

## 翻白叶树根的化学成分研究

王蒙蒙<sup>1,2</sup>, 李 帅<sup>1\*</sup>, 罗光明<sup>2</sup>, 崔保松<sup>1</sup>, 乔涌起<sup>1</sup>, 刘佳宝<sup>1</sup>

1. 中国医学科学院 北京协和医学院药物研究所, 天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 北京 100050

2. 江西中医学院, 江西 南昌 330004

**摘要:** 目的 研究翻白叶树 *Pterospermum heterophyllum* 根的化学成分。方法 应用多种色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从翻白叶树根 95%乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为莨菪苷(1)、2, 6-二甲氧基-4-羟基-苯酚-1- $O$ - $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(2)、3-甲氧基-4-羟基-苯酚-1- $O$ - $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(3)、4-羟基-2-甲氧基-苯酚-1- $O$ - $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(4)、甲基熊果苷(5)、(+)-南烛木树脂酚-3 $\alpha$ - $O$ - $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(6)、(-)-南烛木树脂酚-3 $\alpha$ - $O$ - $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(7)、(-)-南烛木树脂酚-2 $\alpha$ - $O$ - $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(8)、(-)-异落叶松树脂酚-6- $O$ - $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(9)、(-)-8, 8'-二甲氧基-开环异落叶松树脂酚-1- $O$ - $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(10)、(+)-3-oxo- $\alpha$ -ionyl- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside(11)、roseoside(12)。

结论 化合物 1~11 为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 翻白叶树; 莨菪苷; 2, 6-二甲氧基-4-羟基-苯酚-1- $O$ - $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷; (-)-南烛木树脂酚-2 $\alpha$ - $O$ - $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷; 甲基熊果苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)09-1699-05

## Studies on chemical constituents from roots of *Pterospermum heterophyllum*

WANG Meng-meng<sup>1,2</sup>, LI Shuai<sup>1</sup>, LUO Guang-ming<sup>2</sup>, CUI Bao-song<sup>1</sup>, QIAO Yong-qi<sup>1</sup>, LIU Jia-bao<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Bioactive Substance and Function of Natural Medicines, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China

2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the roots of *Pterospermum heterophyllum*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by chromatographic techniques, and their structures were identified by physicochemical characteristics and spectroscopic analyses. **Results** Twelve compounds were isolated from the 95% EtOH extract in the roots of *P. heterophyllum* and were identified as scopolin (1), 2, 6-dimethoxy-4-hydroxyphenol-1- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside (2), 3-methoxy-4-hydroxyphenol-1- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside (3), 4-hydroxy-2-methoxyphenol-1- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside (4), methylarbutin (5), (+)-lyoniresinol-3 $\alpha$ - $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside (6), (-)-lyoniresinol-3 $\alpha$ - $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside (7), (-)-lyoniresinol-2 $\alpha$ - $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside (8), (-)-isolariciresinol-6- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside (9), (-)-8, 8'-dimethoxy-1- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranosyl)secoisolariciresinol (10), (+)-3-oxo- $\alpha$ -ionyl- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside (11), and roseoside (12). **Conclusion** Compounds 1—11 are isolated from the plants in *Pterospermum* Schreber for the first time.

**Key words:** *Pterospermum heterophyllum* Hance; scopolin; 2, 6-dimethoxy-4-hydroxyphenol-1- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside; (-)-lyoniresinol-2 $\alpha$ - $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside; methylarbutin

翻白叶树 *Pterospermum heterophyllum* Hance 为梧桐科 (Sterculiaceae) 翅子树属 *Pterospermum* Schreber 植物, 以根入药, 又名半枫荷。其性温, 味甘, 具有祛风除湿、舒筋活血的功能, 主要用于治疗风湿性关节炎、腰肌劳损、半身不遂、跌打损

伤等症状<sup>[1-2]</sup>。国内外对该属植物的化学成分研究主要分离得到三萜类、黄酮类、苯丙素类和大柱香波龙烷型苷类化合物等<sup>[3-8]</sup>。但对翻白叶树根有效成分及其药理研究很少, 为阐明其药效物质基础, 合理开发和利用资源, 本课题组对采自广西的翻白叶树

收稿日期: 2012-05-11

基金项目: 国家科技重大专项“面向新药发现的数字化中药化学成分库”(2011ZX09307-002-01)

作者简介: 王蒙蒙 (1985—), 男, 安徽人, 硕士研究生, 研究方向为生药及天然药物化学成分研究。E-mail: water.850505@163.com

\*通讯作者 李 帅 Tel: (010)63164628 Fax: (010)63017757 E-mail: lishuai@imm.ac.cn

网络出版时间: 2012-08-14 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20120814.1115.002.html>

根的化学成分进行了系统研究。在对翻白叶树根乙醇提取物不同部位的抗肿瘤活性筛选中发现其 95% 乙醇提取物的石油醚部位对卵巢癌 A2780 细胞具有细胞毒活性,  $IC_{50}$  为 3.84  $\mu\text{g/mL}$ ; 经石油醚、醋酸乙酯萃取后剩余的水溶液经大孔吸附树脂分离, 30% 乙醇洗脱部分对结肠癌 HCT-8 细胞、肝癌 Bel-7402 细胞、胃癌 BGC823 细胞和肺癌 A549 细胞具有细胞毒活性, 其  $IC_{50}$  分别为 3.68、3.64、1.51 和 2.40  $\mu\text{g/mL}$ 。本实验在已有研究工作的基础上<sup>[9]</sup>, 继续对翻白叶树根具有细胞毒活性的大孔吸附树脂 30% 乙醇洗脱部分的化学成分进行研究, 分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为莨菪苷 (scopolin, **1**)、2, 6-二甲氧基-4-羟基-苯酚-1- $O$ - $\beta$ - $D$ -吡喃葡萄糖苷 (2, 6-dimethoxy-4-hydroxyphenol-1- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside, **2**)、3-甲氧基-4-羟基-苯酚-1- $O$ - $\beta$ - $D$ -吡喃葡萄糖苷 (3-methoxy-4-hydroxyphenol-1- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside, **3**)、4-羟基-2-甲氧基-苯酚-1- $O$ - $\beta$ - $D$ -吡喃葡萄糖苷 (4-hydroxy-2-methoxyphenol-1- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside, **4**)、甲基熊果苷 (methylarbutin, **5**)、(+)-南烛木树脂酚-3 $\alpha$ - $O$ - $\beta$ - $D$ -吡喃葡萄糖苷 [(+)-lyoniresinol-3 $\alpha$ - $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside, **6**]、(-)-南烛木树脂酚-3 $\alpha$ - $O$ - $\beta$ - $D$ -吡喃葡萄糖苷 [(-)-lyoniresinol-3 $\alpha$ - $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside, **7**]、(-)-南烛木树脂酚-2 $\alpha$ - $O$ - $\beta$ - $D$ -吡喃葡萄糖苷 [(-)-lyoniresinol-2 $\alpha$ - $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside, **8**]、(-)-异落叶松树脂酚-6- $O$ - $\beta$ - $D$ -吡喃葡萄糖苷 [(-)-isolariciresinol-6- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside, **9**]、(-)-8, 8'-二甲氧基-开环异落叶松树脂酚-1- $O$ - $\beta$ - $D$ -吡喃葡萄糖苷 [(-)-8, 8'-dimethoxy-1- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranosyl] secoisolariciresinol, **10**]、(+)-3-oxo- $\alpha$ -ionyl- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside (**11**)、roseoside (**12**)。其中化合物 **1**~**11** 为首次从该属植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

XT5B 显微熔点测定仪 (北京市科仪电光仪器厂); Jasco P-2000 Polarimeter (Perkin-Elmer 343 型旋光仪); Inova 500 型核磁共振仪 (美国 Varian 公司); Agilent 1100 Series LC/MSD Trap-SL 型质谱仪 (美国 Agilent 公司); Agilent 1260 型高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司)。柱色谱硅胶 (200~300 目) 及薄层色谱硅胶 GF254 为青岛海洋化工厂产品; HPD-100 大孔吸附树脂 (河北沧州宝恩化工有限公司); Grace Allsphere ODS-2 (250 mm $\times$ 10 mm, 5  $\mu\text{m}$ ) 型 ODS 色谱柱; 反相硅胶色谱为 Alltech 产

Bulk Sorbent High Capacity C<sub>18</sub> 型; Sephadex LH-20 (瑞典 Pharmacia 公司); 所用试剂及溶剂为分析纯或色谱纯。

翻白叶树根 2002 年采自广西, 由广西柳州林业局龙光日工程师鉴定为翻白叶树 *Pterospermum heterophyllum* Hance 的根, 标本 (2002-120) 保存于中国医学科学院药物研究所植物标本室。

### 2 提取与分离

翻白叶树干燥根 8 kg, 粉碎, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 减压浓缩提取液, 依次用石油醚和醋酸乙酯萃取, 剩余水溶液上大孔吸附树脂柱 (HPD-100 型), 通过蒸馏水及 30%、50%、70%、95% 乙醇依次洗脱得到 5 个部位。取 30% 乙醇洗脱物 100 g, 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 通过薄层色谱检识合并得到 FA、FB、FC、FD 等 15 个组分。FA 通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (4:1) 洗脱, 然后通过反相 HPLC 制备分离, 得到化合物 **1** (10 mg)、**2** (8 mg)。FC 通过反相硅胶柱色谱分离, 甲醇-水梯度洗脱, 得到 6 个组分 a~f; 组分 a 通过 HPLC 制备得到化合物 **3** (9 mg); 组分 c 通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (1:1) 洗脱, 再通过 HPLC 制备得到化合物 **6** (24 mg)、**7** (63 mg)、**10** (10 mg); 组分 f 通过 HPLC 制备色谱柱得到化合物 **4** (6 mg)、**5** (6 mg)。FE 通过反相柱色谱分离, 甲醇-水梯度洗脱, 得到 FE1、FE2、FE3、FE4 等 9 个组分; 组分 FE2 通过 HPLC 制备得到化合物 **8** (5 mg) 和 **12** (25 mg); 组分 FE4 通过 HPLC 制备得到化合物 **9** (5 mg)。组分 FH 通过反相柱色谱分离, 甲醇-水梯度洗脱, 得到 5 个组分 FH1~5, 组分 FH3 通过制备 HPLC 得到化合物 **11** (126 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 377 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.83 (1H, d,  $J$  = 9.0 Hz, H-4), 7.14 (1H, s, H-5), 7.12 (1H, s, H-8), 6.24 (1H, d,  $J$  = 9.0 Hz, H-3), 5.01 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1'), 3.85 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.84 (1H, brd,  $J$  = 12.0 Hz, H-6'a), 3.65 (1H, d,  $J$  = 12.0, 5.5 Hz, H-6'b), 3.42~3.50 (3H, m, H-2', 3', 5'), 3.35 (1H, t,  $J$  = 9.0 Hz, H-4'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 163.8 (C-2), 114.8 (C-3), 145.9 (C-4), 111.0 (C-5), 148.6 (C-6), 152.0 (C-7), 105.5 (C-8), 151.0 (C-9), 139.5 (C-10), 102.3 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.7

(C-5'), 62.7 (C-6'), 57.4 (6-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为菝葜苷。

化合物 **2**: 无色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 355 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.07 (2H, s, H-3, 5), 4.61 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1'), 3.73 (6H, s, 2, 6-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 129.9 (C-1), 155.1 (C-2), 94.8 (C-3), 156.3 (C-4), 94.8 (C-5), 155.1 (C-6), 106.5 (C-1'), 76.0 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.6 (C-5'), 62.9 (C-6'), 57.1 (2, 6-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 2, 6-二甲氧基-4-羟基-苯酚-1-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **3**: 无色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 325 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.74 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.63 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-5), 6.53 (1H, dd,  $J = 9.0, 2.0$  Hz, H-6), 4.68 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1'), 3.84 (1H, brd,  $J = 12.0$  Hz, H-6'a), 3.62 (1H, dd,  $J = 12.0, 6.0$  Hz, H-6'b), 3.77 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 152.8 (C-1), 103.7 (C-2), 149.2 (C-3), 142.9 (C-4), 115.9 (C-5), 109.9 (C-6), 103.7 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.6 (C-6'), 56.3 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 3-甲氧基-4-羟基-苯酚-1-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 无色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 325 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.96 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-6), 6.41 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-3), 6.24 (1H, dd,  $J = 9.0, 2.5$  Hz, H-5), 4.60 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1'), 3.75 (3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 141.3 (C-1), 152.3 (C-2), 104.6 (C-3), 155.3 (C-4), 107.9 (C-5), 120.8 (C-6), 102.1 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.9 (C-6'), 56.8 (2-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为 4-羟基-2-甲氧基-苯酚-1-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 无色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 309 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.99 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2, 6), 6.77 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3, 5), 4.71 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1'), 3.82 (1H, brd,  $J = 12.0$  Hz, H-6'a), 3.64 (1H, dd,  $J = 12.0, 5.0$  Hz, H-6'b), 3.69 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 153.2 (C-1), 119.2 (C-2, 6), 115.4 (C-3, 5), 156.6 (C-4), 103.5 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.4

(C-4'), 78.0 (C-5'), 62.6 (C-6'), 56.0 (4-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为甲基熊果苷。

化合物 **6**: 无色粉末, mp 178~179 °C。ESI-MS  $m/z$ : 605 [M+Na]<sup>+</sup>。[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +9.5 ( $c$  0.04, MeOH)。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.52 (1H, s, H-8), 6.37 (2H, s, H-2', H-6'), 4.36 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-4), 4.22 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1''), 3.84 (1H, dd,  $J = 10.0, 6.0$  Hz, H-3 $\alpha$ ), 3.81 (1H, brd,  $J = 11.0$  Hz, H-6''a), 3.80 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.69 (6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.59 (2H, dd,  $J = 11.0, 5.0$  Hz, H-6''b, H-2 $\alpha$ ), 3.48 (1H, dd,  $J = 11.0, 7.0$  Hz, H-2 $\alpha$ ), 3.39 (1H, dd,  $J = 9.5, 3.5$  Hz, H-3 $\alpha$ ), 3.28 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 2.66 (1H, dd,  $J = 15.0, 4.0$  Hz, H-1a), 2.56 (1H, dd,  $J = 15.0, 12.0$  Hz, H-1b), 2.02 (1H, m, H-3), 1.65 (1H, m, H-2); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 34.2 (C-1), 40.9 (C-2), 47.1 (C-3), 43.1 (C-4), 147.9 (C-5), 139.7 (C-6), 148.9 (C-7), 108.1 (C-8), 130.5 (C-9), 126.7 (C-10), 134.7 (C-1'), 107.2 (C-2', 6'), 149.3 (C-3', 5'), 139.7 (C-4'), 66.5 (C-2 $\alpha$ ), 71.7 (C-3 $\alpha$ ), 60.4 (5-OCH<sub>3</sub>), 57.1 (3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 56.9 (7-OCH<sub>3</sub>), 105.1 (C-1''), 75.5 (C-2''), 78.5 (C-3''), 72.0 (C-4''), 78.3 (C-5''), 63.1 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 (+)-南烛木树脂酚-3 $\alpha$ -*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 无色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 605 [M+Na]<sup>+</sup>。[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> -46.4 ( $c$  0.07, MeOH)。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.52 (1H, s, H-8), 6.35 (2H, s, H-2', H-6'), 4.16 (1H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-4), 4.07 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1''), 3.80 (1H, overlapped, H-3 $\alpha$ ), 3.79 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.78 (1H, brd,  $J = 12.0$  Hz, H-6''a), 3.69 (6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.62 (1H, dd,  $J = 12.0, 5.5$  Hz, H-6''b), 3.52~3.56 (3H, m, H-2 $\alpha, 3\alpha$ ), 3.26 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 2.61 (2H, m, H-1), 2.07 (1H, m, H-3), 1.62 (1H, m, H-2); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 34.1 (C-1), 41.5 (C-2), 46.9 (C-3), 43.5 (C-4), 147.8 (C-5), 139.8 (C-6), 149.0 (C-7), 108.0 (C-8), 130.5 (C-9), 126.5 (C-10), 134.9 (C-1'), 107.3 (C-2', 6'), 149.3 (C-3', 5'), 139.2 (C-4'), 66.5 (C-2 $\alpha$ ), 71.8 (C-3 $\alpha$ ), 60.4 (5-OCH<sub>3</sub>), 57.2 (3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 56.9 (7-OCH<sub>3</sub>), 104.6 (C-1''), 75.4 (C-2''), 78.5 (C-3''), 72.2 (C-4''), 78.3 (C-5''), 63.0 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 (-)-南烛木树脂酚-3 $\alpha$ -*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 无色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 605  $[M+Na]^+$ 。  $[\alpha]_D^{20}$ -56.7 ( $c$  0.03, MeOH)。  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.52 (1H, s, H-8), 6.33 (2H, s, H-2', H-6'), 4.24 (1H, brd,  $J$  = 6.0 Hz, H-4), 4.20 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-1''), 3.88 (1H, dd,  $J$  = 10.0, 6.0 Hz, H-2 $\alpha$ ), 3.80 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.78 (1H, brd,  $J$  = 12.0 Hz, H-6''a), 3.68 (6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.60 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 5.0 Hz, H-6''b), 3.52 (1H, m, H-2 $\alpha$ ), 3.48 (2H, m, H-3 $\alpha$ ), 3.26 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.20~3.29 (3H, m, H-3'', 4'', 5''), 3.11 (1H, t,  $J$  = 8.0 Hz, H-2''), 2.73 (1H, brd,  $J$  = 14.0 Hz, H-1a), 2.52 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 14.0 Hz, H-1b), 1.83 (1H, m, H-3), 1.78 (1H, m, H-2);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 34.4 (C-1), 38.5 (C-2), 50.4 (C-3), 43.1 (C-4), 148.0 (C-5), 139.9 (C-6), 148.9 (C-7), 108.0 (C-8), 130.3 (C-9), 126.8 (C-10), 134.8 (C-1'), 107.2 (C-2', 6'), 149.3 (C-3', 5'), 139.2 (C-4'), 75.2 (C-3 $\alpha$ ), 63.5 (C-2 $\alpha$ ), 104.9 (C-1''), 60.2 (5-OCH<sub>3</sub>), 56.8 (7-OCH<sub>3</sub>), 57.1 (3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 75.4 (C-2''), 78.4 (C-3''), 72.0 (C-4''), 78.3 (C-5''), 63.1 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 (-)-南烛木树脂酚-2 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 545  $[M+Na]^+$ 。  $[\alpha]_D^{20}$ -37.1 ( $c$  0.03, MeOH)。  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.70 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5'), 6.69 (1H, s, H-8), 6.63 (1H, brs, H-2'), 6.58 (1H, brd,  $J$  = 8.0 Hz, H-6'), 6.36 (1H, s, H-5), 4.56 (1H, d,  $J$  = 7.0 Hz, H-1''), 3.77 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.74 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 2.91 (1H, brd,  $J$  = 9.5 Hz, H-4), 2.77 (2H, brd,  $J$  = 8.0 Hz, H-1), 1.97 (1H, m, H-3), 1.75 (1H, m, H-2);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 33.9 (C-1), 40.1 (C-2), 48.4 (C-3), 47.8 (C-4), 118.8 (C-5), 148.8 (C-6), 149.4 (C-7), 116.4 (C-8), 134.7 (C-9), 138.4 (C-10), 132.3 (C-1'), 113.5 (C-2'), 146.4 (C-3'), 146.1 (C-4'), 114.0 (C-5'), 123.6 (C-6'), 66.0 (C-2 $\alpha$ ), 61.6 (C-3 $\alpha$ ), 57.0 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.7 (7-OCH<sub>3</sub>), 102.5 (C-1''), 74.8 (C-2''), 77.9 (C-3''), 70.6 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.3 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 (-)-异落叶松树脂醇-6-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 无色粉末。  $[\alpha]_D^{20}$ -67.8 ( $c$  0.03, MeOH)。ESI-MS  $m/z$ : 607  $[M+Na]^+$ 。  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.28 (2H, s, H-5, 9), 6.25 (2H, s,

H-5', 9'), 4.19 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-1''), 4.05 (1H, dd,  $J$  = 10.0, 6.0 Hz, H-1a), 3.80 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 2.0 Hz, H-6''a), 3.69 (12H, s, 6, 8, 6', 8'-OCH<sub>3</sub>), 3.65 (1H, dd,  $J$  = 11.0, 7.0 Hz, H-1'a), 3.62 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 5.0 Hz, H-6''b), 3.50 (1H, dd,  $J$  = 11.0, 7.0 Hz, H-1'b), 3.40 (1H, dd,  $J$  = 10.0, 7.0 Hz, H-1b), 2.68 (1H, dd,  $J$  = 14.0, 6.5 Hz, H-3a), 2.60 (1H, dd,  $J$  = 14.0, 6.5 Hz, H-3'a), 2.52 (1H, dd,  $J$  = 14.0, 9.0 Hz, H-3'b), 2.49 (1H, dd,  $J$  = 14.0, 9.0 Hz, H-3b), 1.86 (1H, m, H-2''), 2.02 (1H, m, H-2);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 71.4 (C-1), 41.6 (C-2), 37.0 (C-3), 134.6 (C-4, 4'), 107.6 (C-5, 9), 149.2 (C-6, 8), 133.4 (C-7), 63.0 (C-1'), 44.1 (C-2'), 36.6 (C-3'), 107.5 (C-5', 9'), 147.9 (C-6', 8'), 133.6 (C-7'), 56.9 (6, 8-OCH<sub>3</sub>), 56.9 (6', 8'-OCH<sub>3</sub>), 105.1 (C-1''), 75.6 (C-2''), 78.6 (C-3''), 72.1 (C-4''), 78.3 (C-5''), 63.2 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为 (-)-8, 8'-二甲氧基-1-O-( $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基)开环异落叶松树脂酚。

化合物 **11**: 无色粉末。  $[\alpha]_D^{20}$ +179.9 ( $c$  0.10, MeOH)。ESI-MS  $m/z$ : 393  $[M+Na]^+$ 。  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 5.89 (1H, s, H-2), 5.43 (1H, dd,  $J$  = 15.0, 6.0 Hz, H-8), 5.66 (1H, dd,  $J$  = 15.0, 9.0 Hz, H-7), 4.36 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-1'), 4.41 (1H, t,  $J$  = 6.0 Hz, H-9), 3.83 (1H, brd,  $J$  = 10.5 Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 6.0 Hz, H-6'b), 2.69 (1H, d,  $J$  = 9.0 Hz, H-6), 2.44 (1H, d,  $J$  = 16.5 Hz, H-4a), 2.06 (1H, d,  $J$  = 16.5 Hz, H-4b), 1.95 (3H, s, H-13), 1.30 (3H, d,  $J$  = 6.0 Hz, H-10), 1.04 (3H, s, H-11), 1.02 (3H, s, H-12);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 166.2 (C-1), 138.5 (C-2), 202.3 (C-3), 48.6 (C-4), 37.4 (C-5), 57.1 (C-6), 126.4 (C-7), 129.1 (C-8), 77.3 (C-9), 21.3 (C-10), 27.9 (C-11), 28.3 (C-12), 24.1 (C-13), 102.7 (C-1'), 75.6 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.3 (C-5'), 63.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为 (+)-3-oxo- $\alpha$ -ionyl-O- $\beta$ -D-glucopyranoside。

化合物 **12**: 无色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 409  $[M+Na]^+$ 。  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 5.81 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-7), 5.80 (1H, m, H-8), 5.80 (1H, s, H-2), 4.36 (1H, m, H-9), 4.28 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-1'), 3.79 (1H, dd,  $J$  = 12.0 Hz, H-6'a), 3.56 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 5.0 Hz, H-6'b), 2.46 (1H, d,  $J$  = 17.0 Hz, H-4a), 2.09 (1H, d,  $J$  = 17.0 Hz, H-4b), 1.86 (3H, s, H-13), 1.26

(3H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-10), 0.98 (6H, s, H-11, 12);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 167.6 (C-1), 127.5 (C-2), 201.5 (C-3), 51.0 (C-4), 42.7 (C-5), 80.3 (C-6), 131.8 (C-7), 135.6 (C-8), 77.6 (C-9), 21.5 (C-10), 25.0 (C-11), 23.7 (C-12), 19.8 (C-13), 103.0 (C-1'), 71.9 (C-2'), 78.3 (C-3'), 75.5 (C-4'), 78.4 (C-5'), 63.1 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7,18]</sup>, 故鉴定该化合物为 roseoside。

#### 参考文献

- [1] 国家中医药管理局. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 江苏省植物所. 新华本草纲目 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991.
- [3] 钟永利, 苏镜娉, 曾陇梅, 等. 翅子树叶中的三萜化合物 [J]. 高等学校化学学报, 1993, 14(2): 214-216.
- [4] 钟永利, 闫肃君, 苏镜娉, 等. 翅子树叶中的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1995, 10(2): 15-18.
- [5] Anjaneyulu A S R, Raju S N. Cyclotriterpenes from the heartwood of *Pterospermum heyneanum* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(10): 2805-2810.
- [6] Rizvi S A I, Tajwar S. Phytochemical studies of the flowers of *Pterospermum acerifolium* [J]. *Phytochemistry*, 1972, 11(2): 856-858.
- [7] Khan S H, Mosihuzzaman M, Nahar N, *et al.* Three megastigmane glycosides from the leaves of *Pterospermum semisagittatum* [J]. *Pharm Biol*, 2003, 41(7): 512-515.
- [8] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1992.
- [9] 石妍, 李帅, 李红玉, 等. 翻白叶树根化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(16): 1994-1996.
- [10] Teh C H, Morita H, Shiota O, *et al.* 2, 3-Dehydro-4 $\alpha$ -hydroxylongilactone, a novel quassinoid and two known phenyl propanoids from *Eurcoma longifolia* Jack [J]. *Food Chem*, 2010, 120(3): 794-798.
- [11] Ishimaru K, Sudo H, Satake M, *et al.* Phenyl glucosides from a hairy root culture of *Swertia japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(12): 3823-3825.
- [12] Ishimaru K, Nonaka G I, Nishioka I. Phenolic glucoside gallates from *Quercus mongolica* and *Q. acutissima* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(4): 1147-1152.
- [13] Reiko S, Gen-Ichiro N, Itsuo N. Phenol glucoside gallates from *Mallotus japonicus* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(9): 2443-2446.
- [14] Ralf L, Joachim S. Dynamics of the biosynthesis of methylursubin in plant cells employing *in vivo*  $^{13}\text{C-NMR}$  without labelling [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(3): 801-806.
- [15] Kazuyoshi O, Hisashi W, Yasuaki O, *et al.* Indonesian medicinal plants. XII. Four isomeric lignan-glucosides from the bark of *Aegle marmelo* (Rutaceae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(9): 1924-1926.
- [16] Jiang Z H, Takashi T, Masafumi S, *et al.* Studies on a medicinal parasitic plant: lignans from the stems of *Cynomorium songaricum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(8): 1036-1038.
- [17] Hirotaka S, Yasuyuki T, Zhang R S, *et al.* Indonesian medicinal plants. IV. On the constituents of the bark of *Fagara rhetza* (Rutaceae). Lignan glycosides and two apioglucosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(10): 2639-2646.
- [18] Cui B L, Nakamura M, Kinjo J, *et al.* Chemical constituents of *Astragali semen* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(1): 178-182.