

鬼箭羽中黄酮类化学成分研究

巴寅颖¹, 刘倩颖¹, 石任兵^{1,2*}, 张兰珍^{1,2*}

1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102

2. 国家中医药管理局中药经典名方有效物质发现重点实验室, 北京 100102

摘要:目的 对鬼箭羽 *Euonymus alatus* 中的黄酮类成分进行研究。方法 利用硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱等方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 分离并鉴定了 13 个化合物, 其中二氢黄酮及其苷类 4 个: 柚皮素 (1)、香橙素 (2)、二氢槲皮素 (3)、橙皮苷 (4); 黄酮及其苷类 8 个: 山柰酚 (5)、槲皮素 (6)、山柰酚-7-*O*- α -L-鼠李糖苷 (7)、山柰酚-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (8)、槲皮素-7-*O*- α -L-鼠李糖苷 (9)、金丝桃苷 (10)、山柰酚-3, 7-二-*O*- α -L-鼠李糖苷 (11)、槲皮素-3, 7-二-*O*- α -L-鼠李糖苷 (12); 黄烷醇类 1 个: 去氢双儿茶素 A (13)。结论 化合物 3、7~9、11、12 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 鬼箭羽; 黄酮类; 二氢槲皮素; 山柰酚-3, 7-二-*O*- α -L-鼠李糖苷; 槲皮素-3, 7-二-*O*- α -L-鼠李糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2012)02-0242-05

Studies on flavonoids from *Euonymus alatus*

BA Yin-ying¹, LIU Qian-ying¹, SHI Ren-bing^{1,2}, ZHANG Lan-zhen^{1,2}

1. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China

2. Key Laboratory of Exploring Effective Substances of Classical and Famous Prescription of SATCM, Beijing 100102, China

Key words: *Euonymus alatus* (Thunb.) Sieb.; flavonoids; dihydroquercetin; kaempferol-3, 7-*O*- α -L-dirhamnopyranoside; quercetin-3, 7-*O*- α -L-dirhamnopyranoside

鬼箭羽系卫矛科植物卫矛 *Euonymus alatus* (Thunb.) Sieb. 具翅状物的枝条或翅状附属物, 具有破血、通经、杀虫、散瘀止痛等功效, 主治闭经、产后腹痛、虫积腹痛、跌打损伤等症, 广布于我国各地区^[1]。近年临床用于治疗糖尿病、高脂血症、动脉硬化等效果显著。民间使用鬼箭羽治疗糖尿病取得了较好的效果^[2]; 在韩国和日本多用于抗肿瘤^[3]。鬼箭羽化学成分目前报道有黄酮和黄酮苷、强心苷、五环三萜、甾体、有机酸等化合物^[4-7]。为深入研究鬼箭羽化学成分, 本研究采用色谱分离纯化方法和理化光谱鉴定手段, 对鬼箭羽药材进行了提取分离, 并鉴定了 13 个化合物, 其中二氢黄酮及其苷类 4 个: 柚皮素 (naringenin, 1)、香橙素 (aromadendrin, 2)、二氢槲皮素 (dihydroquercetin, 3), 橙皮苷 (hesperidin, 4); 黄酮及其苷类 8 个: 山柰酚 (kaempferol, 5)、槲皮素 (quercetin, 6)、山柰酚-

7-*O*- α -L-鼠李糖苷 (kaempferol-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside, 7)、山柰酚-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (kaempferol-7-*O*- β -D-glucoside, 8)、槲皮素-7-*O*- α -L-鼠李糖苷 (quercetin-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside, 9)、金丝桃苷 (hyperosid, 10)、山柰酚-3, 7-二-*O*- α -L-鼠李糖苷 (kaempferol-3, 7-*O*- α -L-dirhamnopyranoside, 11)、槲皮素-3, 7-二-*O*- α -L-鼠李糖苷 (quercetin-3, 7-*O*- α -L-dirhamnopyranoside, 12); 黄烷醇类 1 个: 去氢双儿茶素 A (dehydroiccatechin A, 13)。其中化合物 3、7~9、11、12 为首次从该植物中分离得到。

1 材料与仪器

Bruker Esquire-LC 型质谱仪; Bruker Avance DRX-500 型超导核磁共振仪、Bruker Avance DRX-400 型超导核磁共振仪, X-4 数字显示显微熔点测定仪。柱色谱用大孔吸附树脂 (天津南开大学化工厂); 柱色谱用硅胶、薄层色谱用硅胶 H (青

收稿日期: 2011-06-28

基金项目: 北京中医药大学自主选题项目 (JYBZZ-XS029); 国家“211”工程建设项目: 中药复方药物创新工程项目; 北京中医药大学创新团队项目资助: 中药复方药物动力学研究创新团队 (2011CXTD-12)

作者简介: 巴寅颖, 女, 在读博士, 研究方向为中药复方药效物质基础研究及创新药物。

*通讯作者 张兰珍 Tel: (010)84738628 E-mail: zhanglanzhen01@126.com

石任兵 Tel: (010)84738601 E-mail: shirb@126.com

岛海洋化工厂); 柱色谱用聚酰胺(上海化学试剂公司), 薄层色谱用聚酰胺-6 薄膜(浙江四青生化材料厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司产品, 北京金欧亚科技发展有限公司分装)。显色剂为 5% 硫酸乙醇溶液、1% 三氯化铁乙醇溶液、碘蒸气、1% 三氯化铝乙醇溶液。其他试剂均为分析纯。

鬼箭羽药材购自河北安国明光饮片厂, 产地河北, 经北京中医药大学药系阎玉凝教授鉴定为卫矛科植物卫矛 *Euonymus alatus* (Thunb.) Sieb. 具翅状物的枝条或翅状附属物。鬼箭羽药材标本保存于北京中医药大学中药学院中药化学系。

2 提取与分离

鬼箭羽 10 kg, 用 10 倍量 50% 乙醇回流提取 3 次, 每次 1 h。提取液减压浓缩至无醇味, 稀释后离心, 取上清液上大孔树脂柱, 水洗至近无色, 70% 乙醇洗脱, 收集洗脱液, 回收乙醇, 得到干浸膏。取干浸膏用硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 各流分经薄层检识、合并, 不同合并液分别经硅胶、Sephadex LH-20、聚酰胺色谱柱反复分离纯化, 得到化合物 **1** (40 mg)、**2** (80 mg)、**3** (10 mg)、**4** (30 mg)、**5** (25 mg)、**6** (15 mg)、**7** (20 mg)、**8** (10 mg)、**9** (10 mg)、**10** (15 mg)、**11** (10 mg)、**12** (25 mg)、**13** (50 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针状结晶 (MeOH), mp 260~262 °C。HCl-Mg 粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应呈阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 290。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OCD₃) δ : 7.38 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 5.94 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-6, 8), 5.46 (1H, dd, J = 12.8, 3.2 Hz, H-2), 3.18 (1H, dd, J = 17.2, 12.8 Hz, H-3a), 2.72 (1H, dd, J = 17.2, 3.2 Hz, H-3e); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OCD₃) δ : 79.9 (C-2), 43.5 (C-3), 197.2 (C-4), 165.3 (C-5), 96.8 (C-6), 167.3 (C-7), 95.8 (C-8), 164.4 (C-9), 103.2 (C-10), 130.8 (C-1'), 129.0 (C-2'), 116.1 (C-3'), 158.7 (C-4'), 116.1 (C-5'), 129.0 (C-6')。以上波谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **1** 为柚皮素。

化合物 **2**: 白色针状结晶 (MeOH), mp 239~241 °C。易溶于乙醇、甲醇。TLC 薄层板上喷 1% AlCl₃ 乙醇溶液, 显鲜黄色荧光, HCl-Mg 粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应呈阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 291。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OCD₃) δ : 7.29 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.77 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'),

5.86 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.82 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 4.91 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-2), 4.48 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OCD₃) δ : 84.9 (C-2), 73.6 (C-3), 198.5 (C-4), 164.5 (C-5), 97.3 (C-6), 168.7 (C-7), 96.3 (C-8), 165.3 (C-9), 101.8 (C-10), 129.3 (C-1'), 130.4 (C-2'), 116.1 (C-3'), 159.2 (C-4'), 116.1 (C-5'), 130.4 (C-6')。以上波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为香橙素。

化合物 **3**: 白色粉末 (MeOH), mp 222~223 °C。易溶于乙醇、甲醇。HCl-Mg 粉反应呈阳性。EI-MS m/z : 304 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.90 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.78 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.74 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 5.86 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.82 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-6), 4.85 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-2), 4.43 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OCD₃) δ : 85.1 (C-2), 73.6 (C-3), 198.4 (C-4), 164.5 (C-5), 97.3 (C-6), 168.7 (C-7), 96.3 (C-8), 165.3 (C-9), 101.8 (C-10), 129.9 (C-1'), 120.9 (C-2'), 146.5 (C-3'), 147.2 (C-4'), 115.9 (C-5'), 116.1 (C-6')。以上波谱数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为二氢槲皮素。

化合物 **4**: 白色粉末 (MeOH), mp 257~260 °C。微溶于甲醇。紫外 365 nm 下呈淡蓝色荧光, 喷 1% AlCl₃ 乙醇溶液显黄色荧光, HCl-Mg 粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应阳性, Molish 反应阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 284。ESI-MS m/z : 611 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.01 (1H, s, 5-OH), 9.07 (1H, s, 3-OH), 6.95 (3H, m, H-2', 5', 6'), 6.13 (2H, m, H-6, 8), 5.49 (1H, dd, J = 12.0, 3.2 Hz, H-2), 4.96 (1H, d, J = 7.2 Hz, Glc-H-1''), 4.51 (1H, brs, Rha-H-1'''), 3.76 (3H, s, -OCH₃), 3.16~3.78 (10H, m, H-2''~6'', 2'''~5'''), 3.23 (1H, dd, J = 17.2, 12.8 Hz, H-3a), 2.76 (1H, dd, J = 17.2, 3.2 Hz, H-3e), 1.07 (3H, d, J = 6.0 Hz, Rha-6-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.3 (C-2), 42.1 (C-3), 197.0 (C-4), 163.0 (C-5), 96.3 (C-6), 165.1 (C-7), 95.5 (C-8), 162.5 (C-9), 103.3 (C-10), 130.9 (C-1'), 114.1 (C-2'), 146.4 (C-3'), 147.9 (C-4'), 112.0 (C-5'), 117.8 (C-6'); Glc: 99.4 (C-1''), 72.9 (C-2''), 75.5 (C-3''), 69.6 (C-4''), 76.2 (C-5''), 66.0 (C-6''); Rha: 100.6 (C-1'''), 70.2 (C-2'''), 70.7 (C-3'''), 72.0 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 17.8 (C-6'''), 56.5 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为橙皮素-7-*O*-芸香糖苷, 即橙皮苷。

化合物 **5**: 黄色粉末 (MeOH), mp 279~282 °C。易溶于乙醇、甲醇。TLC 薄层板上喷 1% AlCl₃ 乙醇溶液, 显亮黄绿色荧光, HCl-Mg 粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应呈阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 265, 364。ESI-MS m/z : 285 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 8.02 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2', 6'), 6.84 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.12 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6)。以上波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为山柰酚。

化合物 **6**: 黄色粉末 (MeOH), mp 312~314 °C。易溶于乙醇、甲醇。TLC 薄层板上喷 1% AlCl₃ 乙醇溶液, 显鲜黄色荧光, HCl-Mg 粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应呈阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 255, 366。ESI-MS m/z : 301 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.67 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.56 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.82 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.33 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 6.12 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-6)。以上波谱数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为槲皮素。

化合物 **7**: 黄色针状结晶 (MeOH), mp 210~212 °C。HCl-Mg 粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 266, 364。¹H-NMR (400 Hz, CD₃OD) δ : 8.06 (2H, d, J = 7.2 Hz, H-2', 6'), 7.58 (2H, d, J = 7.2 Hz, H-3', 5'), 6.70 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.38 (1H, d, J = 2.0 Hz, 6-H), 5.50 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-1''), 3.96 (1H, brs, H-5''), 3.76 (1H, dd, J = 9.2, 4.0 Hz, H-3''), 3.55 (1H, m, H-2''), 3.41 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-4''), 1.20 (3H, d, J = 6.0 Hz, Rha-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 149.2 (C-2), 137.8 (C-3), 177.5 (C-4), 161.2 (C-5), 99.9 (C-6), 163.3 (C-7), 95.3 (C-8), 157.8 (C-9), 106.3 (C-10), 123.5 (C-1'), 130.9 (C-2'), 116.3 (C-3'), 160.8 (C-4'), 116.3 (C-5'), 130.9 (C-6'), 100.0 (C-1''), 71.7 (C-2''), 72.1 (C-3''), 73.6 (C-4''), 71.2 (C-5''), 18.1 (C-6'')。薄层酸水解检测含有鼠李糖 [*n*-BuOH-HOAc-H₂O (4:1:1)], 由鼠李糖的端基氢为宽单峰推断其为 *L* 构型, 并与鼠李糖标准核磁共振谱对比确定其为 α 构型。以上波谱数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为山柰酚-7-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末 (MeOH), mp 221~223 °C。易溶于乙醇、甲醇。TLC 薄层板上喷 1% AlCl₃ 乙醇溶液显亮黄色荧光, HCl-Mg 粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应阳性, Molish 反应阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 266, 364。ESI-MS m/z : 447 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz,

CD₃OD) δ : 8.05 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6') 6.85 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.69 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.39 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.00 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 3.30~4.00 (4H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 148.8 (C-2), 137.5 (C-3), 177.5 (C-4), 162.2 (C-5), 100.2 (C-6), 164.5 (C-7), 95.6 (C-8), 157.7 (C-9), 106.3 (C-10), 123.6 (C-1'), 130.9 (C-2'), 116.3 (C-3'), 160.7 (C-4') 116.3 (C-5'), 130.9 (C-6'), 101.6 (C-1''), 74.8 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.3 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.5 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为山柰酚-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 黄色粉末 (MeOH), mp 185~186 °C。易溶于乙醇、甲醇。TLC 薄层板上喷 1% AlCl₃ 乙醇溶液显鲜黄色荧光, HCl-Mg 粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应呈阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 255, 366。ESI-MS m/z : 447 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.39 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.35 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.34 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 6.15 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-6), 5.32 (1H, brs, H-1''), 3.88 (1H, brs, H-5''), 3.73 (1H, dd, J = 8.8, 3.6 Hz, H-3''), 3.60 (1H, m, H-2''), 3.35 (1H, m, H-4''), 0.85 (3H, d, J = 5.2 Hz, Rha-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 158.6 (C-2), 136.2 (C-3), 178.4 (C-4), 163.3 (C-5), 99.9 (C-6), 165.9 (C-7), 94.8 (C-8), 159.2 (C-9), 105.8 (C-10), 124.2 (C-1'), 116.4 (C-2'), 116.3 (C-3'), 160.8 (C-4'), 113.5 (C-5'), 122.9 (C-6'), 103.4 (C-1''), 72.1 (C-2''), 72.2 (C-3''), 73.1 (C-4''), 71.8 (C-5''), 17.7 (C-6'')。薄层酸水解检测含有鼠李糖 [*n*-BuOH-HOAc-H₂O (4:1:1)], 由鼠李糖的端基氢为宽单峰推断其为 *L* 构型, 并与鼠李糖标准核磁共振谱对比确定其为 α 构型。为以上波谱数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为槲皮素-7-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 **10**: 黄色粉末 (MeOH), mp 227~230 °C。易溶于乙醇、甲醇。TLC 薄层板上喷 1% AlCl₃ 乙醇溶液呈鲜黄色荧光, HCl-Mg 粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应呈阳性, Molish 反应阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 256, 355。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.78 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.80 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.35 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 6.15 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-6)。5.11 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1''), 3.3~4.0 (4H, m, H-2''~5''); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 158.8 (C-2), 135.8 (C-3), 179.6

(C-4), 162.2 (C-5), 99.9 (C-6), 166.1 (C-7), 94.7 (C-8), 158.8 (C-9), 105.4 (C-10), 122.9 (C-1'), 117.8 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.2 (C-4'), 116.1 (C-5'), 122.9 (C-6'), 105.4 (C-1''), 73.2 (C-2''), 77.2 (C-3''), 70.0 (C-4''), 75.1 (C-5''), 61.9 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **10** 为金丝桃苷。

化合物 **11**: 淡黄色针状结晶(MeOH), mp 195~196 °C。易溶于乙醇、甲醇。TLC 薄层板上喷 1% AlCl₃ 乙醇溶液显亮黄色荧光, HCl-Mg 粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 264, 344。ESI-MS m/z : 577 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 Hz, CD₃OD) δ : 7.74 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.68 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.42 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.50 (1H, brs, H-1''), 5.35 (1H, brs, H-1'''), 4.16 (1H, brs, H-5''), 3.95 (1H, brs, H-5'''), 3.76 (1H, dd, J = 9.2, 4.0 Hz, H-3''), 3.65 (1H, d, J = 9.2, 4.0 Hz, H-3'''), 3.56 (1H, m, H-2''), 3.41 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-4''), 3.25~3.32 (2H, m, H-2''', 4'''), 1.20 (3H, d, J = 6.4 Hz, 7-*O*-Rha-CH₃), 0.88 (3H, d, J = 5.2 Hz, 3-*O*-Rha-CH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 158.1 (C-2), 136.5 (C-3), 179.8 (C-4), 163.1 (C-5), 99.9 (C-6), 163.6 (C-7), 95.6 (C-8), 159.9 (C-9), 107.6 (C-10), 122.4 (C-1'), 132.0 (C-2'), 116.6 (C-3'), 161.8 (C-4'), 116.6 (C-5'), 132.0 (C-6'); 7-*O*-Rha: 100.6 (C-1''), 72.1 (C-2''), 71.9 (C-3''), 73.1 (C-4''), 71.7 (C-5''), 17.7 (C-6''); 3-*O*-Rha: 103.5 (C-1'''), 72.1 (C-2'''), 71.9 (C-3'''), 73.6 (C-4'''), 71.3 (C-5'''), 18.1 (C-6''')。薄层酸水解检测只含有鼠李糖 [*n*-BuOH-HOAc-H₂O (4:1:1)], 由鼠李糖的端基氢为宽单峰推断其为 *L* 构型, 并与鼠李糖标准核磁共振谱对比确定其为 α 构型。以上波谱数据与文献报道一致^[18-19], 故鉴定化合物 **11** 为山柰酚-3, 7-二-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 **12**: 黄色针状结晶 (MeOH), mp 185~187 °C。易溶于乙醇、甲醇。TLC 薄层板上喷 1% AlCl₃ 乙醇溶液, 置紫外灯下显鲜黄色荧光, HCl-Mg 粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254, 347。ESI-MS m/z : 593 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 Hz, CD₃OD) δ : 7.31 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.28 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.67 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.50 (1H, brs, H-1''), 5.32 (1H, brs, H-1'''), 4.16 (1H, brs, H-5''), 3.95

(1H, brs, H-5'''), 3.70 (1H, dd, J = 8.8, 4.0 Hz, H-3''), 3.69 (1H, dd, J = 8.8, 4.0 Hz, H-3'''), 3.25~3.52 (4H, m, H-2'', 2''', 4'', 4'''), 1.20 (3H, d, J = 5.6 Hz, 7-*O*-Rha-CH₃), 0.89 (3H, d, J = 6.4 Hz, 3-*O*-Rha-CH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 158.1 (C-2), 136.5 (C-3), 179.8 (C-4), 163.6 (C-5), 99.9 (C-6), 163.6 (C-7), 95.6 (C-8), 159.8 (C-9), 107.6 (C-10), 122.9 (C-1'), 116.9 (C-2'), 146.6 (C-3'), 150.1 (C-4'), 116.4 (C-5'), 122.7 (C-6'); 7-*O*-Rha: 100.6 (C-1''), 72.1 (C-2''), 71.9 (C-3''), 73.2 (C-4''), 71.7 (C-5''), 17.7 (C-6''); 3-*O*-Rha: 103.5 (C-1'''), 72.1 (C-2'''), 71.9 (C-3'''), 73.6 (C-4'''), 71.3 (C-5'''), 18.1 (C-6''')。薄层酸水解检测只含有鼠李糖 [*n*-BuOH-HOAc-H₂O (4:1:1)], 由鼠李糖的端基氢为宽单峰推断其为 *L* 构型, 并与鼠李糖标准核磁共振谱对比确定其为 α 构型。以上波谱数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **12** 为槲皮素-3, 7-二-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 **13**: 黄绿色针状结晶 (MeOH), mp 321~322 °C。易溶于乙醇、甲醇。紫外灯 (365 nm) 下呈蓝色荧光, 碘蒸气熏显黄色, 5% H₂SO₄-MeOH 显黄褐色, 1%三氯化铁乙醇溶液显蓝色。HCl-Mg 粉反应呈阴性, FeCl₃ 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 257, 279, 379。ESI-MS m/z : 577 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 Hz, CD₃OD) δ : 5.84 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.47 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.92 (2H, m, H-2, 3), 2.78 (1H, dd, J = 16.0, 5.2 Hz, H-4a), 2.45 (1H, dd, J = 16.0 Hz, H-4b), 6.36 (1H, s, 5'-H), 2.62 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-2'a), 2.45 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-2'b), 6.06 (1H, s, H-6''), 4.87 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-2''), 4.06 (1H, m, H-3''), 2.89 (1H, dd, J = 16.0, 4.8 Hz, H-4'a), 2.58 (1H, dd, J = 16.0, 7.8 Hz, H-4'b), 6.78 (1H, brs, H-2'''), 6.70 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'''), 6.68 (1H, brd, J = 8.0 Hz, H-5'''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 79.5 (C-2), 66.8 (C-3), 27.8 (C-4), 157.7 (C-5), 97.1 (C-6), 158.0 (C-7), 95.2 (C-8), 156.4 (C-9), 100.4 (C-10), 89.8 (C-1'), 46.0 (C-2'), 95.8 (C-3'), 194.2 (C-4'), 112.9 (C-5'), 164.3 (C-6'), 83.5 (C-2''), 67.9 (C-3''), 28.3 (C-4''), 165.9 (C-5''), 90.9 (C-6''), 168.0 (C-7''), 105.6 (C-8''), 155.1 (C-9''), 103.9 (C-10''), 131.2 (C-1'''), 114.8 (C-2'''), 146.5 (C-3'''), 146.6 (C-4'''), 116.3 (C-5'''), 119.7 (C-6''')。波谱数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **13** 为去氢双儿茶素 A。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 朗素梅, 朱丹妮, 余伯阳, 等. 中药鬼箭羽降糖有效部位的药效学和化学研究 [J]. 中国药科大学学报, 2003, 34(2): 128-132.
- [3] Byung Y C, Chan J P, Dong G L, *et al.* Inhibitory effect of methanol extract of *Euonymus alatus* on matrix metalloproteinase-9 [J]. *J Ethnopharmacol*, 2003, 85: 163-167.
- [4] 陈 科, 潘德济, 徐光漪. 鬼箭羽中的黄烷成分 [J]. 中草药, 1986, 17(3): 1-3.
- [5] Kitanaka S, Takido M, Mizoue K, *et al.* Cytotoxic cardenolides from woods of *Euonymus alatus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(3): 615-617.
- [6] 陈 科, 陈慧友, 潘德济. 卫矛科植物鬼箭羽中的甾体成分 [J]. 中草药, 1983, 14(9): 385-386.
- [7] 方振峰, 李占林, 王 宇. 鬼箭羽的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(5): 810-812.
- [8] 乔 蕾, 袁久志, 程海燕, 等. 白土茯苓的化学成分研究 [J]. 中药材, 2007, 30(10): 1242-1244.
- [9] 张 媛, 屠鹏飞. 多枝桤柳化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(12): 1764-1768.
- [10] 刘东彦, 石晓峰, 李 冲, 等. 雪松松针黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(4): 631-633.
- [11] 秦文杰, 王钢力, 林瑞超. 短柱肖菝葜化学成分的研究 (II) [J]. 中草药, 2007, 38(10): 1466-1468.
- [12] 刘晶芝, 王 莉. 白花蛇舌草化学成分研究 [J]. 河北医科大学学报, 2007, 28(3): 188-189.
- [13] Maria T P, Eliseo S, Amparo T. Flavones, sesquiterpene lactones and glycosides isolated from *Centaurea aspera* var. *stenophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(9): 1995-1998.
- [14] 杜 玫, 谢家敏. 云南大花红景天化学成分研究 [J]. 化学学报, 1994, 52(9): 927-931.
- [15] 邱鹰昆, 窦德强, 裴玉萍, 等. 仙人掌的化学成分研究 [J]. 中国医科大学学报, 2005, 36(3): 213-215.
- [16] 张 琳, 金媛媛, 田景奎. 田基黄的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(5): 341-344.
- [17] Foo L Y, Lu Y, Molan A L, *et al.* The phenols and prodelphinidins of white clover flowers [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54: 539-541.
- [18] 渠桂荣, 李新新, 刘 建, 等. 裂叶苣荬菜的黄酮甙成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1996, 21(5): 292-295.
- [19] 刘 净, 谢 韬, 魏秀丽, 等. 冬凌草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2007, 38(1): 25-27.
- [20] Pizzolatti M G, Cunha A J, Szpoganicz B, *et al.* Flavonoid glycosides from leaves and flowers of *Bauhinia forficata* (Leguminosae) [J]. *Quimica Nova*, 2003, 26(4): 466-469.
- [21] Guyot S, Vercauteren J, Cheynier V. Structural determination of colourless and yellow dimers resulting from (+)-catechin coupling catalysed by grape polyphenoloxidase [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(5): 1279-1288.