

刺五加的化学成分研究

龚婧如, 王书芳*

浙江大学 药物信息学研究所, 浙江 杭州 310058

摘要: 目的 对刺五加 *Acanthopanax senticosus* 的化学成分进行研究。方法 刺五加药材用 75%乙醇提取, 依次用石油醚、醋酸乙酯萃取, 对醋酸乙酯部分采用硅胶柱色谱、反相制备色谱等技术进行分离, 根据波谱学数据 (MS、¹H-NMR、¹³C-NMR) 进行化合物的结构鉴定。结果 从醋酸乙酯部分分离得到 19 个化合物, 分别鉴定为槲皮素 (1)、槲皮苷 (2)、山柰酚 (3)、金丝桃苷 (4)、芦丁 (5)、金合欢素 (6)、大豆苷 (7)、3'-甲氧基大豆苷 (8)、葛根素 (9)、3'-甲氧基葛根素 (10)、4'-甲氧基葛根素 (11)、丁香醛 (12)、丁香酸 (13)、紫丁香酸葡萄糖苷 (14)、异嗪皮啶 (15)、2, 3-二 (3', 4'-二甲氧基苄基)-2-丁烯-4-内酯 (16)、*l*-芝麻酯素 (17)、methylpluviatolide (18)、4'-羟基-2'-甲氧基肉桂醛 (19)。结论 化合物 6~11、14、16、18、19 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 刺五加; 大豆苷; 葛根素; 丁香醛; 异嗪皮啶

中图分类号: R284.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2012)12-2337-05

Chemical constituents of *Acanthopanax senticosus*

GONG Jing-ru, WANG Shu-fang

Pharmaceutical Informatics Institute, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Acanthopanax senticosus*. **Methods** *A. senticosus* was extracted with 75% EtOH and separated with petroleum ether and EtOAc, successively. The EtOAc-soluble fraction was isolated by column chromatography and RP-preparative HPLC. Their structures were identified by spectroscopic method (MS, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR). **Results** Nineteen compounds were isolated from the EtOAc fraction of *A. senticosus* and identified as quercetin (1), quercitrin (2), kaempferol (3), hyperoside (4), rutin (5), acacetin (6), daidzin (7), 3'-methoxydaidzin (8), puerarin (9), 3'-methoxypuerarin (10), 4'-methoxypuerarin (11), syringaldehyde (12), syringic acid (13), glucosyringic acid (14), isofraxidin (15), 2, 3-di(3', 4'-methyl-endioxy-benzyl)-2-buten-4-olide (16), *l*-sesamin (17), methylpluviatolide (18), and 4'-hydroxy-2'-methoxycinnamaldehyde (19). **Conclusion** Compounds 6—11, 14, 16, 18, and 19 are isolated from the plants in *Acanthopanax* (Deche et Planch.) Miq. for the first time.

Key words: *Acanthopanax senticosus* (Rupr. et Maxim.) Harms.; daidzin; puerarin; syringaldehyde; isofraxidin

刺五加为五加科植物刺五加 *Acanthopanax senticosus* (Rupr. et Maxim.) Harms 的干燥根和根茎或茎^[1], 别名五加皮、刺拐棒 (中国东北), 主要分布于我国东北、华北地区, 以黑龙江野生资源最为丰富。其性辛、微苦、温, 归脾、肾、心经。有益气健脾、补肾安神的功效, 用于治疗脾肾阳虚、体虚乏力、食欲不振、腰膝酸痛、失眠多梦^[1]。现代药理学研究表明刺五加的作用特点与人参基本相同, 具有免疫调节、抗肿瘤、抗衰老、抗辐射、抗损伤等作用, 在医学上被称之为“适应原”样药物,

并具有广泛的应用价值^[2]。为了更深入地阐明刺五加的药效物质基础, 本实验对刺五加的化学成分进行了研究, 从醋酸乙酯部分分离得到 19 个化合物, 分别鉴定为槲皮素 (quercetin, 1)、槲皮苷 (quercitrin, 2)、山柰酚 (kaempferol, 3)、金丝桃苷 (hyperoside, 4)、芦丁 (rutin, 5)、金合欢素 (acacetin, 6)、大豆苷 (daidzin, 7)、3'-甲氧基大豆苷 (3'-methoxydaidzin, 8)、葛根素 (puerarin, 9)、3'-甲氧基葛根素 (3'-methoxypuerarin, 10)、4'-甲氧基葛根素 (4'-methoxypuerarin, 11)、丁香醛

收稿日期: 2012-07-21

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资助项目 (2011FZA7005)

作者简介: 龚婧如, 女, 在读硕士, 从事天然药物化学研究。E-mail: 261911922@qq.com

*通讯作者 王书芳 Tel: (0571)88208426 E-mail: wangsf@zju.edu.cn

(syringaldehyde, **12**)、丁香酸 (syringic acid, **13**)、紫丁香酸葡萄糖苷 (glucosyringic acid, **14**)、异嗟皮啉 (isofraxidin, **15**)、2, 3-二 (3', 4'-二甲氧基苄基)-2-丁烯-4-内酯 [2, 3-di (3', 4'-methylenedioxybenzyl)-2-buten-4-olide, **16**]、*l*-芝麻酯素 (*l*-sesamin, **17**)、methylpluviatolide (**18**)、4'-羟基-2'-甲氧基肉桂醛 (4'-hydroxy-2'-methoxycinnamaldehyde, **19**)。其中化合物 **6**~**11**、**14**、**16**、**18**、**19** 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV—500 型核磁共振仪 (Bruker BioSpin 公司); Finnigan LCQ Deca XP 质谱仪 (Thermo Fisher 公司); Buchi688 型中压液相色谱系统 (Buchi 公司); 制备液相 Agilent 1100 型色谱仪 (Agilent 公司), 制备 HPLC 色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈ (250 mm×21.2 mm, 7 μm); 柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 均购自于青岛海洋化工厂; R—501 型旋转蒸发仪 (上海申胜生物技术有限公司); 显色剂为 5% 硫酸-乙醇溶液; 其他试剂均为分析纯。

药材由修正药业集团股份有限公司提供, 经浙江大学药物信息学研究所陈柳蓉副教授鉴定为五加科植物刺五加 *Acanthopanax senticosus* (Rupr. et Maxim.) Harms, 原植物标本 (20120515) 存放于浙江大学药物信息学研究所。

2 提取与分离

刺五加药材 10 kg, 粉碎, 加入 7 倍量的 75% 乙醇, 加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 滤过, 合并提取液, 减压浓缩得乙醇浸膏 (共 4 L)。浸膏加适量水混悬后, 依次用等体积的石油醚、醋酸乙酯萃取, 石油醚共萃取 4 次, 醋酸乙酯共萃取 7 次, 各萃取液减压回收溶剂得石油醚部分 51.0 g、醋酸乙酯部分 85.5 g。将醋酸乙酯部分进行硅胶柱色谱, 依次用石油醚-醋酸乙酯和醋酸乙酯-甲醇不同比例进行梯度洗脱, 经薄层色谱分析后, 合并相同流分。各流分经多次中压硅胶柱色谱和高效液相制备色谱等进一步分离纯化得化合物 **1** (4.71 mg)、**2** (6.84 mg)、**3** (6.21 mg)、**4** (5.04 mg)、**5** (7.13 mg)、**6** (4.93 mg)、**7** (28.48 mg)、**8** (8.08 mg)、**9** (271.26 mg)、**10** (42.91 mg)、**11** (9.02 mg)、**12** (4.00 mg)、**13** (7.06 mg)、**14** (5.44 mg)、**15** (5.45 mg)、**16** (5.10 mg)、**17** (4.69 mg)、**18** (43.86 mg)、**19** (3.15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末 (MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm):

260, 370。ESI-MS m/z : 303 [M+H]⁺, 301 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.73 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 7.63 (1H, dd, J = 2.1, 2.1 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-3'), 6.38 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 148.5 (C-2), 137.7 (C-3), 177.8 (C-4), 163.0 (C-5), 99.7 (C-6), 166.1 (C-7), 94.9 (C-8), 158.7 (C-9), 105.0 (C-10), 124.6 (C-1'), 116.5 (C-2'), 146.7 (C-3'), 149.3 (C-4'), 116.7 (C-5'), 122.2 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为槲皮素。

化合物 **2**: 黄色针晶 (MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 258, 346。ESI-MS m/z : 449 [M+H]⁺, 447 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.34 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 7.31 (1H, dd, J = 8.3, 2.1 Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.35 (1H, d, J = 1.6 Hz, Rha-H-1"), 4.21 (1H, brs, Rha-H-2"), 3.74 (1H, dd, J = 9.4, 3.3 Hz, Rha-H-3"), 3.20 (1H, q, J = 7.2 Hz, Rha-H-4"), 3.42 (1H, dq, J = 9.8, 6.2 Hz, Rha-H-5"), 0.94 (3H, d, J = 6.1 Hz, Rha-H-6"); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 157.1 (C-2), 134.8 (C-3), 178.2 (C-4), 161.8 (C-5), 98.4 (C-6), 164.5 (C-7), 93.3 (C-8), 158.0 (C-9), 104.5 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.0 (C-2'), 145.0 (C-3'), 148.4 (C-4'), 115.5 (C-5'), 121.4 (C-6'), 102.1 (C-1"), 70.6 (C-2"), 70.7 (C-3"), 71.8 (C-4"), 70.5 (C-5"), 16.2 (C-6")。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为槲皮苷。

化合物 **3**: 黄色粉末 (MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 266, 360。ESI-MS m/z : 285 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 8.08 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.17 (2H, d, J = 2.1 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 176.0 (C-4), 164.2 (C-7), 161.1 (C-5), 159.1 (C-4'), 156.8 (C-9), 146.6 (C-2), 135.7 (C-3), 129.3 (C-2', 6'), 122.3 (C-1'), 114.9 (C-3', 5'), 103.1 (C-10), 97.8 (C-6), 93.0 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为山柰酚。

化合物 **4**: 黄色粉末 (MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 256, 366。ESI-MS m/z : 465 [M+H]⁺, 463 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 7.64 (1H, dd, J = 8.4, 2.2 Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.40

(1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.35 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, Glc-H-1''), 4.11~5.15 (4H, brs, Glc-2''~4'', 6''-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.9 (C-4), 164.6 (C-7), 161.6 (C-9), 156.8 (C-5), 156.7 (C-2), 148.9 (C-4'), 145.2 (C-3'), 133.9 (C-3), 122.4 (C-6'), 121.5 (C-1'), 116.4 (C-5'), 115.6 (C-2'), 104.3 (C-10), 99.1 (C-6), 94.0 (C-8), 102.3 (C-1''), 76.2 (C-5''), 73.6 (C-3''), 71.6 (C-2''), 68.3 (C-4''), 60.6 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为金丝桃苷。

化合物 **5**: 黄色粉末 (MeOH)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 258, 356。ESI-MS m/z : 611 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 609 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.67 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.63 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.11 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Glc-H-1''), 4.52 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, Rha-H-1'''), 3.81 (1H, dd, $J = 2.2, 11.0$ Hz, Glc-H-6''), 3.63 (1H, dd, $J = 1.6, 3.4$ Hz, Rha-H-3'''), 3.54 (1H, dd, $J = 9.5, 3.4$ Hz, Rha-H-2'''), 3.26~3.49 (6H, m, Glc-H-2''~5'', Rha-H-4''', 5'''), 1.12 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, Rha-H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 157.9 (C-2), 134.2 (C-3), 178.0 (C-4), 161.6 (C-5), 98.5 (C-6), 164.6 (C-7), 93.4 (C-8), 157.1 (C-9), 104.2 (C-10), 121.7 (C-1'), 116.3 (C-2'), 144.4 (C-3'), 148.4 (C-4'), 114.6 (C-5'), 122.1 (C-6'), 103.3 (C-1''), 76.8 (C-2''), 74.3 (C-3''), 70.0 (C-4''), 75.8 (C-5''), 67.1 (C-6''), 101.0 (C-1'''), 70.8 (C-2'''), 70.7 (C-3'''), 72.5 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 16.5 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为芦丁。

化合物 **6**: 黄色粉末 (MeOH)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 270, 340。ESI-MS m/z : 285 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 283 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.91 (1H, s, 5-OH), 10.85 (1H, s, 7-OH), 8.02 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 7.09 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.86 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, d, $J = 1.1$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-6), 3.84 (3H, s, 4'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.2 (C-4), 164.7 (C-7), 163.8 (C-2), 162.8 (C-4'), 161.9 (C-9), 157.8 (C-5), 128.8 (C-2', 6'), 123.3 (C-1'), 115.0 (C-3', 5'), 104.2 (C-10), 104.0 (C-3), 99.3 (C-6), 94.5 (C-8), 56.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **6** 为金合欢素。

化合物 **7**: 白色针晶 (MeOH)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm):

242, 268, 288。ESI-MS m/z : 417 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 415 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.36 (1H, s, H-2), 8.03 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-5), 7.39 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.21 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 7.13 (1H, dd, $J = 8.8, 2.2$ Hz, H-6), 6.81 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 5.10 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, Glc-H-1''), 3.17~3.73 (6H, m, Glc-H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 153.8 (C-2), 124.2 (C-3), 175.2 (C-4), 127.4 (C-5), 116.0 (C-6), 161.8 (C-7), 103.8 (C-8), 157.5 (C-9), 118.9 (C-10), 122.8 (C-1'), 130.5 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 157.6 (C-4'), 100.4 (C-1''), 73.5 (C-2''), 77.6 (C-3''), 70.0 (C-4''), 76.8 (C-5''), 60.0 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为大豆苷。

化合物 **8**: 白色粉末 (MeOH)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 258, 282。ESI-MS m/z : 447 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 445 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.42 (1H, s, H-2), 8.04 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-5), 7.22 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.17 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.13 (1H, dd, $J = 8.8, 2.3$ Hz, H-6'), 7.00 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 5.10 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, Glc-H-1''), 3.78 (3H, s, 3'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 154.0 (C-2), 123.2 (C-3), 175.2 (C-4), 127.4 (C-5), 116.0 (C-6), 161.9 (C-7), 103.8 (C-8), 157.4 (C-9), 118.9 (C-10), 124.2 (C-1'), 115.6 (C-2'), 147.0 (C-3'), 147.6 (C-4'), 113.7 (C-5'), 122.0 (C-6'), 56.1 (3'-OCH₃), 100.4 (C-1''), 73.6 (C-2''), 76.9 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.7 (C-5''), 61.0 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为 3'-甲氧基大豆苷。

化合物 **9**: 白色粉末 (MeOH)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 236, 270, 308。ESI-MS m/z : 417 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 415 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.08 (1H, s, H-2), 7.99 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.31 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 6.82 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 5.10 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, Glc-H-1''), 3.51~4.16 (6H, m, Glc-H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 153.1 (C-2), 122.8 (C-3), 176.9 (C-4), 126.7 (C-5), 115.5 (C-6), 162.0 (C-7), 111.6 (C-8), 157.1 (C-9), 116.9 (C-10), 124.0 (C-1'), 130.0 (C-2', 6'), 114.9 (C-3', 5'), 156.6 (C-4'), 74.3 (C-1''), 71.6 (C-2''), 78.6 (C-3''), 70.3 (C-4''), 81.3 (C-5''), 61.4 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[10], 故

鉴定化合物 **9** 为葛根素。

化合物 **10**: 白色粉末 (MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 236, 270, 308。ESI-MS m/z : 447 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 445 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.34 (1H, s, H-2), 7.92 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 6.97 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 7.14 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.99 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6'), 4.82 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, Glc-H-1''), 3.22~4.06 (6H, m, Glc-H-2''~6''), 3.78 (3H, s, 3'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 153.3 (C-2), 123.4 (C-3), 175.5 (C-4), 126.7 (C-5), 115.5 (C-6), 162.5 (C-7), 112.9 (C-8), 156.7 (C-9), 116.8 (C-10), 123.5 (C-1'), 113.4 (C-2'), 147.6 (C-3'), 146.8 (C-4'), 115.6 (C-5'), 121.9 (C-6'), 56.1 (3'-OCH₃), 73.9 (C-1''), 71.2 (C-2''), 79.2 (C-3''), 70.9 (C-4''), 82.1 (C-5''), 61.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为 3'-甲氧基葛根素。

化合物 **11**: 白色粉末 (MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 250, 304。ESI-MS m/z : 431 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 429 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.28 (1H, s, H-2), 7.82 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.50 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.84 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 6.96 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 4.77 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, Glc-H-1''), 3.77 (3H, s, 4'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 152.8 (C-2), 125.1 (C-3), 175.0 (C-4), 126.2 (C-5), 114.0 (C-6), 159.2 (C-7), 112.5 (C-8), 157.3 (C-9), 117.1 (C-10), 122.9 (C-1'), 130.4 (C-2', 6'), 114.0 (C-3', 5'), 159.2 (C-4'), 55.6 (4'-OCH₃), 74.4 (C-1''), 71.2 (C-2''), 79.4 (C-3''), 70.9 (C-4''), 82.1 (C-5''), 61.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为 4'-甲氧基葛根素。

化合物 **12**: 淡黄色针晶 (MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 234, 318。ESI-MS m/z : 183 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 181 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD₃OD) δ : 9.67 (1H, s, 1-CHO), 7.20 (2H, s, H-2, 6), 3.89 (6H, s, 3, 5-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD₃OD) δ : 191.2 (CHO), 148.7 (C-3, 5), 145.7 (C-4), 126.0 (C-1), 107.0 (C-2, 6), 55.3 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为丁香醛。

化合物 **13**: 白色针晶 (MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 268。ESI-MS m/z : 197 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.33 (2H, s, H-2, 6), 3.88 (6H, s, 3, 5-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD₃OD) δ : 168.7

(-COOH), 147.4 (C-3, 5), 140.3 (C-4), 120.7 (C-1), 107.0 (C-2, 6), 55.4 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为丁香酸。

化合物 **14**: 淡黄色粉末 (MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254。ESI-MS m/z : 383 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 743 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, 359 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.40 (2H, s, H-2, 6), 5.70 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1'), 3.89 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.42~3.88 (6H, m, Glc-H-2'~6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD₃OD) δ : 165.3 (-COOH), 119.2 (C-1), 107.2 (C-2, 6), 147.6 (C-3, 5), 141.2 (C-4), 55.4 (3, 5-OCH₃), 94.8 (C-1'), 72.6 (C-2'), 77.5 (C-3'), 69.7 (C-4'), 76.7 (C-5'), 60.9 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为紫丁香酸葡萄糖苷。

化合物 **15**: 白色粉末 (MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 340。ESI-MS m/z : 223 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 221 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.85 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 6.92 (1H, s, H-5), 6.22 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 3.95 (3H, s, 8-OCH₃), 3.90 (3H, s, 6-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD₃OD) δ : 161.6 (C-2), 110.3 (C-3), 144.7 (C-4), 103.2 (C-5), 145.6 (C-6), 144.0 (C-7), 134.4 (C-8), 142.9 (C-9), 111.0 (C-10), 59.8 (8-OCH₃), 55.1 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为异嗟皮啉。

化合物 **16**: 白色粉末 (MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 235, 254。ESI-MS m/z : 375 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 727 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, 351 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.81 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5''), 6.80 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5'), 6.74 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2''), 6.72 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.67 (1H, dd, $J = 1.6, 7.9$ Hz, H-6''), 6.65 (1H, dd, $J = 1.6, 7.9$ Hz, H-6'), 5.97 (2H, s, H-8''), 5.95 (2H, s, H-8'), 4.67 (2H, s, H-4), 3.76 (2H, s, H-7''), 3.53 (2H, s, H-7'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 174.8 (C-1), 132.6 (C-2), 162.1 (C-3), 71.7 (C-4), 125.4 (C-1'), 108.6 (C-2'), 146.1 (C-3'), 147.7 (C-4'), 109.3 (C-5'), 121.7 (C-6'), 28.7 (C-7'), 101.2 (C-8'), 130.8 (C-1''), 108.8 (C-2''), 146.5 (C-3''), 147.9 (C-4''), 109.6 (C-5''), 122.3 (C-6''), 32.6 (C-7''), 101.4 (C-8'')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **16** 为 2, 3-二 (3', 4'-二甲氧基苄基)-2-丁烯-4-内酯。

化合物 **17**: 白色针晶 (MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 238, 286。ESI-MS m/z : 353 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.84 (2H, s, H-5, 5'), 6.77~6.81 (4H,

m, H-2, 2', 6, 6'), 5.95 (4H, s, 2×-OCH₂O), 4.71 (2H, d, J = 4.3 Hz, H-7, 7'), 4.21~4.24 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.86 (2H, dd, J = 3.6, 3.5 Hz, H-9b, 9'b), 3.05 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 149.6 (C-4, 4'), 148.7 (C-3, 3'), 136.7 (C-1, 1'), 120.8 (C-6, 6'), 109.7 (C-5, 5'), 108.0 (C-2, 2'), 102.6 (2×-OCH₂O), 87.4 (C-7, 7'), 73.3 (C-9, 9'), 55.9 (C-8, 8'). 以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **17** 为 *L*-芝麻酯素。

化合物 **18**: 白色针晶 (MeOH)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 236, 274。ESI-MS m/z : 393 [M+Na]⁺, 763 [2M+Na]⁺, 369 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.81 (1H, d, J = 4.6 Hz, H-2'), 6.63 (1H, dd, J = 9.6, 1.6 Hz, H-6'), 6.63 (1H, dd, J = 9.6, 1.6 Hz, H-5), 6.80 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-5'), 6.71 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2), 6.59 (1H, dd, J = 8.1, 1.8 Hz, H-6), 5.96 (2H, d, J = 0.9 Hz, H-10), 4.09 (1H, dd, J = 1.5, 1.8 Hz, H-9a), 3.87 (1H, t, J = 8.5, 17.0 Hz, H-9b), 3.70 (6H, s, 3', 4'-OCH₃), 2.81 (1H, dd, J = 13.8, 2.6 Hz, H-7'a), 2.75 (1H, dd, J = 13.8, 6.8 Hz, H-7'b), 2.67 (1H, m, 7a), 2.41~2.52 (3H, m, H-8, 8', 7b); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 132.3 (C-1), 110.0 (C-2), 146.2 (C-3), 147.7 (C-4), 108.5 (C-5), 122.8 (C-6), 37.3 (C-7), 41.3 (C-8), 71.2 (C-9), 101.3 (-OCH₂O), 55.9 (3'-OCH₃), 55.7 (4'-OCH₃), 131.6 (C-1'), 112.7 (C-2'), 149.1 (C-3'), 147.8 (C-4'), 112.2 (C-5'), 120.8 (C-6'), 34.2 (C-7'), 46.0 (C-8'), 178.8 (C-9')。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **18** 为 methylpluviatolide。

化合物 **19**: 淡黄色油状物 (MeOH)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 242, 332。ESI-MS m/z : 179 [M+H]⁺, 177 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 9.55 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1), 7.60 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-3), 7.16 (1H, dd, J = 1.4, 8.1 Hz, H-5'), 7.24 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-3'), 6.82 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6'), 6.63 (1H, dd, J = 7.8, 15.6 Hz, H-2), 3.90 (3H, s, 2'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **19** 为 4'-羟基-2'-甲氧基肉桂醛。

参考文献

[1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.

- [2] 涂正伟, 周渭渭, 单 淇, 等. 刺五加的研究进展 [J]. 药物评价研究, 2011, 34(3): 213-216.
- [3] 魏志文, 宛晓春, 李大祥, 等. 茶叶中槲皮素单体的分离与制备 [J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(3): 187-190.
- [4] 张忠立, 左月明, 徐 璐, 等. 三白草黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1490-1493.
- [5] 张 健, 钱大玮, 李友宾, 等. 菊花的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18: 71-73.
- [6] 汪 琼, 陈 立, 田 璞, 等. 扛板归化学成分的研究 [J]. 军事医学科学院院刊, 2009, 33(3): 254-256.
- [7] 卢 丹, 刘金平, 赵轶卓, 等. 穿龙薯蓣地上部分的化学成分 (II) [J]. 中草药, 2010, 41(5): 700-703.
- [8] 张加雄. 决明子降血脂有效成分的研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2005.
- [9] Zhou S X, Yao Z R, Li J, *et al.* Flavonoids from the leaves of *Ilex cornuta* [J]. *Chin J Nat Med*, 2012, 10(2): 84-87.
- [10] 许明峰, 沈莲清, 王向阳, 等. 狭叶虎皮楠黄酮类物质的分离、鉴定及抗氧化活性研究 [J]. 林产化学与工业, 2009, 29(4): 110-112.
- [11] 王付荣, 葛喜珍, 杨秀伟. 通脉方化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(20): 61-69.
- [12] Sun Y G, Wang S S, Feng J T, *et al.* Two new isoflavone glycosides from *Pueraria lobata* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10(8): 719-723.
- [13] 徐 文, 周光雄, 戴 毅, 等. 木荷茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 863-866.
- [14] 陶 晨, 杨小生, 罗载刚, 等. 乌蕨中抑菌活性成分核磁共振波谱分析 [J]. 贵阳医学院学报, 2004, 29(6): 495-496.
- [15] 赵巧丽, 吴增宝, 郑智慧, 等. 显脉羊蹄甲中酚酸类成分研究 [J]. 药学报, 2011, 46(8): 946-950.
- [16] 郭丽娜. 无梗五加抗血小板聚集活性部位的化学成分的研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2001.
- [17] Gunvor T A, Alan C H, Kurt B G T. A lignan and pyrone and other constituents from *Hyptis capitata* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(8): 2753-2756.
- [18] 胡 疆, 徐希科, 柳润辉, 等. 两面针中苯丙素类成分研究 [J]. 药学服务与研究, 2006, 6(1): 51-53.
- [19] Vladimir C G H, Rosangela da S, Susimaire P, *et al.* Detailed ¹H and ¹³C NMR structural assignment of three biologically active lignan lactones [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2006, 63: 234-239.
- [20] 徐 冲, 王峥涛. 穿心莲根的化学成分研究 [J]. 药学报, 2011, 46(3): 317-321.