

厚朴叶中具血管活性作用部位的化学成分研究

杨竹雅^{1,2}, 卫莹芳^{2*}, 周志宏¹, 马晓霞¹

1. 云南中医学院中药学院, 云南 昆明 650500

2. 成都中医药大学药学院 中药材标准化教育部重点实验室, 四川 成都 611137

摘要: 目的 研究厚朴 *Magnolia officinalis* 干燥叶中具血管活性作用部位的化学成分。方法 采用现代色谱技术对厚朴叶中具有血管活性部位乙醇提取物的氯仿萃取部位和正丁醇萃取部位进行分离和纯化, 根据化合物谱学数据进行结构鉴定。结果 从厚朴叶中分离得到了 16 个化合物, 分别鉴定为厚朴酚 (1)、厚朴醛 B (2)、台湾擦木酚 (3)、丁香脂素 (4)、4, 4', 5-三羟基-1, 1'-双-2-丙烯基联苯 (5)、落叶松脂素 (6)、(7S, 8R) syringoylglycerol (7)、松柏苷 (8)、苄基-β-D-阿洛糖苷 (9)、阿福豆苷 (10)、异鼠李素-3-O-β-D-葡萄糖苷 (11)、南酸枣苷 (12)、5, 7-二羟基色原酮-7-O-β-D-葡萄糖苷 (13)、erigeside C (14)、tachioside (15)、尿嘧啶苷 (16)。结论 化合物 5~8 为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 9~16 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 厚朴; 血管活性; 苄基-β-D-阿洛糖苷; 南酸枣苷; 5, 7-二羟基色原酮-7-O-β-D-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2013)03-0260-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.03.004

Chemical constituents in fractions with vasoactive activity from leaves of *Magnolia officinalis*

YANG Zhu-ya^{1,2}, WEI Ying-fang², ZHOU Zhi-hong¹, MA Xiao-xia¹

1. College of Chinese Materia Medica, Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650500, China

2. Key Laboratory of Standardization of Chinese Medicines, Ministry of Education, College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the fractions with vasoactive activity from the dried leaves of *Magnolia officinalis*. **Methods** The compounds were isolated from the chloroform and *n*-butanol fractions by various chromatographic techniques and identified by spectroscopic methods. **Results** Sixteen compounds were obtained and identified as magnolol (1), magnaldehyde B (2), randaiol (3), syringaresinol (4), 4, 4', 5-trihydroxy-1, 1'-di-2-propenylbiphenyl (5), lariciresinol (6), (7S, 8R) syringoylglycerol (7), coniferin (8), benzylic-β-D-allopyranoside (9), afzelin (10), isorhamnetin-3-O-β-D-glucoside (11), choerospondin (12), 5, 7-dihydroxy chromone-7-O-β-D-glucoside (13), erigeside C (14), tachioside (15), and uridine (16). **Conclusion** Compounds 5—8 are isolated from this plant for the first time, and compounds 9—16 are isolated from this genus for the first time.

Key words: *Magnolia officinalis* Rehd et Wils.; vasoactive activity; benzylic-β-D-allopyranoside; choerospondin; 5, 7-dihydroxy chromone-7-O-β-D-glucoside

厚朴 *Magnolia Officinalis* Cortex 为常用中药, 具有行气燥湿、降逆除满的功效, 其来源为木兰科木兰属植物厚朴 *Magndia officinalis* Rehd. et Wils. 和凹叶厚朴 *M. officinalis* Rehd. et Wils. var. *biloba* Rehd. et Wils. 的干燥干皮、枝皮和根皮。文献报道其主要含有木脂素类、挥发油和生物碱等成分^[1]。厚朴为多年生落叶乔木, 生长周期长, 但厚朴叶资

源量大且每年可以再生。为实现厚朴资源的可持续利用与综合利用, 课题组前期对厚朴叶的药理活性进行了研究, 发现厚朴叶乙醇提取物的氯仿萃取部位对基础状态血管环具有收缩作用^[2], 而正丁醇萃取部位能舒张去甲肾上腺素预收缩家兔离体主动动脉环^[3], 但对作用物质基础尚不清楚。因此, 为了初步明确厚朴叶血管活性作用物质基础, 为厚朴叶药

收稿日期: 2012-10-16

基金项目: 科技部“十一五”国家科技支撑项目“厚朴种植恢复重建关键技术研究示范”(2009BAI84B03)

作者简介: 杨竹雅 (1982—), 女, 博士, 讲师, 从事中药资源与生药学研究。Tel: (0871)5918127 E-mail: yangzy@yahoo.cn

*通信作者 卫莹芳 Tel: (028)87747187 E-mail: wyfang6@163.com

用价值研究和厚朴资源的进一步开发提供依据,本研究对厚朴叶血管活性部位——氯仿萃取部位和正丁醇萃取部位进行了化学成分研究,分离得到16个化合物,分别鉴定为厚朴酚(magnolol, **1**)、厚朴醛B(magnaldehyde B, **2**)、台湾擦木酚(randaiol, **3**)、丁香脂素(syringaresinol, **4**)、4,4',5-三羟基-1,1'-双-2-丙烯基联苯(4,4',5-trihydroxy-1,1'-di-2-propenylbiphenyl, **5**)、落叶松脂素(lariciresinol, **6**)、(7*S*,8*R*) syringoylglycerol (**7**)、松柏萜(coniferin, **8**)、苄基- β -D-阿洛糖苷(benzylic- β -D-allopyranoside, **9**)、阿福豆苷(afzelin, **10**)、异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖苷(isorhamnetin-3-O- β -D-glucoside, **11**)、南酸枣苷(choerospondin, **12**)、5,7-二羟基色原酮-7-O- β -D-葡萄糖苷(5,7-dihydroxy chromone-7-O- β -D-glucoside, **13**)、erigeside C (**14**)、tachioside (**15**)、尿嘧啶苷(uridine, **16**)。其中化合物**5**~**8**均为首次从该植物中分离得到,化合物**9**~**16**为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV—400/DRX—500 Spectrometer 核磁共振仪(德国 Bruker 公司),TMS 为内标;Bruker Esquire 系列 HCT 离子阱质谱仪,配有 ESI 离子源(德国 Bruker 公司)。薄层硅胶 G 和色谱柱硅胶(青岛海洋化工厂),反相 ODS 填料(Merck 公司),Sephadex LH-20 (GE Healthcare 公司),MCI (日本三菱公司)。试剂均为化学纯。

实验用样品于2009年9月采自四川都江堰市虹口乡,经成都中医药大学卫莹芳教授鉴定为厚朴 *Magnolia officinalis* Rehd. et Wils. 的干燥叶。

2 提取与分离

干燥厚朴叶(10 kg),适当粉碎,用10倍量70%乙醇回流提取4次,每次2 h,合并提取液,减压回流得总浸膏(2.5 kg)。将浸膏用水混悬,依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取,减压回流得到不同萃取部位浸膏。

厚朴叶乙醇提取物氯仿萃取部位浸膏(513 g)经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮系统(10:1 $\rightarrow$ 0:1)梯度洗脱,合并后得到5个部分。第1部分经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮系统(10:1)洗脱,再经 Sephadex LH-20 (甲醇)纯化得化合物**1**(150 mg);第2部分经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮系统(6:1)洗脱得化合物**4**(150 mg);第3部分经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇系统(50:1)洗脱,再经 MCI 柱色谱(85%

甲醇)、Sephadex LH-20 (甲醇)和 ODS (60%甲醇)反复柱色谱得化合物**3**(25 mg)和**5**(13 mg);第4部分经硅胶柱色谱,氯仿-丙酮系统(30:1)洗脱,MCI 柱色谱(60%甲醇)和 Sephadex LH-20 (甲醇)反复纯化得化合物**2**(33 mg);第5部分经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(6:1)、氯仿-丙酮(30:1)洗脱得化合物**6**(60 mg),剩余馏份经 Sephadex LH-20 (甲醇)和 ODS (50%甲醇)得化合物**7**(8 mg)。

厚朴叶乙醇提取物正丁醇萃取部位浸膏(550 g)经硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇系统(15:1 $\rightarrow$ 0:1)梯度洗脱,合并后得到3个部分。第1部分经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(4:1)洗脱、ODS (40%甲醇)和 Sephadex LH-20 (甲醇)纯化得化合物**9**(400 mg);第2部分经硅胶柱色谱,氯仿-丙酮系统(20:1)洗脱、MCI (甲醇-水,1:0 $\rightarrow$ 0:1)和 ODS (30%甲醇)反复纯化得化合物**8**(25 mg)和**10**(3 g);第3部分经硅胶柱色谱,氯仿-丙酮系统(15:1)洗脱、MCI (甲醇-水系统,1:0 $\rightarrow$ 0:1)、ODS (30%甲醇)和 Sephadex LH-20 (甲醇)反复分离纯化得化合物**11**(30 mg)、**12**(38 mg)、**13**(15 mg)、**14**(21 mg)、**15**(10 mg)、**16**(18 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:白色针晶(氯仿)。ESI-MS m/z : 289 $[M+Na]^+$,提示相对分子质量为266。结合碳谱确定分子式为 $C_{18}H_{18}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.14 (2H, dd, $J = 8.3, 1.8$ Hz, H-6, 6'), 7.08 (2H, s, H-2, 2'), 6.96 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5, 5'), 5.96 (2H, ddt, $J = 17.0, 10.0, 6.6$ Hz, H-8, 8'), 5.10 (2H, brd, $J = 17.0$ Hz, H-9a, 9'a), 5.06 (2H, brd, $J = 10.0$ Hz, H-9b, 9'b), 3.36 (4H, brd, $J = 6.6$ Hz, H-7, 7'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 133.1 (C-1, 1'), 131.1 (C-2, 2'), 125.0 (C-3, 3'), 151.2 (C-4, 4'), 116.6 (C-5, 5'), 130.0 (C-6, 6'), 39.3 (C-7, 7'), 137.5 (C-8, 8'), 115.8 (C-9, 9')。以上数据与文献报道一致^[4],故鉴定化合物**1**为厚朴酚。

化合物**2**:白色细针晶(氯仿)。ESI-MS m/z : 279 $[M-H]^-$,提示相对分子质量为280。结合碳谱确定分子式为 $C_{18}H_{16}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.53 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-9), 7.60 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 7.48 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.45 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-4'), 7.24 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.61 (1H, dd, $J =$

15.7, 7.9 Hz, H-8), 6.01 (1H, ddt, $J = 17.0, 10.0, 7.0$ Hz, H-8'), 5.05 (1H, brd, $J = 10.0$ Hz, H-9'b), 4.98 (1H, brd, $J = 17.0$ Hz, H-9'a), 3.37 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-7'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 127.4 (C-1), 133.0 (C-2), 127.4 (C-3), 159.1 (C-4), 117.5 (C-5), 132.0 (C-6), 156.3 (C-7), 126.5 (C-8), 196.3 (C-9), 130.2 (C-1'), 129.2 (C-2'), 130.9 (C-3'), 129.7 (C-4'), 115.6 (C-5'), 155.6 (C-6'), 35.3 (C-7'), 138.4 (C-8'), 115.5 (C-9')。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为厚朴醛 B。

化合物 **3**: 白色针晶 (丙酮)。ESI-MS m/z : 241 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 提示相对分子质量为 242。结合碳谱确定分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.06 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-2'), 7.04 (1H, dd, $J = 8.4, 3.0$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.70 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-2), 6.68 (1H, dd, $J = 8.4, 3.0$ Hz, H-6), 5.98 (1H, ddt, $J = 20.0, 10.2, 6.6$ Hz, H-8), 5.07 (1H, m, H-9a), 5.02 (1H, brd, $J = 10.2$ Hz, H-9b), 3.34 (2H, brd, $J = 6.6$ Hz, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 133.4 (C-1), 132.7 (C-2), 127.8 (C-3), 153.3 (C-4), 116.5 (C-5), 130.0 (C-6), 40.6 (C-7), 139.6 (C-8), 115.8 (C-9), 152.1 (C-1'), 118.8 (C-2'), 128.8 (C-3'), 148.0 (C-4'), 117.6 (C-5'), 118.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为台湾擦木酚。

化合物 **4**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 441 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 859 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, 提示相对分子质量为 418。结合碳谱确定分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.59 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.74 (2H, brd, $J = 2.4$ Hz, H-7, 7'), 3.10 (2H, m, H-8, 8'), 4.28 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-9a, 9'a), 4.30 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-9b, 9'b), 3.90 (12H, s, 3, 5, 3', 5'- OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 132.1 (C-1, 1'), 102.7 (C-2, 2'), 147.2 (C-3, 5, 3', 5'), 138.0 (C-4, 4'), 102.4 (C-6, 6'), 86.1 (C-7, 7'), 54.3 (C-8, 8'), 71.8 (C-9, 9'), 56.4 (3, 5, 3', 5'- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为丁香脂素。

化合物 **5**: 褐色针晶 (丙酮)。ESI-MS m/z : 305 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 提示相对分子质量为 282。结合碳谱确定分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.87 (1H, s, H-6'), 6.84 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3'), 6.81 (1H, s, H-2), 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2'), 6.61 (1H, s, H-6), 5.86 (1H, m, H-8), 5.86 (1H,

m, H-8'), 4.99 (2H, m, H-9), 4.94 (2H, m, H-9'), 3.24 (2H, d, $J = 6.4$ Hz, H-7a, 7'a), 3.18 (2H, d, $J = 6.4$ Hz, H-7b, 7'b), 9.40 (1H, brs, 4-OH), 9.27 (1H, brs, 5-OH), 8.21 (1H, brs, 4'-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 130.5 (C-1), 121.1 (C-2), 126.2 (C-3), 141.6 (C-4), 144.1 (C-5), 114.2 (C-6), 38.6 (C-7), 137.0 (C-8), 115.4 (C-9), 129.5 (C-1'), 128.0 (C-2'), 115.9 (C-3'), 152.0 (C-4'), 127.7 (C-5'), 130.0 (C-6'), 33.8 (C-7'), 138.2 (C-8'), 115.4 (C-9')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为 4, 4', 5-三羟基-1, 1'-双-2-丙烯基联苯。

化合物 **6**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 383 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 743 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, 提示相对分子质量为 360。结合碳谱确定分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.90 (1H, s, H-2), 6.79 (1H, s, H-5), 6.76 (1H, s, H-6), 6.76 (1H, s, H-2'), 6.71 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.63 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 4.73 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-7), 3.98 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-9b), 3.95 (1H, m, H-9'a), 3.71 (1H, dd, $J = 5.9, 8.2$ Hz, H-9a), 3.62 (1H, dd, $J = 6.4, 10.9$ Hz, H-9'b), 2.91 (1H, dd, $J = 4.6, 13.4$ Hz, H-7'b), 2.72 (1H, m, H-8'), 2.46 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-7'a), 2.37 (1H, brt, $J = 7.0$ Hz, H-8), 3.82 (6H, s, $2\times-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 135.7 (C-1), 110.6 (C-2), 149.0 (C-3), 147.0 (C-4), 116.2 (C-5), 119.8 (C-6), 84.0 (C-7), 54.0 (C-8), 60.4 (C-9), 133.5 (C-1'), 113.4 (C-2'), 149.0 (C-3'), 145.7 (C-4'), 116.0 (C-5'), 122.2 (C-6'), 33.6 (C-7'), 43.8 (C-8'), 73.5 (C-9'), 56.3 ($2\times-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为落叶松脂素。

化合物 **7**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 243 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 提示相对分子质量为 244, 结合碳谱确定分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.62 (1H, s, H-2, 6), 4.08 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7), 3.65 (1H, m, H-8), 3.43 (1H, dd, $J = 11.3, 3.8$ Hz, H-9a), 3.30 (1H, m, H-9b), 3.84 (6H, s, 3, 5- OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 130.7 (C-1), 105.7 (C-2, 6), 149.3 (C-3, 5), 136.3 (C-4), 77.0 (C-7), 85.8 (C-8), 63.9 (C-9), 56.7 ($2\times-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[8-9], 故鉴定化合物 **7** 为 (7S, 8R) syringoylglycerol。

化合物 **8**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 341 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 提示相对分子质量为 342, 结合碳谱确定分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.10 (1H,

d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 7.07 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, $J = 8.3, 1.6$ Hz, H-6), 6.54 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.28 (1H, dt, $J = 15.8, 5.7$ Hz, H-8), 4.89 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1), 4.21 (2H, d, $J = 5.7$ Hz, H-9a, 9b), 3.87 (3H, s, -OCH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 133.7 (C-1), 111.4 (C-2), 150.9 (C-3), 147.7 (C-4), 117.9 (C-5), 120.8 (C-6), 131.4 (C-7), 128.9 (C-8), 62.6 (C-9), 56.8 (3-OMe); 糖: 102.8 (C-1'), 78.3 (C-5'), 77.9 (C-3'), 75.0 (C-2'), 71.4 (C-4'), 63.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[10-11], 故鉴定化合物 **8** 为松柏苷。

化合物 **9**: 白色细针状结晶(甲醇)。ESI-MS m/z : 293 [M+Na]⁺, 提示相对分子质量为 270, 结合碳谱确定分子式为 C₁₃H₁₈O₆。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.41 (3H, m, H-3, 5, 7), 7.33 (1H, m, H-6), 7.25 (1H, m, H-4), 4.92 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-1a), 4.64 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-1b); alloside: 4.73 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 4.06 (1H, dt, $J = 2.9, 2.9$ Hz, H-3'), 3.69 (1H, m, H-5'), 3.50 (1H, dd, $J = 2.9, 9.4$ Hz, H-4'), 3.38 (1H, dd, $J = 3.0, 7.9$ Hz, H-2'), 3.88 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-6'a), 3.67 (1H, brs, H-6'b)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 71.8 (C-1), 139.3 (C-2), 129.3 (C-3, 7), 129.2 (C-4, 6), 128.7 (C-5); alloside: 101.0 (C-1'), 72.4 (C-2'), 73.0 (C-3'), 67.4 (C-4'), 75.5 (C-5'), 63.2 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[12-13], 故鉴定化合物 **9** 为苜蓿基- β -D-阿洛糖苷。

化合物 **10**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 455 [M+Na]⁺, 887 [2M+Na]⁺, 提示相对分子质量为 432, 结合碳谱确定分子式为 C₂₁H₂₀O₁₀。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.74 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 12.6 (1H, s, 5-OH), 5.28 (1H, s, Rha-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为阿福豆苷。

化合物 **11**: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 501 [M+Na]⁺, 979 [2M+Na]⁺, 提示相对分子质量为 478, 结合碳谱确定分子式为 C₂₂H₂₂O₁₂。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.6 (1H, s, 5-OH), 7.96 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 7.50 (1H, dd, $J = 8.6, 1.4$ Hz, H-6'), 6.93 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.45 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.58 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, Glc-H-1), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃);

表 1 化合物 10~13 的 ¹³C-NMR 数据Table 1 ¹³C-NMR data of compounds 10—13

碳位	10	11	12	13
2	156.5	156.3	78.9	157.5
3	134.2	133.0	42.4	110.8
4	177.8	177.4	196.8	181.7
5	161.3	161.3	163.1	161.3
6	98.8	98.8	96.2	99.8
7	164.3	164.3	165.2	163.1
8	93.8	93.8	95.1	96.9
9	157.3	156.4	163.1	158.2
10	104.2	104.1	103.1	106.6
1'	120.6	121.1	129.0	
2'	130.7	113.5	127.3	
3'	115.4	149.4	114.5	
4'	160.0	146.9	157.3	
5'	115.4	115.3	114.5	
6'	130.7	122.1	127.3	
OCH ₃		55.7		
糖				
1	101.8	100.8	99.4	99.7
2	70.4	74.4	72.8	73.1
3	70.7	76.4	76.0	76.4
4	71.1	69.8	69.3	69.6
5	70.1	77.5	76.4	77.2
6	17.5	60.6	60.5	60.6

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **12**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 457 [M+Na]⁺, 891 [2M+Na]⁺, 提示相对分子质量为 434, 结合碳谱确定分子式为 C₂₁H₂₂O₁₀。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.32 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.20 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6), 5.37 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-2), 4.98 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, Glc-H-1), 3.17 (1H, dd, $J = 17.2, 13.0$ Hz, H-3a), 2.74 (1H, dd, $J = 17.2, 2.8$ Hz, H-3b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为南酸枣苷。

化合物 **13**: 白色针状结晶(甲醇)。ESI-MS m/z : 363 [M+Na]⁺, 703 [2M+Na]⁺, 提示相对分子质量为 340, 结合碳谱确定分子式为 C₁₅H₁₆O₉。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 12.70 (1H, s, 5-OH), 8.30 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, H-2), 6.71 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8),

6.47 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, H-3), 5.05 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, Glc-H-1); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) 数据见表1。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为 5, 7-二羟基色原酮-7- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **14**: 白色细针状结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 383 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 743 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, 提示相对分子质量为 360, 结合碳谱确定分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.40 (2H, s, H-2, 6), 5.70 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, Glc-H-1), 3.89 (6H, s, $2\times$ -OCH₃)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 120.6 (C-1), 108.6 (C-2, 6), 148.9 (C-3, 5), 142.5 (C-4), 166.7 (C-7), 56.8 ($2\times$ -OCH₃); Glc: 96.2 (C-1), 74.0 (C-2), 78.0 (C-3), 71.1 (C-4), 78.9 (C-5), 62.3 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为 erigeside C。

化合物 **15**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 325 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 627 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, 提示相对分子质量为 302, 结合碳谱确定分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.80 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-3), 6.69 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-6), 6.58 (1H, dd, $J = 8.6$, 2.5 Hz, H-5), 4.74 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1), 3.82 (3H, s, -OCH₃)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 142.9 (C-1), 149.2 (C-2), 103.7 (C-3), 152.8 (C-4), 110 (C-5), 116.0 (C-6), 56.4 (-OCH₃); Glc: 103.7 (C-1), 75.0 (C-2), 78.0 (C-3), 71.6 (C-4), 78.2 (C-5), 62.6 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为 tachioside。

化合物 **16**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 243 $[\text{M}-\text{Na}]^-$, 提示相对分子质量为 244, 结合碳谱确定分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.01 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 5.69 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 5.69 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-1')。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 152.5 (C-2), 166.2 (C-4), 102.6 (C-5), 142.7 (C-6); Rib: 90.7 (C-1'), 71.3 (C-2'), 75.7 (C-3'), 86.3 (C-4'), 62.3 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **16** 为尿嘧啶苷。

参考文献

- [1] 殷帅文, 何旭梅, 郎锋祥, 等. 厚朴化学成分和药理作用研究概况 [J]. 贵州农业科学, 2007, 35(6): 133-135.
- [2] 杨竹雅, 卫莹芳, 海青山, 等. 厚朴叶对家兔离体主动

脉环张力的影响及其机制初步研究 [J]. 时珍国医国药, 2012, 23(4): 956-958.

- [3] 杨竹雅, 卫莹芳, 周志宏, 等. 厚朴叶中具血管舒张作用的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(3): 298-302.
- [4] Yahara S, Nishiyori T, Kohda A, *et al.* Isolation and characterization of phenolic compounds from *Magnoliae Cortex* produced in China [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(8): 2024-2036.
- [5] 张 楨, 刘光明, 任艳丽, 等. 算盘子的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20: 447-449.
- [6] Kijjoa A, Pinto M M M, Tantisewie B, *et al.* A biphenyl type neolignan and a biphenyl ether from *Magnolia henryi* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(4): 1284-1286.
- [7] 张军锋, 焦 华, 王金兰, 等. 紫丁香树皮的化学成分研究 (II) [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19: 617-619.
- [8] 姚广民, 王玉波, 汪礼权, 等. 马醉木叶的酚性化学成分 [J]. 药学学报, 2008, 43(3): 284-290.
- [9] Ouyang M A, Kuo Y H. Water-soluble constituents from aerial roots of *Ficus microcarpa* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2006, 8(7): 625-630.
- [10] 田晓明, 陈世忠, 屠鹏飞, 等. 沙冬青地上部分的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(19): 2204-2206.
- [11] 邓世明, 戴好富, 周 俊. 长缘厚朴中的新配糖体 [J]. 云南植物研究, 2002, 24(3): 397-400.
- [12] Christensen J, Jaroszewski J W. Natural glycosides containing allopentose from the passion fruit plant and circular dichroism of benzaldehyde cyanohydrin glycosides [J]. *Org Lett*, 2001, 3(4): 2193-2195.
- [13] Seigler D S, Pauli G F, Nahrstedt A, *et al.* Cyanogenic allosides and glucosides from *Passiflora edulis* and *Carica papaya* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 60: 873-882.
- [14] 李建北, 张 琳, 田景奎, 等. 乌药叶化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 856-858.
- [15] 易 衍, 巫 鑫, 王 英, 等. 霸王花黄酮类成分研究 [J]. 中药材, 2011, 43(5): 712-716.
- [16] 王晓梅, 张 倩, 热娜·卡斯木, 等. 锁阳全草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(3): 458-460.
- [17] 王 钰, 王乃利, 姚新生, 等. 小花鬼针草中的苯丙苷类成分及抑制组胺释放活性 [J]. 中草药, 2007, 38(5): 647-649.
- [18] 苏东敏, 唐文照, 庾石山, 等. 薄叶山柑水溶性化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(9): 1021-1023.
- [19] 戚欢阳, 陈文豪, 师彦平, 等. 榧木化学成分及抑菌活性研究 [J]. 中草药, 2010, 41(12): 1948-1950.