

藏紫菀化学成分的研究 (II)

程战立, 时岩鹏, 种小桃, 姚庆强*

山东省医学科学院药物研究所, 山东省罕见病重点实验室, 山东 济南 250062

摘要: 目的 研究藏紫菀的化学成分。方法 采用硅胶、大孔树脂和 Sephadex LH-20 柱等进行分离纯化, 用物理、化学和光谱学方法鉴定化合物的结构。结果 分离并鉴定出 10 个化合物, 分别为齐墩果酸 (1)、香草酸 (2)、异鼠李素 (3)、山柰酚 (4)、槲皮素 (5)、大波斯菊苷 (6)、槲皮素 3-O-(6"-O-E-咖啡酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (7)、芦丁 (8)、芹菜素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖醛酸正丁酯 (9)、芹菜素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷 (10)。结论 除化合物 8 以外, 其余均为首次从该种植物中分离得到。

关键词: 藏紫菀; 黄酮; 槲皮素 3-O-(6"-O-E-咖啡酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷; 芹菜素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖醛酸正丁酯; 芹菜素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)01-0042-04

Chemical constituents in dried inflorescence of *Aster souliei* (II)

CHENG Zhan-li, SHI Yan-peng, CHONG Xiao-tao, YAO Qing-qiang

Key Laboratory of Rare and Uncommon Diseases, Institute of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Sciences, Jinan 250062, China

Key words: the dried inflorescence of *Aster souliei* Franch.; flavone; quercetin 3-O-(6"-O-E-caffeoyl)- β -D-glucopyranoside; apigenin-7-O- β -D-pyranglycuronate butyl ester; apigenin-7-O- β -D-pyranglycuronide

藏紫菀为菊科紫菀属植物缘毛紫菀 *Aster souliei* Franch. 的干燥花序, 缘毛紫菀为多年生草本植物, 生长在海拔 2 700~4 000 m 的高山针叶林体外缘、灌丛以及山坡草地或河滩草坝, 分布于甘肃、青海、四川、云南、西藏等地。民间常以花或根茎入药, 具有清热解毒、镇咳祛痰功效, 用于瘟疫病、中毒症、支气管炎、咳嗽气喘、咳吐脓血。本实验对藏紫菀进行了系统的化学成分研究, 从其乙醇提取物中分离并鉴定了 10 个化合物, 分别为齐墩果酸 (1)、香草酸 (2)、异鼠李素 (3)、山柰酚 (4)、槲皮素 (5)、大波斯菊苷 (6)、槲皮素 3-O-(6"-O-E-咖啡酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (7)、芦丁 (8)、芹菜素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖醛酸正丁酯 (9)、芹菜素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷 (10)。除化合物 8 以外, 其余均为首次从该种植物中分离得到。

1 仪器、试剂与材料

X4 型显微熔点测定仪 (北京第三光学仪器厂); Nicolet 670 型红外光谱仪 (KBr 压片, Thermo

Nicolet Corporation); Agilent Trap VL 型质谱仪 (HP Agilent); Bruker Avance 600 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); 柱色谱用硅胶 (200~300 目, 300~400 目, 青岛腾海精细硅胶化工有限公司); 色谱用试剂均为分析纯。薄层色谱用硅胶 G、GF₂₅₄ (青岛海洋化工有限公司); 聚酰胺膜 (浙江台州四甲生化塑料厂); 藏紫菀由西藏自治区医药公司购得, 并由山东中医药大学朱凤琴鉴定为 *Aster souliei* Franch. 的干燥花序。

2 提取与分离

取藏紫菀 20 kg, 粉碎, 用 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 提取液浓缩至无醇味, 加入适量水混悬, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到石油醚萃取物 595 g, 氯仿萃取物 125 g, 醋酸乙酯萃取物 225 g 和正丁醇萃取物 667 g。取石油醚部位 120 g, 经多次硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱得到化合物 1 (25 mg); 取醋酸乙酯部位 200 g, 经多次硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度

收稿日期: 2010-03-15

作者简介: 程战立 (1984—), 男, 山东菏泽人, 硕士, 研究方向为天然药物化学。Tel: 13791131289 E-mail: chengzhanli77@yahoo.com.cn

*通讯作者 姚庆强 Tel: (0531)82919962 E-mail: yqingqiang@yahoo.com

洗脱得到化合物 **2** (36 mg)、**3** (27 mg)、**4** (56 mg)、**5** (135 mg)、**6** (32 mg)、**7** (16 mg)、**8** (64 mg); 取正丁醇部位 100 g, 经大孔树脂柱分离, 多次硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, Sephadex LH-20 柱纯化等步骤, 得到化合物 **9** (28 mg)、**10** (24 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶 (氯仿), 分子式 $C_{30}H_{48}O_3$, mp 310~312 °C。ESI-MS (m/z) 正离子检测: 457 $[M+H]^+$, 479 $[M+Na]^+$, 负离子检测: 455 $[M-H]^-$ 。相对分子质量为 456。10% 硫酸-乙醇加热显色为紫红色。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 443 (OH), 1 694 (C=O), 1 387, 1 362, 表明为齐墩果烷型三萜类骨架, ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 122.6, 143.6 进一步确定了该化合物为 $\Delta^{12(13)}$ 齐墩果烯型的三萜化合物。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.84~2.05 (24H, m), 3.22 (1H, dd, $J = 4.2, 2.4$ Hz, H-3), 5.29 (1H, br s, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.8 (C-1), 27.7 (C-2), 79.0 (C-3), 39.0 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 33.0 (C-7), 39.5 (C-8), 47.9 (C-9), 37.0 (C-10), 23.4 (C-11), 122.6 (C-12), 143.6 (C-13), 41.9 (C-14), 28.1 (C-15), 23.6 (C-16), 46.5 (C-17), 41.9 (C-18), 46.5 (C-19), 30.7 (C-20), 33.8 (C-21), 33.1 (C-22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 15.3 (C-25), 17.1 (C-26), 25.9 (C-27), 182.2 (C-28), 33.1 (C-29), 23.6 (C-30)。以上光谱数据与文献报道的数据基本一致^[1], 鉴定化合物 **1** 为齐墩果酸 (oleanolic acid)。

化合物 **2**: 无色针晶 (石油醚-丙酮), 分子式 $C_8H_8O_4$, mp 203~205 °C; ESI-MS (m/z) 正离子检测: 169 $[M+H]^+$, 负离子检测: 167 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 168。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.49 (1H, s) 为一羧基氢信号, 另有 7.42 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz), 6.81 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz), 表明分子中有两个苯环上的邻位氢, 3.79 (3H, s) 为一甲氧基信号; 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.53 (1H, s, -COOH), 9.88 (1H, s, 4-OH), 7.45 (1H, s, 2-H), 7.44 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6), 6.84 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6), 3.91 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 167.7 (COOH), 151.5 (C-4), 147.6 (C-3), 123.9 (C-6), 122.0 (C-1), 114.5 (C-5), 113.1 (C-2), 55.9 (3-OCH₃)。以上光谱数据与文献报道的数据基本一致^[2], 鉴定化合物 **2** 为香草酸 (vanillic acid)。

化合物 **3**: 黄色粉末 (甲醇), 分子式 $C_{16}H_{12}O_7$,

mp 304~305 °C。ESI-MS (m/z) 正离子检测: 317 $[M+H]^+$, 负离子检测: 315 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 316。盐酸-镁粉反应呈阳性, $FeCl_3$ 反应呈阳性。进行薄层色谱, 1% $AlCl_3$ 显色后, 黄色加深, 表明为黄酮类化合物, 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz), 6.48 (1H, d, $J = 1.8$ Hz) 表明 A 环为间位偶合, 6.93 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.69 (1H, d, $J = 8.4, 1.8$ Hz), 7.76 (1H, d, $J = 1.8$ Hz) 表明 B 环为 1, 3, 4 三取代。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 3.84 (3H, s, OCH₃-3'), 6.19 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 6.48 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.94 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.69 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 9.45 (1H, s, 3-OH), 9.75 (1H, s, 4'-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 12.48 (1H, s, 5-OH)。 1H -NMR 数据与文献报道的数据基本一致^[3], 将化合物 **3** 与异鼠李素对照品共 TLC 检查, 其 R_f 值和斑点颜色均一致, 且混和熔点不下降, 鉴定化合物 **3** 为异鼠李素 (isorhamnetin)。

化合物 **4**: 黄色粉末 (甲醇), 分子式 $C_{15}H_{10}O_6$, mp 275~276 °C。ESI-MS (m/z) 正离子检测: 287 $[M+H]^+$, 309 $[M+Na]^+$, 负离子检测: 285 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 286。盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阴性, 1% $AlCl_3$ -乙醇试液显黄色荧光, 表明该化合物为黄酮苷元。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz), 6.44 (1H, d, $J = 1.8$ Hz) 表明 A 环为间位偶合, 8.04 (2H, d, $J = 9$ Hz), 6.93 (2H, d, $J = 8.4$ Hz) 表明 B 环为对位取代。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.19 (1H, s, H-6), 6.42 (1H, s, H-8), 6.93 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 8.04 (2H, d, $J = 9$ Hz, H-2', 6'), 9.42 (1H, s, 3-OH), 10.80 (1H, s, 7-OH), 10.12 (1H, s, 4'-OH), 12.48 (1H, s, 5-OH), 1H -NMR 数据与文献报道的数据基本一致^[4], 将化合物 **4** 与山柰酚对照品共 TLC 检查, 其 R_f 值和斑点显示颜色均一致, 且混和熔点不下降, 鉴定化合物 **4** 为山柰酚 (kaempferol)。

化合物 **5**: 黄色针晶 (甲醇), 分子式为 $C_{15}H_{10}O_7$, mp 309~310 °C。ESI-MS (m/z) 正离子检测: 303 $[M+H]^+$, 325 $[M+Na]^+$, 负离子检测: 301 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 302。盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阴性, 1% $AlCl_3$ -乙醇试液显黄色荧光, 表明该化合物为黄酮苷元。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz), 6.41 (1H, d, $J = 1.8$ Hz) 表明 A 环为间位偶合, 6.88 (1H, d, $J =$

9 Hz), 7.54 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz), 7.68 (1H, d, $J = 2.4$ Hz) 表明 B 环为 1, 3, 4 三取代, $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.88 (1H, d, $J = 9$ Hz, H-5'), 7.54 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 7.68 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 9.30 (1H, s, 3'-OH), 9.36 (1H, s, 3-OH), 9.60 (1H, s, 4'-OH), 10.79 (1H, s, 7-OH), 12.50 (1H, s, 5-OH), $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献报道的数据基本一致^[5], 将化合物 **5** 与槲皮素对照品共 TLC, 其 Rf 值和斑点颜色均一致, 且混和熔点不下降, 鉴定化合物 **5** 为槲皮素 (quercetin)。

化合物 **6**: 黄色针晶 (甲醇), mp 225~227 °C。ESI-MS (m/z) 正离子检测: 433 [M+H]⁺, 负离子检测: 431 [M-H]⁻, 相对分子质量为 432, 结合碳谱和氢谱得分子式为 C₂₁H₂₀O₁₀。盐酸-镁粉反应呈阳性, 将化合物 **6** 进行薄层色谱, 1% AlCl₃ 显色后颜色加深, 表明为黄酮类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.07 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 6.44 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 6.84 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.88 (1H, s, H-3), 6.94 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 7.96 (2H, d, $J = 9$ Hz, H-2', 6'), 10.41 (1H, s, 4-OH), 12.97 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.1 (C-2), 103.0 (C-3), 181.9 (C-4), 156.8 (C-5), 99.4 (C-6), 164.1 (C-7), 94.7 (C-8), 161.2 (C-9), 105.2 (C-10), 120.9 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 161.2 (C-4'), 99.7 (C-1''), 73.0 (C-2''), 76.6 (C-3''), 69.4 (C-4''), 77.0 (C-5''), 60.5 (C-6'')。以上数据与文献一致^[6], 确定化合物 **6** 为大波斯菊苷 (costnosin)。

化合物 **7**: 黄色针晶 (甲醇), 分子式为 C₃₀H₂₆O₁₅, mp 237~239 °C。ESI-MS (m/z) 正离子检测: 627 [M+H]⁺, 649 [M+Na]⁺, 负离子检测: 625 [M-H]⁻, 相对分子质量为 626, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 进行薄层色谱, 1% AlCl₃ 显色后颜色加深, 表明为黄酮类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.16 (1H, d, $J = 1.8$ Hz), 6.36 (1H, d, $J = 1.8$ Hz) 表明 A 环为间位偶合, 6.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.53 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz), 7.55 (1H, d, $J = 1.8$ Hz) 表明 B 环为 1, 3, 4 三取代, 6.06 (1H, d, $J = 16.2$ Hz), 7.28 (1H, d, $J = 16.2$ Hz) 是反式双键上的两个质子信号, 6.75 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 6.80 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz), 6.98 (1H, d, $J = 1.8$ Hz) 表明有一个苯环为 1,3,4 三取代, 5.48 (1H, d, $J = 7.2$

Hz) 为糖上端基质子信号, $J = 7.2$ Hz 为 β 构型。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 100.8, 76.3, 74.4, 74.0, 69.9, 63.1 为一组葡萄糖信号, 在 m/z 303 处有一碎片离子峰, 推断苷元相对分子质量为 302。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.48 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 6.06 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-2'''), 6.16 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.36 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.75 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-9'''), 6.80 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-8'''), 6.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'''), 6.98 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-5'''), 7.28 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-3'''), 7.53 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 7.55 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 12.62 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.4 (C-4), 166.3 (C-1'''), 164.2 (C-7), 161.2 (C-5), 156.3 (C-2), 156.3 (C-9), 148.5 (C-3'), 148.4 (C-4'), 145.5 (C-3'''), 145.1 (C-7'''), 144.9 (C-6'''), 133.2 (C-3), 125.4 (C-4'''), 121.6 (C-1'), 121.2 (C-9'''), 121.1 (C-6'), 116.2 (C-5'), 115.8 (C-8'''), 115.2 (C-2'''), 115.0 (C-6'''), 113.5 (C-2'), 103.9 (C-10), 100.8 (C-1''), 98.8 (C-6), 93.5 (C-8), 76.3 (C-3''), 74.4 (C-2''), 74.0 (C-5''), 69.9 (C-4'''), 63.1 (C-6''), 以上数据与文献报道的数据基本一致^[7], 鉴定化合物 **7** 为槲皮素 3-*O*-(6''-*O*-*E*-咖啡酰基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (quercetin 3-*O*-(6''-*O*-*E*-caffeyl)- β -*D*-glucopyrano-side)。

化合物 **8**: 黄色针晶 (甲醇), 分子式为 C₂₇H₃₀O₁₆, mp 188~190 °C。ESI-MS (m/z) 正离子检测: 611 [M+H]⁺, 633 [M+Na]⁺, 负离子检测: 609 [M-H]⁻, 相对分子质量为 610。盐酸-镁粉反应呈阳性, 进行薄层色谱, 1% AlCl₃ 显色后颜色加深, 表明为黄酮类化合物, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 420 (OH), 1 655 (C=O), 1 601, 1 504, 1 456 (苯环)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz), 6.38 (1H, d, $J = 1.8$ Hz) 表明 A 环为间位偶合; 6.84 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.53 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz), 7.55 (1H, d, $J = 1.8$ Hz) 表明 B 环为 1, 3, 4 三取代。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.84 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.53 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 7.55 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 12.62 (1H, s, 5-OH)。 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献基本一致^[8], 将化合物 **8** 与芦丁对照品共 TLC, 其 Rf 值和斑点显示颜色均一致, 且混和熔点不下降, 鉴定化合物 **8** 为芦丁 (rutin)。

化合物 **9**: 淡黄色针晶 (甲醇), 分子式为 $C_{25}H_{26}O_{11}$, mp 238~240 °C。ESI-MS (m/z) 正离子检测: 503 $[M+H]^+$, 525 $[M+Na]^+$, 负离子检测: 501 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 502, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 进行薄层色谱, 1% $AlCl_3$ 显色后颜色加深, 表明为黄酮类化合物。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 7.05 (1H, d, $J = 1.2$ Hz), 7.32 (1H, d, $J = 1.2$ Hz) 表明 A 环上为间位偶合; 7.09 (1H, s), 7.40 (2H, d, $J = 9$ Hz), 8.02 (2H, d, $J = 9$ Hz) 表明 B 环为 A_2B_2 系统。0.87 (3H, t, $J = 7.2$ Hz), 1.44 (2H, m), 1.68 (2H, m), 4.36 (2H, t, $J = 6.6$ Hz) 和 ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 12.5, 18.0, 29.5, 64.0 表明有一组正丁基片段, 71.6, 73.3, 76.2, 76.5, 100.6, 168.6 表明有一个葡萄糖醛酸片段, 1H -NMR 中 6.21 (1H, d, $J = 7.8$ Hz) 表明葡萄糖醛酸为 β 构型。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 0.87 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-4'''), 1.44 (2H, m, H-3'''), 1.68 (2H, m, H-2'''), 4.36 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1'''), 6.21 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1''), 7.02 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6), 7.09 (1H, s, H-3), 8.02 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 7.40 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 7.96 (2H, d, $J = 9$ Hz, H-2', 6'), 10.41 (1H, s, 4-OH), 12.97 (1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 181.6 (C-4), 168.6 (C-6''), 163.8 (C-2), 162.4 (C-7), 161.7 (C-5), 161.5 (C-4'), 156.7 (C-9), 127.9 (C-2', 6'), 121.8 (C-1'), 115.7 (C-3', 5'), 105.6 (C-10), 102.9 (C-3), 100.6 (C-1''), 99.5 (C-6), 94.1 (C-8), 76.5 (C-3''), 76.2 (C-5''), 73.3 (C-2''), 71.6 (C-4''), 64.0 (C-1'''), 29.5 (C-2'''), 18.0 (C-3'''), 12.5 (C-4''')。以上光谱数据与文献报道的数据基本一致^[9], 鉴定化合物 **9** 为芹菜素-7- O - β - D -吡喃葡萄糖醛酸正丁酯 (apigenin-7- O - β - D -pyranglycuronate butyl ester)。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇), 分子式为 $C_{21}H_{18}O_{11}$, mp 315~317 °C。ESI-MS (m/z) 正离子检测: 447 $[M+H]^+$, 469 $[M+Na]^+$, 负离子检测: 445 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 446。盐酸-镁粉反应呈阳性, 进行薄层色谱, 1% $AlCl_3$ 显色后颜色加深, 表明为黄酮类化合物, 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.44 (1H, d, $J = 2.4$ Hz), 6.84 (1H, d, $J = 2.4$ Hz) 表明 A 环上两个质子为间位偶合; 6.88

(1H, s), 6.94 (2H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.96 (2H, d, $J = 9$ Hz) 表明 B 环为 A_2B_2 系统。 ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 172.4, 99.6, 76.5, 73.7, 72.9, 72.0 表明有一组葡萄糖醛酸信号, 在 m/z 271 处有一碎片离子峰; 推断可能为相对分子质量为 270 的苷元与一葡萄糖醛酸连接。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 5.07 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1''), 6.44 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 6.84 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.88 (1H, s, H-3), 6.94 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 7.96 (2H, d, $J = 9$ Hz, H-2', 6'), 10.41 (1H, s, 4-OH), 12.97 (1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 181.9 (C-4), 172.4 (C-6''), 164.2 (C-2), 163.0 (C-7), 161.7 (C-5), 161.9 (C-4'), 156.9 (C-9), 128.4 (C-2', 6'), 120.4 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 105.2 (C-10), 102.7 (C-3), 99.6 (C-1''), 99.5 (C-6), 94.6 (C-8), 76.5 (C-3''), 73.7 (C-5''), 72.9 (C-2''), 72.0 (C-4'')。以上光谱数据与文献报道的数据基本一致^[10], 鉴定化合物 **10** 为芹菜素-7- O - β - D -吡喃葡萄糖醛酸苷 (apigenin-7- O - β - D -pyranglycuronide)。

参考文献

- [1] 周大颖, 杨小生, 杨波, 等. 黔产毛子草化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(5): 807-808.
- [2] 邹建华, 杨峻山. 短瓣金莲的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(10): 733-735.
- [3] 李宁, 张朝凤, 张勉. 羽叶千里光中一个新的双黄酮 [J]. 中国药科大学学报, 2008, 39(1): 20-22.
- [4] 马燕燕, 伏劲松, 单晓庆, 等. 香柏的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 32-36.
- [5] 童胜强, 黄娟, 王冰岚, 等. 肿节风化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 198-201.
- [6] 徐小花, 杨念云, 钱士辉, 等. 女贞子黄酮类化合物的研究 [J]. 中药材, 2007, 30(5): 538-540.
- [7] Calzada F, Rivera R C, Mata R. Anti-protazoal activity of the constituents of *Conyza filaginoides* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(5): 671-673.
- [8] 关景, 王春兰, 郭顺星. 福建产金线莲中黄酮苷成分的研究 [J]. 中草药, 2005, 36(10): 1450-1453.
- [9] 李波, 赵映梅, 林中文, 等. 多舌飞蓬化学成分的研究 [J]. 中草药, 1999, 30(8): 561-562.
- [10] 张卫东, 陈万生, 王永红, 等. 灯盏细辛化学成分的研究 II [J]. 中国药理学杂志, 2001, 36(4): 233-235.