

异叶青兰的化学成分研究

牛宝静¹, 马柱坤¹, 廖志新^{1*}, 纪兰菊², 孙洪发²

1. 东南大学化学化工学院 制药工程系, 江苏 南京 211189

2. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001

摘要: 目的 对藏药异叶青兰 *Dracocephalum heterophyllum* 的化学成分进行研究。方法 利用多种柱色谱对其成分进行分离纯化, 通过波谱解析进行结构鉴定。结果 从异叶青兰 95%乙醇提取物中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为茺花素 (1)、石吊兰素 (2)、金合欢素 (3)、科罗索酸 (4)、乌发醇 (5)、白桦脂醇 (6)、 β -香树脂醇 (7)、2 α , 3 α -二羟基-12-烯-28-齐墩果酸 (8)、胡麻苷-6"-乙酸酯 (9)、柯伊利素 (10)、飞蓬苷 C (11)、铁线莲素 (12)、木犀草素-5-O-葡萄糖苷 (13)、木犀草素-7-O- β -D-半乳糖苷 (14)、木犀草素-7-O-芸香糖苷 (15)、马先蒿苷 G (16)。结论 化合物 3~5、7~10、14 为首次从该植物分离得到, 化合物 1、2、11、12 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 异叶青兰; 茺花素; 石吊兰素; 科罗索酸; 胡麻苷-6"-乙酸酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)02-0147-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.02.006

Chemical constituents from *Dracocephalum heterophyllum*

NIU Bao-jing¹, MA Zhu-kun¹, LIAO Zhi-xin¹, JI Lan-ju², SUN Hong-fa²

1. Department of Pharmaceutical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China

2. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China

Key words: *Dracocephalum heterophyllum* Benth.; genkwanin; navadensin; corosolic acid; pedaliin-6"-acetate

异叶青兰 *Dracocephalum heterophyllum* Benth., 为唇形科青兰属多年生草本植物, 藏药名为吉孜青保。该植物主要分布于山西 (神池)、内蒙古 (大青山)、宁夏 (贺兰山)、甘肃 (兰州以西及西南)、四川西北部和西部、青海、西藏及新疆 (天山)。异叶青兰地上部分有平肝、清热作用, 用于治疗高血压、淋巴结炎、肺热咳嗽、甲状腺肿大等症; 其气味香甜清润, 闻之令人神清气爽, 是维族、藏族用于治疗哮喘病和胃病的传统用药, 有明显的平喘镇咳作用, 更以花香浓郁者效果显著^[1-2]。迄今为止, 异叶青兰的化学成分仅限于对其挥发油、黄酮和无机盐的研究, 为进一步了解异叶青兰的活性物质基础, 本实验对其化学成分进行了深入研究, 从其全草中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为茺花素 (genkwanin, 1)、石吊兰素 (nevadensin, 2)、金合

欢素 (acacetin, 3)、科罗索酸 (corosolic acid, 4)、乌发醇 (uvaol, 5)、白桦脂醇 (betulin, 6)、 β -香树脂醇 (β -amyrin, 7)、2 α , 3 α -二羟基-12-烯-28-齐墩果酸 (2 α , 3 α -dihydroxyolean-12-en-28-oic acid, 8)、胡麻苷-6"-乙酸酯 (pedaliin-6"-acetate, 9)、柯伊利素 (chrysoeriol, 10)、飞蓬苷 C (erigeside C, 11)、铁线莲素 (clematin, 12)、木犀草素-5-O-葡萄糖苷 (luteolin-5-O-glucoside, 13)、木犀草素-7-O- β -D-半乳糖苷 (luteolin-7-O- β -D-galactopyranoside, 14)、木犀草素-7-O-芸香糖苷 (luteolin-7-rutinoside, 15)、马先蒿苷 G (pedicularioside G, 16)。其中化合物 3~5、7~10、14 为首次从该植物分离得到, 化合物 1、2、11、12 为首次从该属植物中分离得到。

1 材料与仪器

Bruker DRX 300 型和 Bruker DRX 500 型核磁

收稿日期: 2012-06-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30770233); 东南大学-海昌 (Hydron) 研发中心基金项目 (200806)

作者简介: 牛宝静 (1987—) 女, 山东新泰人, 东南大学化学化工学院硕士研究生。E-mail: niubaojingjiayou@yahoo.com.cn

*通信作者 廖志新 E-mail: zxliao@seu.edu.cn

共振波谱仪(德国 Bruker); LCQ—DECA 型 ESI-MS 质谱仪(美国 ThermoFinnigan); HP—1100 型 EI-MS 质谱仪(美国 Agilent); UV—260 型紫外光谱仪(日本岛津); PE 577 型红外光谱仪(美国 Pekin Elmer); XT—4 型显微熔点仪(上海荆和分析仪器有限公司); Buchi C660 中压色谱仪(瑞士 Buchi); LC—20AT、SPD—M20A、LC—Solution 高效液相色谱仪(日本岛津); MCI (75~150 μm) Mitsubishi Chemical; Sephadex LH-20 (20~100 μm) (Pharmacia 公司); Toyopearl 凝胶(TOSOH 公司); AB-8 大孔树脂(安徽三星树脂科技有限公司); 柱色谱硅胶(200~300、300~400 目)为青岛海洋化工厂的产品。

异叶青兰于2009年7月采自青海省黄南州同仁县。植物标本(20090717)由中国科学院西北高原生物研究所陈世龙研究员鉴定为 *Dracocephalum heterophyllum* Benth., 现保存于东南大学化学化工学院廖志新实验室。

2 提取与分离

异叶青兰全草 5.5 kg, 室温下用 95%乙醇浸泡 4 次, 每次 7 d, 提取液合并减压后得总浸膏 275 g; 所得浸膏分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚部分 60 g, 醋酸乙酯部分 70 g, 正丁醇部分 60 g, 水部分回收保留。

石油醚部分(60 g)经 200~300 目硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(30:1→0:100)梯度洗脱, TLC 检识合并相同部分, 得到 4 个部分: YA1~YA4。YA2~YA4 部分先经 MCI 柱色谱, 除去叶绿素后, YA4 部分析出白色沉淀, 经 TLC 检识与乌苏酸和齐墩果酸相同。除去沉淀后, 将上清液浓缩后经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(20:1→0:1)进行梯度洗脱, 馏份再分别经 Sephadex LH-20(乙醇-水 80:20)、Toyopearl 色谱处理(乙醇-水 80:20), 得到化合物 **1** (10 mg)、**2** (8 mg)、**3** (6.5 mg)。

醋酸乙酯部分(70 g)经 200~300 目硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(30:1→0:100)梯度洗脱, 得组分 YB1~YB4, 各组分分别用 MCI 柱色谱除去叶绿素, 再经 Sephadex LH-20, Toyopearl 用乙醇-水(80:20)体系洗脱纯化, 从 YB2 中得到化合物 **4** (10 mg)、**5** (9 mg) 和 **6** (13 mg), YB3 和 YB4 分别经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(15:1→1:5)梯度洗脱, 然后用 Sephadex LH-20, Toyopearl 经乙醇-水(80:20)体系洗脱, 从 YB3 部分得到化合物 **7** (7 mg) 和 **8** (6 mg), 从 YB4 中得到化合物

9 (20 mg)。

正丁醇部分(60 g)经 AB-8 型大孔树脂柱色谱, 以乙醇-水(0:1, 50:50, 80:20, 95:5, 1:0)梯度洗脱, 弃掉水层, 除去植物中大分子糖苷等化合物, 剩余部分经 TLC 检查后合并(36 g), 再经 200~300 目硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇(50:1→1:5)梯度洗脱, 经 TLC 检测合并相同成分, 得到 5 个部分 YC1~YC5。5 个部分分别经中压色谱进一步分离(醋酸乙酯-甲醇洗脱), 再经半制备色谱(甲醇-水洗脱)、Sephadex LH-20(乙醇-水洗脱)进一步分离纯化, 从 YC1 部分得到化合物 **10** (57 mg)、**11** (30 mg); 从 YC2 中得到化合物 **12** (45 mg)、**13** (22 mg); 从 YC3 部分得到化合物 **14** (7 mg); 从 YC4 中得到化合物 **15** (165 mg); 从 YC5 中得到化合物 **16** (75.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色针晶(甲醇), mp 285~287 $^{\circ}\text{C}$ 。ESI-MS m/z : 285 $[\text{M} + \text{H}]^{+}$; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 206, 333; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 269 (OH), 1 665 (C=O), 1 605, 1 592, 1 437。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.36 (1H, s, 4'-OH), 7.96 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.84 (1H, s, H-3), 6.77 (1H, s, H-8), 6.37 (1H, s, H-6), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.7 (C-4), 165.1 (C-7), 164.0 (C-2), 161.1 (C-9), 161.2 (C-4'), 157.1 (C-5), 128.4 (C-2', 6'), 120.9 (C-1'), 115.8 (C-3', 5'), 104.5 (C-10), 102.9 (C-3), 92.6 (C-8), 97.8 (C-6), 55.9 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为荜花素。

化合物 **2**: 黄色针晶(丙酮), mp 199~200 $^{\circ}\text{C}$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 285, 330; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 100 (OH), 659 (C=O), 1 594, 1 565, 1 500, 1 425。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.77 (1H, s, 5-OH), 10.41 (1H, s, 7-OH), 7.94 (2H, dd, $J = 8.6, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 6.96 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.87 (1H, s, H-3), 3.82 (3H, s, -OCH₃), 3.92 (3H, s, -OCH₃), 4.02 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.2 (C-4), 163.0 (C-2), 162.3 (C-4'), 151.1 (C-7), 148.3 (C-5), 145.4 (C-9), 131.6 (C-6), 128.1 (C-2', 6'), 128.0 (C-8), 122.9 (C-1'), 114.7 (C-3', 5'), 103.0 (C-3), 102.8 (C-10), 61.1 (8-OCH₃), 60.1 (6-OCH₃), 55.6 (4'-OCH₃)。上述数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为石吊兰素。

化合物 **3**: 黄色针晶 (95%乙醇), mp 261~262 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 269, 327。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 280 (OH), 1 650 (C=O), 1 589, 1 560。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.91 (1H, s, 5-OH), 9.49 (s, 1H, 7-OH), 7.91 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.73 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 3.86 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 182.2 (C-4), 165.3 (C-7), 164.2 (C-2), 161.5 (C-9), 161.4 (C-4'), 157.2 (C-5), 128.8 (C-2', 6'), 121.2 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 104.9 (C-10), 103.4 (C-3), 94.0 (C-8), 98.2 (C-6), 56.1 (4'-OCH₃)。上述数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为金合欢素。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇), mp 253~255 °C。ESI-MS *m/z*: 473 [M + H]⁺, 471 [M - H]⁻; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 400 (OH), 1 698 (C=O)。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.92 (3H, d, *J* = 6.40 Hz, 30-CH₃), 0.82 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, 29-CH₃), 1.24 (3H, s, 23-CH₃), 1.04 (3H, s, 27-CH₃), 0.92 (3H, s, 26-CH₃), 0.75 (3H, s, 24-CH₃), 0.71 (3H, s, 25-CH₃), 5.14 (1H, m, H-12), 4.25 (1H, dd, *J* = 8.5, 11.6 Hz, H-3 α), 4.36 (1H, d, *J* = 8.9 Hz, H-2 α); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 46.8 (C-1), 67.2 (C-2), 82.1 (C-3), 38.8 (C-4), 54.8 (C-5), 18.0 (C-6), 32.5 (C-7), 39.1 (C-8), 47.1 (C-9), 37.4 (C-10), 22.9 (C-11), 124.5 (C-12), 138.3 (C-13), 41.7 (C-14), 27.3 (C-15), 23.7 (C-16), 46.8 (C-17), 52.4 (C-18), 38.4 (C-19), 38.4 (C-20), 30.2 (C-21), 36.1 (C-22), 28.9 (C-23), 17.2 (C-24), 16.5 (C-25), 17.0 (C-26), 23.1 (C-27), 178.3 (C-28), 20.9 (C-29), 16.8 (C-30)。上述数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为科罗索酸。

化合物 **5**: 白色粉末 (氯仿), mp 223~225 °C。EI-MS *m/z*: 442 [M]⁺; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 420 (OH), 1 631 (C=C)。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.16 (1H, t, *J* = 3.1 Hz, H-12), 3.23 (1H, m, 28-OH), 3.21 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-28), 3.52 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-28'), 1.08 (3H, d, *J* = 7.60 Hz, 30-CH₃), 0.84 (3H, d, *J* = 6.60 Hz, 29-CH₃), 1.29 (3H, s, 25-CH₃), 1.23 (3H, s, 27-CH₃), 0.89 (3H, s, 23-CH₃), 0.78 (3H, s, 24-CH₃), 0.69 (3H, s, 26-CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 38.8 (C-1), 27.5 (C-2), 79.3 (C-3), 38.8 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 32.8 (C-7), 39.9 (C-8), 47.7 (C-9), 36.9 (C-10), 23.4 (C-11), 125.1 (C-12),

138.7 (C-13), 42.3 (C-14), 26.2 (C-15), 23.5 (C-16), 37.9 (C-17), 54.1 (C-18), 39.7 (C-19), 39.4 (C-20), 30.6 (C-21), 35.1 (C-22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 16.0 (C-25), 17.4 (C-26), 23.5 (C-27), 69.9 (C-28), 17.0 (C-29), 21.3 (C-30)。上述数据与文献报道基本一致^[7-8], 故鉴定化合物 **5** 为乌发醇。

化合物 **6**: 白色粉末 (氯仿), mp 285~287 °C。EI-MS *m/z*: 456 [M]⁺。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 354 (OH), 1 683 (C=O)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.65 (3H, s, 24-CH₃), 0.76 (3H, s, 25-CH₃), 0.79 (3H, s, 23-CH₃), 0.87 (3H, s, 26-CH₃), 1.64 (3H, s, 30-CH₃), 0.93 (3H, s, 27-CH₃), 4.56 (1H, brs, H-29a), 4.68 (1H, brs, H-29b); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 38.8 (C-1), 27.5 (C-2), 79.2 (C-3), 39.2 (C-4), 55.5 (C-5), 18.4 (C-6), 34.4 (C-7), 41.0 (C-8), 50.7 (C-9), 37.6 (C-10), 21.1 (C-11), 25.7 (C-12), 38.7 (C-13), 42.7 (C-14), 30.7 (C-15), 32.3 (C-16), 56.5 (C-17), 47.2 (C-18), 49.4 (C-19), 150.7 (C-20), 29.8 (C-21), 37.2 (C-22), 28.1 (C-23), 15.5 (C-24), 16.3 (C-25), 16.4 (C-26), 14.8 (C-27), 180.1 (C-28), 109.8 (C-29), 19.7 (C-30)。上述数据与文献报道基本一致^[9-10], 故鉴定化合物 **6** 为白桦脂酸。

化合物 **7**: 白色针晶 (乙醇), mp 197~198 °C。EI-MS *m/z*: 426 [M]⁺。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 401 (OH), 1 622 (C=C)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.79 (3H, s, 24-CH₃), 0.83 (3H, s, 28-CH₃), 0.86 (3H, s, 29-CH₃), 0.86 (3H, s, 30-CH₃), 0.94 (3H, s, 25-CH₃), 0.98 (3H, s, 26-CH₃), 1.02 (3H, s, 23-CH₃), 1.10 (3H, s, 27-CH₃), 3.43 (1H, dd, *J* = 12.2, 4.2 Hz, H-3), 5.26 (1H, brt, *J* = 3.9 Hz, H-12); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 38.6 (C-1), 27.3 (C-2), 79.1 (C-3), 39.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.5 (C-6), 32.6 (C-7), 39.6 (C-8), 47.7 (C-9), 36.9 (C-10), 23.6 (C-11), 121.8 (C-12), 145.3 (C-13), 41.8 (C-14), 26.1 (C-15), 26.9 (C-16), 32.4 (C-17), 47.1 (C-18), 46.7 (C-19), 31.1 (C-20), 34.8 (C-21), 37.3 (C-22), 28.2 (C-23), 15.4 (C-24), 15.7 (C-25), 16.9 (C-26), 25.9 (C-27), 28.5 (C-28), 33.4 (C-29), 23.7 (C-30)。上述数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为 β -香树脂醇。

化合物 **8**: 白色粉末 (乙醇), mp 295~297 °C。ESI-MS *m/z*: 471 [M - H]⁻, 495 [M + Na]⁺。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 445 (OH), 1 693 (C=O)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.78 (3H, s, 26-CH₃), 0.81 (3H,

s, 23-CH₃), 0.88 (3H, s, 24-CH₃), 0.92 (3H, s, 29-CH₃), 0.98 (3H, s, H-30), 1.09 (3H, s, H-25), 1.24 (3H, s, 27-CH₃), 3.20 (1H, overlapped, H-3), 4.09 (1H, m, H-2), 5.30 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 42.5 (C-1), 67.2 (C-2), 80.4 (C-3), 39.4 (C-4), 49.5 (C-5), 19.2 (C-6), 34.2 (C-7), 40.8 (C-8), 48.6 (C-9), 39.5 (C-10), 24.3 (C-11), 123.6 (C-12), 144.4 (C-13), 43.2 (C-14), 28.8 (C-15), 24.9 (C-16), 48.9 (C-17), 42.4 (C-18), 47.3 (C-19), 31.7 (C-20), 33.8 (C-21), 35.0 (C-22), 22.5 (C-23), 29.2 (C-24), 16.8 (C-25), 17.9 (C-26), 26.1 (C-27), 182.0 (C-28), 24.2 (C-29), 33.7 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为 2α, 3α-二羟基-12-烯-28-齐墩果酸。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇), mp 258~260 °C。EI-MS *m/z*: 520 [M]⁺。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 435 (OH), 1 730, 1 647 (C=O), 1 592, 1 495, 1 450。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.06 (1H, s, 5-OH), 9.92 (1H, s, 4'-OH), 9.38 (1H, s, 3'-OH), 7.46 (2H, m, H-2', 6'), 6.90 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-5'), 6.87 (1H, s, H-8), 6.73 (1H, s, H-3), 4.98 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1''), 3.91 (3H, s, -OCH₃), 3.2~4.2 (6H, m, sugar-H), 1.86 (3H, s, -OCOCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 164.2 (C-2), 102.7 (C-3), 182.0 (C-4), 151.8 (C-5), 127.9 (C-6), 158.7 (C-7), 91.4 (C-8), 152.7 (C-9), 104.8 (C-10), 121.4 (C-1'), 113.5 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.8 (C-4'), 115.9 (C-5'), 119.0 (C-6'), 56.4 (-OCH₃), 102.0 (C-1''), 73.8 (C-2''), 76.3 (C-3''), 70.0 (C-4''), 74.0 (C-5''), 63.2 (C-6''), 169.9 (C-1'''), 20.4 (C-2''')。上述数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为胡麻苷-6''-乙酸酯。

化合物 **10**: 黄色针晶 (甲醇), mp 330~332 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254, 354; EI-MS *m/z*: 300 [M]⁺。 ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃), 7.54 (1H, dd, *J* = 8.6, 2.1 Hz, H-6'), 7.42 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2'), 7.08 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-5'), 6.75 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 9.44 (1H, s, 4'-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 12.93 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 164.8 (C-2), 104.5 (C-3), 182.5 (C-4), 162.2 (C-5), 99.6 (C-6), 164.4 (C-7), 94.8 (C-8), 158.2 (C-9), 103.9 (C-10), 122.2 (C-1'), 111.1 (C-2'), 151.5 (C-3'), 148.8 (C-4'), 116.4 (C-5'), 121.1

(C-6'), 56.7 (3'-OCH₃)。上述数据与文献报道基本一致^[14-15], 故鉴定化合物 **10** 为柯伊利素。

化合物 **11**: 白色无定型粉末 (甲醇), mp 196~197 °C。ESI-MS *m/z*: 359 [M-H]⁻, 383 [M+Na]⁺; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 357, 3 515, 3 412 (OH), 1 613, 1 517, 1 466。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.37 (1H, s, 4-OH), 7.27 (2H, s, H-2, 6), 5.53 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, Glc-H-1), 3.83 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 164.4 (C-7), 147.5 (C-3, 5), 141.1 (C-4), 118.7 (C-1), 107.3 (C-2, 6), 94.8 (C-1'), 77.8 (C-3'), 76.3 (C-5'), 72.4 (C-2'), 69.5 (C-4'), 60.5 (C-6'), 56.1 (3, 5-OCH₃)。上述数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为飞蓬苷 C。

化合物 **12**: 淡黄色晶体 (甲醇), mp 263-265 °C。EI-MS *m/z*: 611 [M]⁺, 303, 302, 179, 153, 151, 147, 137, 124; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 441 (OH), 1 657 (C=O), 1 577, 1 535。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.01 (1H, s, 5-OH), 9.05 (1H, s, 4'-OH), 6.94 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.3 Hz, H-6'), 6.93 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5'), 6.90 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 6.14 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.13 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 5.50 (1H, dd, *J* = 2.9, 12.2 Hz, H-2), 4.96 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, Glc-H-1), 4.41 (1H, d, *J* = 6.1 Hz, Rha-H-1), 3.78 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.27 (1H, m, H-3), 2.78 (1H, dd, *J* = 3.1, 17.2 Hz, H-3), 1.08 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 196.9 (C-4), 165.1 (C-9), 163.0 (C-7), 162.4 (C-5), 147.9 (C-4'), 146.4 (C-3'), 130.9 (C-1'), 117.8 (C-2'), 114.1 (C-6'), 112.0 (C-5'), 103.3 (C-10), 100.5 (Rha-C-1), 99.4 (Glc-C-1), 96.3 (C-6), 95.5 (C-8), 78.3 (C-2), 76.2 (Glc-C-3), 75.5 (Glc-C-5), 72.9 (Glc-C-2), 72.0 (Rha-C-4), 70.7 (Rha-C-2), 70.2 (Rha-C-3), 69.5 (Glc-C-4), 68.2 (Rha-C-5), 66.0 (Glc-C-6), 55.6 (3'-OCH₃), 42.0 (C-3), 17.7 (Rha-C-6)。上述数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为铁线莲素。

化合物 **13**: 黄色无定型粉末 (甲醇)。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 10.92 (1H, s, 7-OH), 9.77 (1H, s, 4'-OH), 9.33 (1H, s, 3'-OH), 7.37 (1H, brs, H-5'), 7.36 (1H, brs, H-2'), 6.87 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-6'), 6.69 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-6), 6.80 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 6.54 (1H, s, H-3), 4.70 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, Glc-H-1); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 177.8 (C-4), 168.5 (C-2), 162.1 (C-7), 159.4 (C-5),

159.1 (C-9), 150.0 (C-4'), 146.3 (C-3'), 122.3 (C-1'), 119.3 (C-6'), 116.8 (C-5'), 113.9 (C-2'), 108.8 (C-10), 106.5 (C-3), 105.3 (C-6), 98.8 (C-8), 105.2 (Glc-C-1), 74.5 (Glc-C-2), 76.2 (Glc-C-3), 70.4 (Glc-C-4), 78.1 (Glc-C-5), 61.4 (Glc-C-6)。上述数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **13** 为木犀草素-5-*O*-葡萄糖苷。

化合物 **14**: 浅黄色粉末状固体 (乙醇), mp 179~181 °C, ESI-MS m/z : 447 $[M-H]^+$, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 253, 268, 345。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 9.95 (1H, s, 4'-OH), 9.36 (1H, s, 3'-OH), 7.44 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-6'), 7.41 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.74 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.07 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Gal-H-1); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.9 (C-4), 164.4 (C-2), 162.9 (C-7), 161.3 (C-5), 156.8 (C-9), 150.1 (C-4'), 145.7 (C-3'), 119.3 (C-6'), 121.3 (C-1'), 116.1 (C-5'), 113.5 (C-2'), 105.5 (C-10), 103.3 (C-3), 100.1 (C-1''), 99.5 (C-6), 94.8 (C-8), 77.3 (C-5''), 76.5 (C-3''), 73.1 (C-2''), 69.4 (C-4''), 60.5 (C-6'')。上述数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **14** 为木犀草素-7-*O*- β -D-半乳糖苷。

化合物 **15**: 黄色无定形粉末 (甲醇), mp 189~190 °C。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.98 (1H, s, -OH), 7.40 (2H, m, H-2', 6'), 6.91 (1H, m, H-5'), 6.73 (1H, s, H-3), 6.72 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-8), 6.45 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-6), 5.06 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, Glc-H-1), 4.55 (1H, m, Rha-H-1), 1.08 (3H, d, $J = 5.2$ Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.8 (C-4), 164.6 (C-2), 162.8 (C-7), 161.2 (C-5), 156.8 (C-9), 150.6 (C-4'), 145.9 (C-3'), 122.1 (C-1'), 119.1 (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.4 (C-2'), 105.3 (C-10), 103.0 (C-3), 100.5 (C-6), 94.7 (C-8), 66.0 (Glc-C-6), 69.5 (Glc-C-4), 73.0 (Glc-C-2), 75.5 (Glc-C-5), 76.2 (Glc-C-3), 99.9 (Glc-C-1), 17.7 (Rha-C-6), 68.2 (Rha-C-5), 70.2 (Rha-C-2), 70.7 (Rha-C-3), 72.0 (Rha-C-4), 99.5 (Rha-C-1)。上述数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **15** 为木犀草素-7-*O*-芸香糖苷。

化合物 **16**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 623 $[M-H]^-$; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 202, 216, 242, 287, 327; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 416 (OH), 1 700 (C=O), 1 630 (C=C), 1 600, 1 550, 1 445。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.45 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- β'), 6.40~

7.10 (6H, m, Ar-H), 6.18 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- α'), 2.70 (2H, m, H- β), 5.03 (1H, brs, Rha-H-1), 4.35 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Gal-H-1), 0.96 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.9 (C=O), 147.5 (C- β'), 146.7 (C-4), 144.6 (C-3'), 144.1 (C-3), 142.5 (C-4'), 131.3 (C-1'), 126.7 (C-1), 123.2 (C-6), 121.4 (C-6'), 116.7 (C- α'), 116.2 (C-2', 5'), 115.4 (C-2), 113.8 (C-5), 71.1 (C- α), 34.5 (C- β), 102.3 (Gal-C-1), 71.9 (Gal-C-2), 80.8 (Gal-C-3), 69.8 (Gal-C-4), 74.1 (Gal-C-5), 60.1 (Gal-C-6), 101.6 (Rha-C-1), 70.3 (Rha-C-2), 69.6 (Rha-C-3), 73.8 (Rha-C-4), 68.8 (Rha-C-5), 17.2 (Rha-C-6)。上述数据与文献报道基本一致^[18,21], 故鉴定化合物 **16** 为马先蒿苷 G。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第六十五卷) [M]. 北京: 科学出版社. 1977.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典 (上册) [M]. 上海: 科学技术出版社. 1986.
- [3] 李玲芝, 高品一, 李菲菲, 等. 芫花花蕾化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(9): 699-703.
- [4] Suksamrarn A, Poomsing P, Aroonrerk N, et al. Antimycobacterial and antioxidant flavones from *Limnophila geoffrayi* [J]. Arch Pharm Res, 2003, 26(10): 816-820.
- [5] 沈进, 梁健, 彭树林, 等. 星状凤毛菊的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(5): 391.
- [6] 陈龙胜, 吕杨, 许舒雯, 等. 山楂中三萜酸成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(12): 2909-2910.
- [7] EL-Seedi H, R. Antimicrobial triterpenes from *Poulsenia armata* Miq. Standl [J]. Nat Prod Res, 2005, 19(2): 197-202.
- [8] 王亚俊. 青兰属植物香青兰化学成分及活性研究 [D]. 济南: 山东大学, 2010.
- [9] 任冬梅, 娄红祥, 季梅. 岩青兰化学成分的研究 (II) [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(22): 1695-1697.
- [10] 刘毅, 海力茜, 赵玉英. 天山岩黄芪化学成分研究 [J]. 中国药事, 2008, 22(7): 568-569.
- [11] 孟正木, 何立文. 夏枯草化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 1995, 26(6): 329-331.
- [12] 刘青, 刘珍伶, 田瑄. 荫生鼠尾草植物中的三萜类化学成分研究 [J]. 西北植物学报, 2007, 27(6): 1141-1146.
- [13] 沈杰, 叶蕴华, 周亚伟. 藏药甘青青兰的生物活性成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2009, 44(3): 170-175.
- [14] Umbetova A K, Esirkegenova S Z, Chaudri I M, et al. Flavonoids of plants from the genus *Tamarix* [J]. Chem Nat Compd, 2004, 40(3): 297-298.

- [15] Jin H K, Young H C, Sung M P, *et al.* Antioxidants and inhibitor of matrix metalloproteinase-1 expression from leaves of *Zostera marina* L. [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(2): 177-183.
- [16] 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.
- [17] 李 丰, 朱 训, 陈 敏. 川楝子化学成分研究 [J]. *中药材*, 2010, 33(6): 910-912.
- [18] 高 雪. 三种菊科植物和一种唇形科植物化学成分及其生物活性研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2007.
- [19] 高玉敏, 王名洲, 王建平, 等. 金银花化学成分的研究 [J]. *中草药*, 1995, 26(11): 568.
- [20] 周道年. 复叶耳蕨和金星蕨化学成分及生物活性研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [21] 贾忠建, 刘自民, 王长增. 马先蒿属植物苯丙素苷成分研究 (I) [J]. *高等学校化学学报*, 1992, 13(4): 481-482.

《中草药》杂志最新佳绩

《中草药》杂志在2011年荣获**第二届中国出版政府奖**(国家新闻出版行业的最高奖)基础上,2012年又获丰收,《中草药》杂志喜获国家自然科学基金重点学术期刊专项资助,并荣获“2012中国最具国际影响力学术期刊”。

2012年版《中国科技期刊引证报告》(核心版)2012年12月7日发布:《中草药》杂志2011年核心总被引频次6480,名列我国科技期刊第14位,中医学与中药学类期刊**第1名**;核心影响因子**0.978**,基金论文比0.75,权威因子2270.20;综合评价总分84.9,位列中医学与中药学类期刊第1名。连续8年(2005—2012年)荣获“百种中国杰出学术期刊”。

中国知网(CNKI)《中国学术期刊影响因子年报》2012年12月26日发布:《中草药》杂志总被引频次16314,影响因子1.481,基金论文比0.80,WEB下载量41.32万次。

感谢广大读者、作者、审稿人、编委和各级领导对《中草药》杂志的关心和支持!