

芫花化学成分研究

陈艳琰, 段金殿*, 唐于平, 郭 盛

南京中医药大学 江苏省方剂高新技术研究重点实验室, 江苏 南京 210046

摘要: 目的 对芫花 *Daphne genkwa* 的花蕾进行化学成分研究。方法 应用乙醇加热回流提取芫花, 采用硅胶柱色谱、大孔吸附树脂以及制备液相等技术分离并纯化化合物, 根据理化性质及波谱数据进行结构鉴定。结果 从芫花中共分离鉴定了23个化合物, 其中神经酰胺类1个: (2*S*, 3*S*, 4*R*, 8*E*)-2-[(2'*R*)-2'-羟基二十二烷酸酰胺]-十八烷-1, 3, 4-三醇 (1); 三萜类2个: 木栓酮 (2)、 δ -香树酯酮 (3); 甾体类2个: 5 α , 8 α -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 β -ol (4)、7 α -羟基谷甾醇 (5); 黄酮类12个: 洋芹素-7, 4'-二甲醚 (6)、金合欢素 (7)、芫花素 (8)、芹菜素 (9)、3'-羟基芫花素 (10)、槲皮 (11)、3, 7-二甲氧基-5, 4'-二羟基黄酮 (12)、7-甲氧基-木犀草素-5-*O*- β -D-葡萄糖苷 (13)、芫花素-4'-*O*- β -D-芸香糖苷 (14)、芫花素-5-*O*- β -D-葡萄糖苷 (15)、木犀草素-5-*O*- β -D-葡萄糖苷 (16)、芫花素-5-*O*- β -D-茜黄樱草糖苷 (17); 苯丙素类3个: 西瑞香素 (18)、丁香树脂醇 (19)、浙贝素 (20); 二芳基戊烷类2个: 瑞香醇酮 (21)、瑞香烯酮 (22); 叶绿素类1个: 17³-脱镁叶绿素乙酯 (23)。结论 化合物1~5、12~14、20~23为首次从芫花中分离得到, 并首次从该植物中分离得到神经酰胺类、三萜类、二芳基戊烷类和叶绿素类化合物。

关键词: 芫花; 芫花素-4'-*O*- β -D-芸香糖苷; 3, 7-二甲氧基-5, 4'-二羟基黄酮; 浙贝素; 瑞香烯酮

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)04-0397-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.04.005

Chemical constituents from flower buds of *Daphne genkwa*

CHEN Yan-yan, DUAN Jin-ao, TANG Yu-ping, GUO Sheng

Jiangsu Key Laboratory for High Technology Research of TCM Formulae, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China

Key words: *Daphne genkwa* Sied. et Zucc.; genkwanin-4'-*O*- β -D-rutinoside; 3, 7-dimethoxy-5, 4'-dihydroxyflavone; zhebeiresinol; daphnenone

芫花为瑞香科瑞香属植物芫花 *Daphne genkwa* Sied. et Zucc. 的干燥花蕾, 主要分布于长江流域诸省与黄河流域的部分地区。作为我国传统中药, 芫花具有泻水逐饮、解毒杀虫的功效; 用于水肿胀满, 胸腹积水、痰饮积聚、气逆喘咳、二便不利, 外治疥癣秃疮、冻疮^[1]。现代药理研究表明, 芫花具有镇咳祛痰、引产、抗肿瘤、抗炎、杀虫、调节免疫功能等作用^[2-3]。为更合理地开发利用芫花的药用价值, 进一步明确芫花的物质基础, 本实验对芫花进行了系统的化学成分研究, 从中分离得到23个化合物, 包括1个神经酰胺类化合物: (2*S*, 3*S*, 4*R*, 8*E*)-2-[(2'*R*)-2'-羟基二十二烷酸酰胺]-十八烷-1, 3, 4-三醇[(2*S*, 3*S*, 4*R*, 8*E*)-2-[(2'*R*)-2'-hydroxyldoco-

sanosylamino]-octadecane-1, 3, 4-triol, 1]; 2个三萜类化合物: 木栓酮 (friedelin, 2)、 δ -香树酯酮 (δ -amyrone, 3); 2个甾体类化合物: 5 α , 8 α -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 β -ol (4)、7 α -羟基谷甾醇 (7 α -hydroxysitosterol, 5); 12个黄酮类化合物: 洋芹素-7, 4'-二甲醚 (5-hydroxy-7, 4'-dimethoxyflavone, 6)、金合欢素 (acacetin, 7)、芫花素 (genkwanin, 8)、芹菜素 (apigenin, 9)、3'-羟基芫花素 (3'-hydroxy-genkwanin, 10)、槲皮 (tiliroside, 11)、3, 7-二甲氧基-5, 4'-二羟基黄酮 (3, 7-dimethoxy-5, 4'-dihydroxyflavone, 12)、7-甲氧基-木犀草素-5-*O*- β -D-葡萄糖苷 (luteolin-7-methylether-5-*O*- β -D-glucopyranoside, 13)、芫花素-4'-*O*- β -D-

收稿日期: 2012-09-28

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2011CB505300, 2011CB505303)

作者简介: 陈艳琰 (1988—), 女, 博士研究生, 研究方向为中药资源化学。E-mail: chenyan-yan--c@163.com

*通信作者 段金殿, 教授。Tel/Fax: (025)85811116 E-mail: dja@njutcm.edu.cn

网络出版时间: 2012-12-19 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20121219.1643.005.html>

芸香糖苷 (genkwanin-4'-*O*- β -*D*-rutinoside, **14**)、芫花素-5-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (genkwanin-5-*O*- β -*D*-glucoside, **15**)、木犀草素-5-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (luteolin-5-*O*- β -*D*-glucoside, **16**)、芫花素-5-*O*- β -*D*-茜黄樱草糖苷 (genkwanin-5-*O*- β -*D*-primeveroside, **17**)；3个苯丙素类化合物：西瑞香素 (daphnoretin, **18**)、丁香树脂醇 (syringaresinol, **19**)、浙贝素 (zhebeiresinol, **20**)；2个二芳基戊烷类化合物：瑞香醇酮 (daphneolon, **21**)、瑞香烯酮 (daphnenone, **22**) 和 1个叶绿素类化合物：17³-脱镁叶绿素乙酯 (17³-ethoxyphaeophorbide, **23**)。化合物 **1**~**5**、**12**~**14**、**20**~**23** 为首次从芫花中分离得到，并首次从该植物中分离得到神经酰胺类、三萜类、二芳基戊烷类和叶绿素类化合物。

1 仪器与材料

Bruker Avance AV 500/300 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司)；WRS-1B 型数字熔点测定仪 (上海精密仪器科学有限公司)；Waters SynaptTM Q-TOF 型质谱仪 (美国 Waters 公司)；Waters 2545-2767-UV2489 自动纯化系统 (美国 Waters 公司)；薄层色谱及柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂)；D-101 大孔吸附树脂 (天津海光化学制药厂)；其余试剂均为分析纯。

芫花产自安徽省六安市吴家店镇，经南京中医药大学段金廛教授鉴定为瑞香科瑞香属植物芫花 *Daphne genkwa* Sieb. et Zucc. 的干燥花蕾。药材标本 (YH-20110326) 存放于南京中医药大学标本馆。

2 提取与分离

取芫花的干燥花蕾 40 kg，用 95%乙醇和 50%乙醇分别加 10 倍量回流提取两次，每次 2 h，提取液合并后，减压浓缩，得浸膏 5.7 kg。混悬于水中，依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取。减压回收溶剂后得石油醚部位 (955 g)、二氯甲烷部位 (880 g)、醋酸乙酯部位 (810 g)、正丁醇部位 (1 100 g)。

石油醚部位 (860 g) 进行硅胶柱色谱，石油醚-醋酸乙酯 (1:0→1:1) 梯度洗脱，得化合物 **1** (10 mg)、**2** (10 mg)、**3** (60 mg)、**4** (8 mg)、**5** (10 mg)。二氯甲烷部位 (800 g) 进行硅胶柱色谱，石油醚-醋酸乙酯 (50:1→0:1) 梯度洗脱，分为 5 个部分 Fr.1~5。Fr.2~4 分别经硅胶柱色谱反复分离，以石油醚-醋酸乙酯、石油醚-丙酮梯度洗脱，然后通过制备液相和重结晶等分离纯化手段得到化合物 **6**

(20 mg)、**7** (10 mg)、**18** (100 mg)、**19** (30 mg)、**20** (10 mg)、**21** (10 mg)、**22** (10 mg) 和 **23** (10 mg)。醋酸乙酯部位 (50 g) 经硅胶柱色谱，二氯甲烷-甲醇梯度洗脱，得化合物 **8** (2 g)、**9** (100 mg)、**10** (230 mg)、**11** (20 mg)、**12** (30 mg)。正丁醇部位 (200 g) 经大孔吸附树脂柱分离，乙醇-水梯度洗脱，再经硅胶柱色谱分离，醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱，得化合物 **13** (20 mg)、**14** (10 mg)、**15** (50 mg)、**16** (10 mg) 和 **17** (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色无定形粉末 (甲醇)，分子式 C₄₀H₇₉NO₅，ESI-MS *m/z*: 652 [M-H]⁻。由 δ_H 1.23, δ_C 28.33~29.0 处一组 CH₂ 信号， δ_H 0.84 (6H, t, *J* = 6.9 Hz), δ_C 13.64 两个 CH₃ 信号，说明化合物有两条长链烷基。 δ_H 7.34 (1H, d, *J* = 9.0 Hz) 显示 NH 信号， δ_C 173.17 显示羰基信号， δ_C 51.14 显示与氨基相连的碳信号，综合考虑，可推断其为神经酰胺类化合物。将化合物 (10 mg) 用 10% HCl-MeOH 在 80 °C 反应 12 h，用石油醚萃取，ESI-MS *m/z*: 355 (N-C 间的 α 裂解)，可推断神经酰胺的鞘胺醇部分碳链长度为 18，酰胺链长度分别为 22 和 24。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.34 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, NH), 5.36 (2H, m, H-8, 9), 4.63 (1H, m, H-2), 4.32 (1H, m, H-2'), 3.87 (2H, m, H-1), 3.52 (1H, m, H-3), 3.45 (1H, m, H-4), 1.23 (*n*×-CH₂), 0.84 (6H, t, *J* = 6.9 Hz, H-18, 22')；¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 173.2 (C-1'), 130.1 (C-9), 129.5 (C-8), 74.3 (C-3), 70.9 (C-4), 70.8 (C-2'), 60.2 (C-1), 51.1 (C-2), 34.2 (C-3'), 32.0 (C-5), 31.8 (C-7), 31.0 (C-10), 29.1~21.8 (*n*×-CH₂), 13.6 (C-18, 22')。与文献报道对照^[4]，鉴定化合物 **1** 为 (2*S*, 3*S*, 4*R*, 8*E*)-2-[(2'*R*)-2'-羟基二十二烷酸酰胺]-十八烷-1, 3, 4-三醇。

化合物 **2**：白色结晶 (石油醚)，分子式 C₃₀H₅₀O。 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.73 (3H, s, H-24), 0.87 (3H, s, H-25), 0.89 (3H, s, H-23), 0.95 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-29), 1.05 (3H, s, H-30), 1.18 (3H, s, H-28)；¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 22.3 (C-1), 41.5 (C-2), 213.2 (C-3), 58.3 (C-4), 42.2 (C-5), 41.3 (C-6), 18.3 (C-7), 53.1 (C-8), 37.5 (C-9), 59.5 (C-10), 35.7 (C-11), 30.5 (C-12), 39.7 (C-13), 38.3 (C-14), 32.4 (C-15), 36.0 (C-16), 30.0 (C-17), 42.8 (C-18), 35.4 (C-19), 28.2 (C-20), 32.8 (C-21), 39.3 (C-22), 16.8 (C-23), 14.7 (C-24), 17.9

(C-25), 20.2 (C-26), 18.7 (C-27), 32.1 (C-28), 35.0 (C-29), 31.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为木栓酮。

化合物 **3**: 白色结晶(石油醚), 分子式 $C_{30}H_{48}O$ 。¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.72, 0.90, 1.04, 1.05, 1.10, 1.18 (各 3H, s), 0.96 (6H, s); ¹³C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 39.4 (C-1), 34.1 (C-2), 218.2 (C-3), 47.2 (C-4), 54.8 (C-5), 19.8 (C-6), 26.5 (C-7), 40.9 (C-8), 50.0 (C-9), 36.9 (C-10), 22.2 (C-11), 26.5 (C-12), 134.1 (C-13), 44.7 (C-14), 25.1 (C-15), 36.6 (C-16), 34.6 (C-17), 133.6 (C-18), 39.6 (C-19), 33.3 (C-20), 35.4 (C-21), 38.7 (C-22), 21.0 (C-23), 26.9 (C-24), 16.3 (C-25), 17.6 (C-26), 21.2 (C-27), 24.1 (C-28), 23.8 (C-29), 32.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 δ -香树酯酮。

化合物 **4**: 无色针晶(醋酸乙酯), 分子式 $C_{28}H_{44}O_3$ 。¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.50 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-7), 6.24 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 5.22 (1H, dd, $J = 7.5, 15.5$ Hz, H-22), 5.15 (1H, dd, $J = 8.0, 15.5$ Hz, H-23), 3.98 (1H, m, H-3), 0.88 (3H, s, H-18), 0.82 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.91 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-28), 0.83 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 0.82 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-26); ¹³C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 34.7 (C-1), 30.1 (C-2), 66.5 (C-3), 36.9 (C-4), 82.1 (C-5), 135.4 (C-6), 130.7 (C-7), 79.4 (C-8), 51.1 (C-9), 36.9 (C-10), 20.6 (C-11), 39.4 (C-12), 44.6 (C-13), 51.7 (C-14), 23.4 (C-15), 28.6 (C-16), 56.2 (C-17), 12.9 (C-18), 18.2 (C-19), 39.7 (C-20), 20.9 (C-21), 135.2 (C-22), 132.3 (C-23), 42.8 (C-24), 33.1 (C-25), 19.6 (C-26), 19.9 (C-27), 17.5 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 $5\alpha, 8\alpha$ -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 β -ol。

化合物 **5**: 白色片晶(甲醇), 分子式 $C_{28}H_{48}O_2$ 。¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.60 (1H, m, H-3 α), 5.62 (1H, dd, $J = 5.4$ Hz, 1.2 Hz, H-6), 3.87 (1H, m, H-7 β), 0.70 (3H, s, 18-CH₃), 1.01 (3H, s, 19-CH₃), 0.95 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, 21-CH₃), 0.85 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 26-CH₃), 0.83 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 27-CH₃), 0.87 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, 29-CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.0 (C-1), 31.4 (C-2), 71.3 (C-3), 42.0 (C-4), 146.2 (C-5), 123.9 (C-6), 65.3 (C-7), 37.5 (C-8), 42.3 (C-9), 37.4 (C-10), 20.7 (C-11), 39.2 (C-12), 42.1 (C-13), 49.4 (C-14), 25.9 (C-15), 28.3 (C-16), 55.7 (C-17),

11.6 (C-18), 18.2 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 24.3 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.7 (C-26), 19.0 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 7α -羟基谷甾醇。

化合物 **6**: 黄色针晶(醋酸乙酯), $AlCl_3$ 乙醇溶液显黄色, 分子式 $C_{17}H_{14}O_5$ 。¹H-NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.91 (1H, s, 5-OH), 8.06 (2H, dd, $J = 7.0, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 7.12 (2H, dd, $J = 7.0, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 6.92 (1H, s, H-3), 6.79 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.87 (3H, s, -OCH₃), 3.86 (3H, s, -OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为洋芹素-7, 4'-二甲醚。

化合物 **7**: 黄色针晶(醋酸乙酯), $AlCl_3$ 乙醇溶液显黄色, 分子式 $C_{16}H_{12}O_5$ 。¹H-NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.91 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, s, 7-OH), 8.03 (2H, dd, $J = 7.0, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 7.11 (2H, dd, $J = 7.0, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 6.86 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **7** 为金合欢素。

化合物 **8**: 黄色粉末(醋酸乙酯), $AlCl_3$ 乙醇溶液显黄色, 分子式 $C_{16}H_{12}O_5$ 。¹H-NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.38 (1H, s, 4'-OH), 7.96 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.85 (1H, s, H-3), 6.77 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.38 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为芫花素。

化合物 **9**: 黄色粉末(醋酸乙酯), $AlCl_3$ 乙醇溶液显黄色, 分子式 $C_{15}H_{10}O_5$ 。¹H-NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.51 (2H, 4', 7-OH), 7.92 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为芹菜素。

化合物 **10**: 黄色粉末(醋酸乙酯), $AlCl_3$ 乙醇溶液显黄色, 分子式 $C_{16}H_{12}O_6$ 。¹H-NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 9.92 (1H, s, 4'-OH), 9.34 (1H, s, 3'-OH), 7.44 (2H, m, H-2', 6'), 6.90 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.72 (1H, s, H-3), 6.71 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9],

故鉴定化合物 **10** 为 3'-羟基芫花素。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇), AlCl_3 乙醇溶液显黄色, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.15 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.99 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 12.57 (1H, s, 5-OH), 5.45 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.17~3.28 (4H, m, H-2'', 3'', 4'', 5''), 4.04 (1H, dd, $J = 12.0, 6.5$ Hz, H-6''a), 4.28 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6''b), 6.12 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'''), 7.34 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'''), 7.37 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5''', 9'''), 6.79 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6''', 8''')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **11** 为椴昔。

化合物 **12**: 黄色粉末 (醋酸乙酯), AlCl_3 乙醇溶液显黄色, 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 9.95 (1H, s, 4'-OH), 7.60 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.38 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-6), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **12** 为 3, 7-二甲氧基-5, 4'-二羟基黄酮。

化合物 **13**: 黄色粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 3.13~3.74 (6H, m, Glc-H-2~6), 3.90 (3H, s, -OCH₃), 4.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-H-1), 6.59 (1H, s, H-3), 6.89 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-5'), 6.91 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 7.00 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 7.40 (1H, s, H-2'), 7.42 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-6'), 9.30 (1H, s, 3'-OH), 9.83 (1H, s, 4'-OH)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **13** 为 7-甲氧基-木犀草素-5-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **14**: 黄色粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.89 (1H, brs, 5-OH), 8.05 (2H, dd, $J = 7.0, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 7.15 (2H, dd, $J = 7.0, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 6.94 (1H, s, H-3), 6.79 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.45 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 5.06 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.56 (1H, brs, H-1'''), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃), 3.15~3.68 (6H, m, H-2''~6''), 3.15~3.68 (3H, m, H-2'''~4'''), 3.86 (1H, m, H-5'''), 1.08 (3H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 182.0 (C-4), 163.9 (C-7), 162.9 (C-2), 162.4 (C-9), 161.1 (C-5), 156.9 (C-4'), 128.4 (C-2', 6'), 122.7 (C-1'), 114.7 (C-3', 5'), 105.5

(C-10), 103.8 (C-3), 100.5 (C-1''), 99.9 (C-1'''), 99.7 (C-6), 94.8 (C-8), 76.2 (C-5''), 75.7 (C-3''), 73.1 (C-4'''), 72.0 (C-2''), 70.7 (C-4'), 70.3 (C-3'''), 69.6 (C-2'''), 68.3 (C-5'''), 66.1 (C-6''), 55.6 (7-OCH₃), 17.8 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **14** 为芫花素-4'-*O*- β -D-芸香糖苷。

化合物 **15**: 淡黄色粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 10.26 (1H, s, 4'-OH), 7.93 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.05 (1H, s, H-8), 6.93 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.92 (1H, s, H-6), 6.71 (1H, s, H-3), 4.75 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1''), 3.89 (3H, s, 7-OCH₃), 3.15~3.77 (5H, m, sugar-H), 4.66~5.58 (5H, Glu-OH)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **15** 为芫花素-5-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **16**: 黄色粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 10.92 (1H, s, 7-OH), 9.78 (1H, s, 4'-OH), 9.34 (1H, s, 3'-OH), 6.80 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.70 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 6.54 (1H, s, H-3), 7.36 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 7.37 (1H, dd, $J = 8.0, 2.5$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 4.71 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **16** 为木犀草素-5-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **17**: 黄色结晶 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.70 (1H, s, H-3), 6.88 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 7.03 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.92 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 7.92 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃), 10.25 (1H, s, 4'-OH), 4.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-H-1''), 4.18 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Xyl-H-1'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 161.3 (C-2), 105.8 (C-3), 176.8 (C-4), 158.1 (C-5), 103.8 (C-6), 163.5 (C-7), 96.6 (C-8), 158.4 (C-9), 109.1 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.1 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 160.8 (C-4'), 56.1 (7-OCH₃), 103.0 (Glc-C-1''), 73.3 (Glc-C-2''), 75.9 (Glc-C-3''), 69.8 (Glc-C-4''), 75.6 (Glc-C-5''), 68.6 (Glc-C-6''), 104.1 (Xyl-C-1'''), 73.4 (Xyl-C-2'''), 75.9 (Xyl-C-3'''), 69.5 (Xyl-C-4'''), 65.6 (Xyl-C-5''')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **17** 为芫花素-5-*O*- β -D-茜黄樱草糖苷。

化合物 **18**: 淡黄色针晶 (醋酸乙酯), 薄层检视, 紫外光下呈蓝紫色荧光, 分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_7$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 3.82 (3H, s, -OCH₃), 6.38 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3'), 8.05 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4'), 7.71 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.12 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 7.18 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8'), 7.87 (1H, s, H-4), 7.22 (1H, s, H-5), 6.87 (1H, s, H-8), 10.27 (1H, s, -OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 159.9 (C-2), 135.7 (C-3), 130.8 (C-4), 109.4 (C-5), 145.6 (C-6), 150.3 (C-7), 102.7 (C-8), 147.4 (C-9), 110.1 (C-10), 159.6 (C-2'), 113.8 (C-3'), 144.0 (C-4'), 129.8 (C-5'), 113.4 (C-6'), 156.9 (C-7'), 104.0 (C-8'), 154.9 (C-9'), 114.3 (C-10'), 56.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **18** 为西瑞香素。

化合物 **19**: 淡黄色粉末 (醋酸乙酯), 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$, ESI-MS m/z : 419 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 441 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.59 (4H, s, H-2', 2'', 6', 6''), 5.48 (2H, s, 4', 4''-OH), 4.73 (2H, d, $J = 4.5$ Hz, H-2, 6), 4.28 (2H, dd, $J = 9.0, 6.5$ Hz, H-4 α , 8 α), 3.91 (2H, d, $J = 3.5$ Hz, H-4 β , 8 β), 3.90 (12H, s, 3', 5', 3'', 5''-OCH₃), 3.09 (2H, m, H-1, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 54.4 (C-1), 86.1 (C-2), 71.8 (C-4), 54.4 (C-5), 86.1 (C-6), 71.8 (C-8), 132.2 (C-1'), 102.8 (C-2'), 147.2 (C-3'), 134.3 (C-4'), 147.2 (C-5'), 102.8 (C-6'), 132.2 (C-1''), 102.8 (C-2''), 147.2 (C-3''), 134.3 (C-4''), 147.2 (C-5''), 102.8 (C-6''), 56.4 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **19** 为丁香树脂醇。

化合物 **20**: 无色颗粒状结晶 (无水乙醇), 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 6.59 (2H, s, H-2', 6'), 5.54 (1H, brs, 4'-OH), 4.60 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-6), 4.52 (1H, dd, $J = 9.6, 6.9$ Hz, H-8 β), 4.40 (1H, t, $J = 8.7$ Hz, H-4 β), 4.34 (1H, dd, $J = 9.6, 1.8$ Hz, H-8 α), 4.21 (1H, dd, $J = 9.3, 3.9$ Hz, H α -4), 3.92 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.46 (1H, m, H-1), 3.11 (1H, m, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 48.4 (C-1), 178.0 (C-2), 70.0 (C-4), 45.9 (C-5), 86.3 (C-6), 69.7 (C-8), 129.8 (C-1'), 102.8 (C-2'), 147.3 (C-3'), 134.9 (C-4'), 147.3 (C-5'), 102.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **20** 为浙贝素。

化合物 **21**: 白色粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.83 (2H, m, H-4), 2.69 (1H, m, H-5), 2.82 (1H, m, H-5), 3.02 (1H, dd, $J = 8.4, 17.4$ Hz, H-2), 3.13 (1H, dd, $J = 3.0, 17.4$ Hz,

H-2), 4.17 (1H, m, H-3), 6.83 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 7.14 (1H, m, H-4''), 7.23 (4H, m, H-2'', 3'', 5'', 6''), 7.87 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 31.8 (C-5), 38.0 (C-4), 44.2 (C-2), 67.9 (C-3), 115.6 (C-3', 5'), 125.9 (C-4''), 128.4 (C-3'', 5'', 2'', 6''), 129.2 (C-1'), 130.8 (C-2', 6'), 141.6 (C-1''), 161.5 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **21** 为瑞香醇酮。

化合物 **22**: 白色粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.63 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-4), 2.83 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-5), 6.88 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.91 (1H, m, H-3), 7.08 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, H-2), 7.20 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, H-4''), 7.29 (4H, m, H-2'', 3'', 5'', 6''), 7.85 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 34.4 (C-4), 34.5 (C-5), 115.4 (C-3', 5'), 126.2 (C-4''), 126.3 (C-2), 128.4 (C-2'', 3'', 5'', 6''), 130.3 (C-1'), 131.3 (C-2', 6'), 140.8 (C-1''), 147.9 (C-3), 160.7 (C-4'), 189.8 (C-1)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **22** 为瑞香烯酮。

化合物 **23**: 蓝黑色粉末 (丙酮), 分子式 $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.12 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-17⁵), 1.68 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-8²), 1.82 (3H, d, $J = 7.5$ Hz, H-18¹), 3.22 (3H, s, H-7¹), 3.40 (3H, s, H-2¹), 3.66 (H, q, $J = 5.6$ Hz, H-8¹), 3.69 (3H, s, H-12¹), 3.88 (3H, s, H-13⁴), 4.03 (2H, m, H-17⁴), 4.22 (1H, m, H-17), 4.46 (1H, m, H-18), 6.17 [1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-3² (Z)], 6.26 (1H, s, H-13²), 6.28 [1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-3² (E)], 7.99 (1H, dd, $J = 18.0, 11.5$ Hz, H-3¹), 8.59 (1H, s, H-20), 9.40 (1H, s, H-5), 9.54 (1H, s, H-10)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **23** 为 17³-脱镁叶绿素乙酯。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 李玲芝, 宋少江, 高品一. 芫花的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(9): 587-592.
- [3] 张保献, 原思通, 张静修, 等. 芫花的现代研究概况 [J]. 中国中医药信息杂志, 1995, 2(10): 21-24.
- [4] 郭启雷, 杨峻山, 刘建勋. 羊耳菊的化学成分研究 (II) [J]. 中药材, 2007, 30(1): 35-37.
- [5] 南海函, 张 偲, 吴 军, 等. 许树化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(4): 492-494.

- [6] Niu X F, Liu X, Pan L, *et al.* Oleanene triterpenes from *Sedum lineare* Thunb. [J]. *Fitoterapia*, 2011, 82: 960-963.
- [7] Greca M D, Mangoni L, Molinaro A, *et al.* 5 β , 8 β -Epidioxycergosta-6, 22-dieol from *Typha Latifolia* [J]. *Gazz Chim Ital*, 1990, 120(6): 391-392.
- [8] Liu Y F, Yang X W, Wu B. Chemical constituents of the flower buds of *Tussilago farfara* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2007, 16(4), 288-293.
- [9] 曾毅梅, 肖洁, 李锐, 等. 芫花醋炙品中黄酮类成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(5): 353-356.
- [10] 李钦, 沈月毛, 李萍. 思茅豆腐柴中的黄酮类化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(6): 417-419.
- [11] 扈晓佳, 金慧子, 苏娟, 等. 长白瑞香的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(6): 411-414.
- [12] Iwashina T, Matsumoto S, Ozawa K, *et al.* Flavone glycoside from *Asplenium normale* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29: 3543-3546.
- [13] 宋丽丽, 李绪文, 颜佩芳, 等. 芫花化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 536-538.
- [14] 史可丽, 王业清, 蒋茜, 等. 黑边假龙胆的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2010, 8(6): 425-428.
- [15] 周光雄, 王国平, 杨永春, 等. 黄瑞香茎皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(3): 327-329.
- [16] 张秀云, 李伯刚, 周敏, 等. 刺茶美登木的化学成分研究 [J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(2): 163-169.
- [17] 孙永慧, 凌勇, 任美荣, 等. 红果槲寄生的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(9): 1418-1420.
- [18] 陈湖海, 张卫东, 苏娟, 等. 藏东瑞香茎叶酚性成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1033-1035.
- [19] 王莉宁, 徐必学, 林华容, 等. 蓝布正化学成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(4): 798-799.