d, J = 3.1 Hz, H-8), 6.74 (1H, d, J = 3.1 Hz, H-6) 示A环上5, 7位二取代; 6.53 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'') 为 β 半乳糖上的端基氢信号, 4.85 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-2''), 4.30 (1H, dd, J = 9.0, 2.9 Hz, H-3''), 4.52 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-4''), 4.05 (1H, t, J = 5.9 Hz, H-5''), 4.29 (1H, dd, J = 11.5, 3.2 Hz, H-6''), 4.19 (1H, dd, J = 11.3, 5.6 Hz, H-6''); 5.42 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-1''') 为 β 木糖上的端基氢信号, 4.12 (1H, m, H-2'''), 4.11 (1H, m, H-3'''), 4.09 (1H, m, H-4'''), 4.34 (1H, dd, J = 11.7, 3.7 Hz, H-5'''), 3.56 (3H, dd, J = 11.3, 6.8 Hz, H-6''')。以上数据与文献报道^[3]一致,故鉴定化合物3为山柰酚3-O- β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物4: 黄色粉末, mp 208~210 $^{\circ}\text{C}$ (醋酸乙酯正己烷)。遇 $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 试剂显蓝色, 说明为酚性化合物, HCl-Mg 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 456, 3 165, 1 653, 1 609, 1 265, 790。EI-MS m/z : 726 $[\text{M}]^+$, 比化合物3的相对分子质量多146, 可推断还存在鼠李糖。 ^{13}C -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 158.8 (C-2), 135.3 (C-3), 179.8 (C-4), 162.9 (C-5), 100.5 (C-6), 163.4 (C-7), 95.5 (C-8), 158.0 (C-9), 107.5 (C-10), 122.6 (C-1'), 132.5 (C-

2, 6), 116. 3(C-3'), 161. 6(C-4'), 101. 1(C-1''), 80. 6(C-2''), 75. 2(C-3''), 70. 3(C-4''), 77. 1(C-5''), 62. 1(C-6''), 105. 6(C-1'''), 75. 0(C-2'''), 77. 2(C-3'''), 71. 1(C-4'''), 66. 7(C-5'''), 99. 9(C-1'''), 71. 3(C-2'''), 72. 2(C-3'''), 73. 7(C-4'''), 71. 3(C-5'''), 18. 1(C-6'''). ¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ: 8. 11 (2H, d, *J* = 8. 8 Hz, H-2', 6'), 6. 89 (2H, d, *J* = 8. 6 Hz, H-3', 5') 示黄酮醇 B 环上 4 位取代, 6. 73 (1H, d, *J* = 1. 9 Hz, H-8), 6. 44 (1H, *J* = 1. 9 Hz, H-6) 示 A 环上 5, 7 位二取代; 5. 46 (1H, d, *J* = 7. 8 Hz, H-1'') 为 β 半乳糖上的端基氢信号, 3. 99 (1H, dd, *J* = 7. 8, 9. 3 Hz, H-2''), 3. 72 (1H, dd, *J* = 9. 5, 3. 4 Hz, H-3''), 3. 83 (1H, d, *J* = 3. 4 Hz, H-4''), 3. 46 (1H, dd, *J* = 6. 4, 5. 6 Hz, H-5''), 3. 62 (1H, dd, *J* = 11. 2, 5. 6 Hz, H-6''), 3. 56 (1H, dd, *J* = 11. 2, 6. 4 Hz, H-6''), 4. 84 (1H, d, *J* = 6. 8 Hz, H-1''') 为 β 木糖上的端基氢信号, 4. 12~ 3. 90 (3H, m, H-2'''~ 4'''), 3. 95 (1H, dd, *J* = 11. 7, 5. 1 Hz, H-5'''), 3. 24 (3H, dd, *J* = 11. 5, 9. 5 Hz, H-5'''), 5. 57 (1H, br s, H-1''') 为 α 鼠李糖上的端基氢信号, 4. 03 (1H, br s, H-2'''), 3. 83 (1H, dd, *J* = 9. 0, 3. 4 Hz, H-3'''), 3. 48 (1H, t, *J* = 9. 5 Hz, H-4'''), 3. 22 (1H, m, H-5'''), 1. 25 (3H, d, *J* = 6. 1 Hz, H-6'''). 以上数据与文献报道^[4]一致, 故鉴定化合物 4 为山柰酚 3-*O*-(2-*O*-β-*D*-吡喃木糖基)-(1→2)-β-*D*-吡喃半乳糖]-7-*O*-α-*L*-吡喃鼠李糖苷。

化合物 5: 黄色粉末, mp 231~ 233 °C (醋酸乙酯正己烷), 遇 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆] 试剂显蓝色, 说明为酚性化合物, HCl-Mg 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 372, 1 658, 1 496, 1 363, 1 206, 1 065, 796。EFMS *m/z*: 464 [M]⁺。 ¹³C-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ: 158. 0 (C-2), 135. 6 (C-3), 178. 9 (C-4), 162. 7 (C-5), 99. 9 (C-6), 166. 0 (C-7), 94. 6 (C-8), 157. 6 (C-9), 105. 2 (C-10), 122. 9 (C-1'), 117. 9 (C-2'), 146. 7 (C-3'), 150. 7 (C-4'), 116. 3 (C-5'), 123. 4 (C-6'), 105. 7 (C-1''), 73. 4 (C-2''), 75. 5 (C-3''), 69. 8 (C-4''), 77. 6 (C-5''), 62. 0 (C-6'')。 ¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ: 8. 36 (1H, d, *J* = 2. 2 Hz, H-2'), 7. 21 (1H, d, *J* = 8. 3 Hz, H-5'), 8. 10 (1H, dd, *J* = 8. 3, 2. 2 Hz, H-6') 示黄酮醇 B 环上 3', 4' 位取代, 6. 64 (1H, d, *J* = 2. 2 Hz, H-6), 6. 60 (1H, d, *J* = 2. 2 Hz, H-8) 示 A 环上 5, 7 位二取代; 5. 95 (1H, d, *J* = 7. 8 Hz, H-1'') 为 β 半乳糖上的端基氢信号, 4. 73 (1H, dd, *J* = 7. 8, 9. 3 Hz, H-2''), 4. 23 (1H, dd,

J = 9. 3, 3. 2 Hz, H-3''), 4. 53 (1H, d, *J* = 2. 4 Hz, H-4''), 4. 10 (1H, dd, *J* = 5. 9, 6. 1 Hz, H-5''), 4. 35 (1H, dd, *J* = 11. 0, 6. 1 Hz, H-6''), 4. 27 (1H, dd, *J* = 11. 0, 5. 9 Hz, H-6'')。以上数据与文献报道^[5]一致, 故鉴定化合物 5 为槲皮素 3-*O*-β-*D*-吡喃半乳糖苷。

化合物 6: 黄色粉末, mp 213~ 216 °C (醋酸乙酯正己烷), 遇 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆] 试剂显蓝色, 说明为酚性化合物, HCl-Mg 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 380, 1 660, 1 502, 1 369, 1 200, 1 060, 802。EFMS *m/z*: 596 [M]⁺, 比化合物 5 的相对分子质量多 132, 可推断还有木糖存在。 ¹³C-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ: 156. 7 (C-2), 134. 8 (C-3), 178. 8 (C-4), 162. 9 (C-5), 99. 6 (C-6), 165. 6 (C-7), 94. 3 (C-8), 157. 4 (C-9), 105. 3 (C-10), 123. 0 (C-1'), 117. 4 (C-2'), 146. 8 (C-3'), 150. 4 (C-4'), 116. 3 (C-5'), 122. 7 (C-6'), 100. 7 (C-1''), 81. 4 (C-2''), 75. 5 (C-3''), 69. 7 (C-4''), 77. 4 (C-5''), 61. 7 (C-6''), 106. 1 (C-1'''), 75. 2 (C-2'''), 77. 5 (C-3'''), 70. 9 (C-4'''), 66. 7 (C-5''')。 ¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ: 8. 27 (1H, d, *J* = 2. 0 Hz, H-2'), 7. 27 (1H, d, *J* = 8. 3 Hz, H-5'), 8. 30 (1H, dd, *J* = 8. 3, 2. 0 Hz, H-2') 示黄酮醇 B 环上 3', 4' 位取代, 6. 60 (1H, br s, H-6), 6. 51 (1H, br s, H-8) 示 A 环上 5, 7 位二取代; 6. 51 (1H, d, *J* = 7. 3 Hz, H-1'') 为 β 半乳糖上的端基氢信号, 4. 88 (1H, t, *J* = 8. 4 Hz, H-2''), 4. 29 (1H, m, H-3''), 4. 52 (1H, br s, H-4''), 4. 05 (1H, t, *J* = 5. 6 Hz, H-5''), 4. 29 (1H, m, H-6''), 4. 19 (1H, m, H-6''), 5. 43 (1H, d, *J* = 6. 4 Hz, H-1''') 为 β 木糖上的端基氢信号, 4. 19 (1H, m, H-21''), 4. 10 (1H, br s, H-3''), 4. 10 (1H, br s, H-4''), 4. 38 (1H, br d, *J* = 11. 0 Hz, H-5''), 3. 63 (1H, m, H-5'')。以上数据与文献报道一致^[2, 5], 故鉴定化合物 6 为槲皮素 3-*O*-β-*D*-吡喃木糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃半乳糖苷。

化合物 7: 黄色粉末, mp 312~ 313 °C。遇 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆] 试剂显蓝色, 说明为酚性化合物, HCl-Mg 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 376, 1 663。EFMS *m/z*: 302 [M]⁺。 ¹³C-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ: 158. 0 (C-2), 136. 6 (C-3), 178. 6 (C-4), 162. 6 (C-5), 99. 9 (C-6), 165. 9 (C-7), 94. 3 (C-8), 157. 6 (C-9), 104. 9 (C-10), 123. 0 (C-1'), 116. 2 (C-2'), 146. 6 (C-3'), 150. 7 (C-4'), 116. 2 (C-5'), 123. 2 (C-6')。 ¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ: 8. 36 (1H, d, *J* = 2. 2 Hz, H-2'), 7. 21 (1H, d, *J* = 8. 3 Hz, H-5'), 8. 10 (1H, dd, *J* = 8. 3, 2. 2 Hz,

H-6'), 6.62(1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.60(1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8)。以上数据与文献报道^[67]一致, 故鉴定化合物 **7** 为槲皮素。

化合物 **8**: 无色粉末, mp 203~205 °C。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3333, 2952, 1705, 1628, 1566。EIMS m/z : 192 $[\text{M}]^+$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) & 161.4(C-2), 113.4(C-3), 143.3(C-4), 107.5(C-5), 144.0(C-6), 149.7(C-7), 103.2(C-8), 150.3(C-4a), 111.5(C-8a), 56.4(6-OMe); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) & 6.27(1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 7.59(1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 6.84(2H, s, H-8), 3.95(3H, s, -OCH₃)。以上数据与文献报道^[810]一致, 故鉴定化合物 **8** 为东莨菪内酯。

化合物 **9**: 淡黄色粉末, mp 225~227 °C (甲醇)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3342, 3026, 1620, 1576, 1512。EIMS m/z : 316 $[\text{M}]^+$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) & 170.1(C-2), 88.0(C-3), 185.1(C-4), 153.1(C-5), 136.5(C-6), 155.6(C-7), 95.3(C-8), 157.9(C-9), 103.7(C-10), 145.1(C-1'), 122.6(C-2'), 117.6(C-3'), 157.8(C-4'), 117.6(C-5'), 122.6(C-6'); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) & 6.38(1H, s, H-8), 6.98(2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 7.18(2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6')。以上数据与文献报道^[11]一致, 故鉴定化合物 **9** 为茵陈色原酮。

化合物 **10**: 淡黄色粉末, mp 232~234 °C (甲醇)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3345, 3003, 1620, 1570, 1504。EIMS m/z : 286 $[\text{M}]^+$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) & 170.1(C-2), 88.0(C-3), 185.4(C-4), 163.1(C-5), 100.5(C-6), 165.6(C-7), 95.0(C-8), 157.0(C-9), 103.5(C-10), 145.2(C-1'), 122.8(C-2'), 117.6(C-3'), 157.6(C-4'), 117.6(C-5'), 122.8(C-6'); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) & 6.20(1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.30(1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.88(2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 7.08(2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6')。以上数据与文献报道^[11]一致, 故鉴定化合物 **10** 为6-去甲氧基茵陈色原酮。

化合物 **11**: 墨绿色粉末, mp 201~203 °C。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3525, 2960, 1736, 1698。EIMS m/z : 592 $[\text{M}]^+$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) & 142.1(C-1), 131.8(C-2), 12.1(C-2'), 136.1(C-3), 129.0(C-3'), 122.7(C-3''), 136.2(C-4), 97.5(C-5), 155.6(C-6), 136.5(C-7), 11.1(C-7'), 145.1(C-8), 19.4(C-8'), 17.4(C-8''), 150.9(C-9), 104.4(C-10), 137.9(C-11), 128.8(C-12), 12.0(C-12'),

129.0(C-13), 189.6(C-13'), 64.6(C-13''), 169.6(C-3''), 149.6(C-14), 105.1(C-15), 161.1(C-16), 51.0(C-17), 29.6(C-17'), 30.8(C-17''), 177.7(C-17'''), 50.1(C-18), 23.1(C-18'), 172.1(C-19), 93.1(C-20), 52.9(13''''OMe); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) & 3.34(3H, s, H-2'), 7.89(1H, dd, $J = 17.8, 11.5$ Hz, H-3'), 6.11(2H, d, $J = 11.5$ Hz, H-3''), 6.21(1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-3'''), 9.25(1H, s, H-5), 3.13(3H, s, H-7'), 3.57(2H, q, $J = 7.6$ Hz, H-8'), 1.63(3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-8''), 9.41(1H, s, H-10), 3.63(3H, s, H-12'), 6.23(1H, s, H-13'), 4.20(1H, brd, $J = 8.5$ Hz, H-17), 2.24~2.59(1H, m, H-17'), 2.56(1H, m, H-17'a), 2.28(1H, m, H-17'b), 4.43(1H, q, $J = 7.3$ Hz, H-18), 1.80(3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-18'), 8.52(1H, s, H-20), 3.85(3H, s, 13''''OMe)。以上数据与文献报道^[12]一致, 故鉴定化合物 **11** 为脱镁叶绿酸甲酯。

参考文献:

- [1] Barbera O, Sanz J F, Sanchez Parareda J, *et al*. Further flavonol glycosides from *Anthyllis onobrychioides* [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(10): 2361-2365
- [2] Murakami T, Kohno K, Kishi A, *et al*. Medicinal foodstuffs. XIX. Absolute stereostructures of canavalioides, a new ent kaurane type diterpene glycoside, and gladiatoides A₁, A₂, A₃, B₁, B₂, B₃, C₁, and C₂, new acylated flavonol glycosides, from sword bean, the seeds of *Anavalia gladiata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48: 1673-1680
- [3] Larsen L M, Nielsen J K, Sørensen H. Identification of 3-O-[2-O-(β-D-xylopyranosyl)-β-D-galactopyranosyl] flavonoids in horseradish leaves acting as feeding stimulants for a flea beetle [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(5): 1029-1033
- [4] 马燕燕, 伏劲松, 单晓实, 等. 香柏的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 32-36
- [5] Markham K R, Ternai B, Stanley R, *et al*. Carbor 13 NMR studies of flavonoids. III naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34(9): 1389-1397
- [6] 李燕, 郭顺星, 王春兰. 新疆雪莲黄酮类化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(8): 575-577
- [7] 唐文照, 苏东敏, 庾石山, 等. 少药八角果实中的黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(10): 1452-1455
- [8] 王梦月, 卫莹芳, 李晓波, 等. 荨麻抗风湿活性部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(9): 1300-1303
- [9] Abou Zeid A H S. Stress metabolites from *Corchorus olitorius* L. leaves in response to certain stress agents [J]. *Food Chem*, 2002, 76(2): 187-195
- [10] Vasconcelos J M J, Silva A M S, Caveleiro J A S. Chromones and flavanones from *Artemisia campestris* subsp. *maritima* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1421-1424
- [11] Amer M E, Kassem F F, Abdel Kader M S. Rare 2-phenoxychromones from *Ononis serrata* growing in Egypt [J]. *Nat Prod Sci*, 2004, 10(1): 32-34
- [12] Duan H, Takaiishi Y, Momota H, *et al*. Immunosuppressive constituents from *Saussurea medusa* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(1): 85-90