

斑唇马先蒿化学成分的研究

马柱坤, 牛宝静, 张蓓蓓, 廖志新*

东南大学化学化工学院, 江苏 南京 210009

摘要: 目的 研究斑唇马先蒿 *Pedicularis longiflora* var. *tubiformis* 的化学成分。方法 采用正相硅胶柱色谱、反相 RP₁₈ 硅胶柱色谱、凝胶柱色谱方法进行分离纯化, 利用理化性质及波谱数据分析鉴定化合物结构。结果 从斑唇马先蒿的乙醇提取部位中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为正二十六烷醇 (1)、正三十六烷醇 (2)、正三十九烷醇 (3)、β-谷甾醇 (4)、己二烯二酸 (5)、肉桂酸 (6)、对甲酰基肉桂酸 (7)、β-胡萝卜素 (8)、芹菜素 (9)、刺槐素 (10)、木犀草素 (11)、金圣草黄素 (12)、苜蓿素 (13)、东莨菪素 (14)、1-羟基咕吨酮 (15)、木犀草素-5-O-β-D-葡萄糖苷 (16)、荭草苷 (17)、槲皮素-4'-O-D-半乳糖 (18)、木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷 (19)、毛蕊花苷 (20)。结论 化合物 1~8、10、14~18 和 20 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 斑唇马先蒿; 己二烯二酸; 对甲酰基肉桂酸; 刺槐素; 毛蕊花苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)04-0403-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.04.006

Chemical constituents from *Pedicularis longiflora* var. *tubiformis*

MA Zhu-kun, NIU Bao-jing, ZHANG Bei-bei, LIAO Zhi-xin

School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210009, China

Key words: *Pedicularis longiflora* Rudolph var. *tubiformis* (Klotz.) Tsoong; muconic acid; *p*-formyl cinnamic acid; acacetin; verbascoside

斑唇马先蒿 *Pedicularis longiflora* Rudolph var. *tubiformis* (Klotz.) Tsoong 为玄参科马先蒿属植物, 主要分布于我国西藏、云南西北部、四川西部等地, 味微苦、涩, 性寒, 有清热解毒、强筋利水、固精功效, 用于风热症、肉食中毒、高烧神昏、谵语、水肿、遗精等症^[1]。目前对斑唇马先蒿的化学成分研究较少, 已有的资料表明马先蒿属植物含有生物碱、环烯醚萜苷、苯丙素苷、黄酮类化合物^[2]。本实验对斑唇马先蒿化学成分进行研究, 采用多种色谱方法, 分离纯化得到 20 个化合物, 通过 MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据分析分别鉴定为正二十六烷醇 (hexacosanol, 1)、正三十六烷醇 (hexatriacontanol, 2)、正三十九烷醇 (nonatriacontanol, 3)、β-谷甾醇 (β-sitosterol, 4)、己二烯二酸 (muconic acid, 5)、肉桂酸 (cinnamic acid, 6)、对甲酰基肉桂酸 (*p*-formyl cinnamic acid, 7)、β-胡萝卜素 (β-daucosterol, 8)、芹菜素 (apigenin, 9)、刺槐素 (acacetin, 10)、木犀草素 (luteolin, 11)、金圣草

黄素 (chrysoeriol, 12)、苜蓿素 (tricin, 13)、东莨菪素 (scopoletin, 14)、1-羟基咕吨酮 (1-hydroxyxanthone, 15)、木犀草素-5-O-β-D-葡萄糖苷 (luteolin-5-O-β-D-glucoside, 16)、荭草苷 (orientin, 17)、槲皮素-4'-O-D-半乳糖 (quercetin-4'-O-D-galactoside, 18)、木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷 (luteolin-7-O-β-D-glucoside, 19)、毛蕊花苷 (verbascoside, 20)。化合物 1~8、10、14~18 和 20 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

ZF—1 型三用紫外分析仪 (上海宝山顾村电光仪器厂); XT—4 型显微熔点仪 (上海荆和分析仪器有限公司); Avance AV—300 和 Avance AV—500 核磁共振波谱仪 (Bruker); EI-MS 质谱仪 (HP—59894A); ESI-MS 质谱仪 (Agilent SL 1946D); 200~300 目柱色谱用硅胶、TLC 硅胶、GF254 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech AB, Uppsala, 瑞士); AB-8 大孔树脂 (安徽三星树脂科

收稿日期: 2012-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30770233)

作者简介: 马柱坤, 男, 硕士研究生。Tel: 13816090225 E-mail: mazhukun198527@163.com

*通信作者 廖志新 Tel: (025)52090620 E-mail: zxliao@seu.edu.cn

技有限公司); MCI(Mitsubishi Chemical Corporation); 所用溶剂均为分析纯。

斑唇马先蒿于2009年7月采自青海互助北山国家森林公园, 经中国科学院西北高原生物研究所陈世龙研究员鉴定为斑唇马先蒿 *Pedicularis longiflora* Rudolph var. *tubiformis* (Klotz.) Tsoong。植物标本(20100305)存放于东南大学化学化工学院制药工程系廖志新实验室。

2 提取与分离

斑唇马先蒿 3 kg, 切碎后加 94%乙醇冷浸提取 3 次, 每次 7 d, 滤过, 合并提取液, 减压回收乙醇, 加水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚萃取物 100 g, 醋酸乙酯萃取物 80 g, 正丁醇萃取物 62 g。经正相硅胶柱色谱、反相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及重结晶等方法, 从正丁醇浸膏中分离得到化合物 **18** (40 mg), **19** (20 mg), **20** (21 mg), 从醋酸乙酯浸膏中分离得到化合物 **1** (12 mg)、**2** (25 mg)、**3** (55 mg)、**4** (30 mg)、**5** (18 mg)、**6** (20 mg)、**7** (5 mg)、**8** (15 mg)、**9** (25 mg)、**10** (20 mg)、**11** (32 mg)、**12** (17 mg)、**13** (24 mg)、**14** (6 mg)、**15** (16 mg)、**16** (24 mg)、**17** (29 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色鳞片状结晶, 分子式 $C_{26}H_{54}O$, mp 76~78 °C。ESI-MS m/z : 381 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.64 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-1), 1.54 (2H, m, H-2), 1.26~1.29 (46H, brs, H-3~25), 0.88 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, H-26); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 60.1 (C-1), 31.7 (C-2), 12.7 (C-26)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为正二十六烷醇。

化合物 **2**: 白色粉末, 分子式 $C_{36}H_{74}O$, mp 89~90 °C。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 420, 2 915, 2 849, 1 635, 1 460, 1 028, 728。EI-MS m/z : 522 $[M]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.67 (2H, m, H-1), 2.30 (2H, m, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.18~1.26 (64H, m, H-4~35), 0.88 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-36); ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 63.3 (C-1), 32.9 (C-2), 14.2 (C-36)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为正三十六烷醇。

化合物 **3**: 白色针晶, 分子式 $C_{39}H_{80}O$, mp 83~84 °C。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 310, 2 916, 2 849, 1 469, 716。EI-MS m/z : 564 $[M]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.66 (2H, m, H-1), 2.28 (2H, m, H-2), 1.61

(2H, m, H-3), 1.18~1.25 (70H, m, H-4~38), 0.88 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, H-39); ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 72.1 (C-1), 37.6 (C-2), 14.1 (C-39)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为正三十九烷醇。

化合物 **4**: 无色晶体, 分子式为 $C_{29}H_{50}O$, mp 137~138 °C, EI-MS m/z : 414 $[M]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.68 (3H, s, 18- CH_3), 1.01 (3H, s, 19- CH_3), 0.92 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, 21- CH_3), 0.83 (3H, d, $J = 3.7$ Hz, 26- CH_3), 0.80 (3H, s, 27- CH_3), 0.84 (3H, d, $J = 1.8$ Hz, 29- CH_3), 3.52 (1H, m, H-3), 5.35 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 32.3 (C-1), 31.7 (C-2), 70.1 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 36.4 (C-10), 21.4 (C-11), 28.3 (C-12), 45.8 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 39.8 (C-16), 56.4 (C-17), 11.9 (C-18), 19.0 (C-19), 36.2 (C-20), 18.8 (C-21), 26.1 (C-22), 34.0 (C-23), 42.3 (C-24), 23.1 (C-25), 12.0 (C-26), 29.2 (C-27), 19.8 (C-28), 19.43 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 β -谷甾醇。

化合物 **5**: 白色粉末, 分子式为 $C_6H_6O_4$, mp 180~181 °C。EI-MS m/z : 142 $[M]^+$ 。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 235, 276。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 200~2 500, 1 685, 1 600。 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.30 (2H, s, H-2, 5), 6.61 (2H, s, H-3, 4), 13.10 (2H, s, -COOH); ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 170.6 (C-1), 170.5 (C-6), 147.2 (C-2, 5), 117.5 (C-3), 117.4 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为己二烯二酸。

化合物 **6**: 白色粉末结晶, 分子式为 $C_9H_8O_2$, mp 131~133 °C。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 239, 277。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 200, 1 685, 1 600, 1 425, 1 288, 1 080, 935, 715。EI-MS m/z : 148 $[M]^+$, 103, 77, 51。 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 10.70 (1H, s, -COOH), 7.35 (5H, m, H-2~6), 6.40 (1H, d, $J = 18.0$ Hz, H-1'), 7.70 (1H, d, $J = 18.0$ Hz, H-2')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为肉桂酸。

化合物 **7**: 黄色粉末, 分子式为 $C_{10}H_8O_3$, mp 251~253 °C。EI-MS m/z : 176 $[M]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.10 (1H, s, -OH), 9.93 (1H, s, -CHO), 7.51 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-1), 6.79 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2), 7.50 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3), 6.29 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-4)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为对甲酰基肉桂酸。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 分子式为 $C_{35}H_{60}O_6$, mp 289~291 °C, ESI-MS m/z : 576 $[M]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.65 (3H, s, H-18), 0.81 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, H-29), 0.88 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.98 (3H, s, H-19), 1.01, 0.86 (各 3H, d, $J = 8.6$ Hz, H-26, 27), 3.96 (1H, m, H-3), 5.32 (1H, m, H-6), 4.36 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.0 (C-1), 30.2 (C-2), 79.7 (C-3), 40.5 (C-4), 141.2 (C-5), 122.5 (C-6), 32.6 (C-7), 32.7 (C-8), 51.1 (C-9), 36.8 (C-10), 21.7 (C-11), 39.3 (C-12), 43.0 (C-13), 56.9 (C-14), 26.9 (C-15), 28.8 (C-16), 57.6 (C-17), 12.2 (C-18), 19.4 (C-19), 37.4 (C-20), 19.2 (C-21), 34.7 (C-22), 23.8 (C-23), 46.7 (C-24), 30.0 (C-25), 19.7 (C-26), 20.1 (C-27), 24.9 (C-28), 12.4 (C-29), 101.9 (C-1'), 74.4 (C-2'), 78.6 (C-3'), 71.1 (C-4'), 78.6 (C-5'), 62.4 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 β -胡萝卜素。

化合物 **9**: 黄色针晶, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$, mp 275~276 °C, EI-MS m/z : 270 $[M]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.79 (1H, s, 7-OH), 10.31 (1H, s, 4'-OH), 7.92 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.47 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 164.7 (C-2), 103.3 (C-3), 182.2 (C-4), 162.6 (C-5), 99.4 (C-6), 164.4 (C-7), 94.5 (C-8), 157.8 (C-9), 104.1 (C-10), 121.4 (C-1'), 128.8 (C-2'), 116.5 (C-3'), 161.6 (C-4'), 116.5 (C-5'), 129.1 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为芹菜素。

化合物 **10**: 黄色粉末, 分子式为 $C_{16}H_{12}O_5$, mp 261~262 °C。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 269, 327。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 280, 1 650, 1 589, 1 500, 1 350。ESI-MS m/z : 283 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 8.05 (2H, dd, $J = 7.0, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 7.12 (2H, dd, $J = 7.0, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 6.87 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 3.86 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 181.7 (C-4), 164.2 (C-7), 163.3 (C-2), 162.3 (C-9), 161.4 (C-4'), 157.3 (C-5), 128.3 (C-2', 6'), 122.8 (C-1), 114.5 (C-3', 5'), 103.7 (C-10), 103.5 (C-3), 98.8 (C-8), 94.1 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为刺楸素。

化合物 **11**: 黄色粉末, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$, mp

320~322 °C。ESI-MS m/z : 285.2 $[M-H]^-$ 。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 250, 344。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 400, 1 650, 1 600, 1 560, 1 500。 1H -NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.79 (1H, s, 7-OH), 9.87 (1H, s, 4'-OH), 9.36 (1H, s, 3'-OH), 7.40 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, H-6'), 7.39 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (75 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 164.6 (C-2), 103.6 (C-3), 182.1 (C-4), 157.9 (C-5), 99.5 (C-6), 164.7 (C-7), 94.5 (C-8), 161.9 (C-9), 104.3 (C-10), 119.7 (C-1'), 113.8 (C-2'), 146.4 (C-3'), 150.3 (C-4'), 116.7 (C-5'), 121.9 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为木犀草素。

化合物 **12**: 黄色片晶, 分子式为 $C_{16}H_{12}O_6$, mp 336~337 °C。EI-MS m/z : 300 $[M]^+$ 。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 265, 324。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 399, 1 631。 1H -NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 7.51 (1H, dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-6'), 7.49 (1H, d, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-2'), 6.93 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.63 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 3.96 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 163.6 (C-2), 103.6 (C-3), 181.6 (C-4), 161.9 (C-5), 99.5 (C-6), 164.5 (C-7), 94.0 (C-8), 157.9 (C-9), 104.2 (C-10), 121.7 (C-1'), 110.2 (C-2'), 150.4 (C-3'), 147.3 (C-4'), 115.7 (C-5'), 120.9 (C-6'), 55.8 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为金圣草黄素。

化合物 **13**: 淡黄色针晶, 分子式为 $C_{17}H_{14}O_7$, mp 285~286 °C。EI-MS m/z : 330 $[M]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.77 (1H, s, 7-OH), 9.29 (1H, s, 4'-OH), 7.33 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.93 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6'), 6.97 (1H, s, H-3), 6.55 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 3.88 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 163.6 (C-2), 103.6 (C-3), 181.8 (C-4), 161.4 (C-5), 98.8 (C-6), 163.7 (C-7), 94.0 (C-8), 157.9 (C-9), 104.2 (C-10), 122.9 (C-1'), 104.4 (C-2', 6'), 164.2 (C-4'), 148.2 (C-3', 5'), 56.3 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为苜蓿素。

化合物 **14**: 黄色针晶, 分子式为 $C_{10}H_8O_4$, mp 182~184 °C。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 343, 1 715, 1 611, 1 570, 1 514。ESI-MS m/z : 192 $[M]^+$ 。 1H -NMR (300

MHz, DMSO- d_6) δ : 3.82 (3H, s, -OCH₃), 6.21 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 6.78 (1H, s, H-8), 7.21 (1H, s, H-5), 7.90 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 10.25 (1H, s, 6-OH); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 161.3 (C-2), 113.4 (C-3), 143.2 (C-4), 103.1 (C-5), 149.6 (C-6), 150.2 (C-7), 107.5 (C-8), 143.9 (C-9), 111.5 (C-10), 56.4 (OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为东莨菪素。

化合物 **15**: 淡黄色针晶, 分子式为 C₁₃H₈O₃, mp 409~410 °C。IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 350, 1 660, 1 633, 1 610, 1 588, 1 485。EI-MS m/z : 212 [M]⁺。¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.93 (1H, s, 1-OH), 6.12 (1H, dd, $J = 8.3, 0.6$ Hz, H-2), 6.92 (1H, dd, $J = 8.3, 8.2$ Hz, H-3), 6.40 (1H, dd, $J = 8.2, 0.6$ Hz, H-4), 6.90 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 7.89 (1H, ddd, $J = 8.1, 7.6, 1.7$ Hz, H-6), 6.71 (1H, dd, $J = 8.2, 7.6$ Hz, H-7), 7.90 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-8); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 161.0 (C-1), 110.1 (C-2), 137.3 (C-3), 107.3 (C-4), 118.8 (C-5), 136.5 (C-6), 124.3 (C-7), 125.5 (C-8), 155.7 (C-4a), 155.8 (C-4b), 118.9 (C-8a), 108.7 (C-8b), 183.8 (C=O)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为 1-羟基咕吨酮。

化合物 **16**: 黄色粉末, 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁, mp 249~251 °C。EI-MS m/z : 448 [M]⁺。IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 348, 1 665, 1 610, 1 500, 1 453, 1 180, 843。¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.93 (1H, s, 7-OH), 9.81 (1H, s, 4'-OH), 9.37 (1H, s, 3'-OH), 6.80 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.70 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.63 (1H, s, 3-H), 7.36 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.38 (1H, dd, $J = 2.1, 8.4$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 4.72 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Gal-H-1''); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 162.5 (C-2), 105.6 (C-3), 176.8 (C-4), 158.6 (C-5), 104.3 (C-6), 161.3 (C-7), 98.1 (C-8), 158.3 (C-9), 108.8 (C-10), 121.5 (C-1'), 113.1 (C-2'), 145.6 (C-3'), 149.2 (C-4'), 115.9 (C-5'), 118.5 (C-6'), 104.5 (C-1''), 73.6 (C-2''), 77.5 (C-3''), 69.7 (C-4''), 75.6 (C-5''), 60.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为木犀草素-5-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **17**: 黄色粉末, 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁, mp 257~258 °C, ESI-MS m/z : 447 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.16 (1H, s, 5-OH), 10.79 (1H, brs, 7-OH), 10.02 (1H, brs, 4'-OH), 9.05

(1H, brs, 3'-OH), 7.53 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 7.48 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.63 (1H, s, H-3), 6.24 (1H, s, H-6), 4.68 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-1''), 3.85~3.35 (6H, m, Glc-H); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.1 (C-2), 102.3 (C-3), 182.1 (C-4), 160.3 (C-5), 98.3 (C-6), 162.3 (C-7), 104.7 (C-8), 156.1 (C-9), 104.1 (C-10), 122.2 (C-1'), 114.0 (C-2'), 145.5 (C-3'), 149.5 (C-4'), 115.6 (C-5'), 119.6 (C-6'), 73.4 (C-1''), 70.6 (C-2''), 78.9 (C-3''), 70.7 (C-4''), 82.1 (C-5''), 61.5 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **17** 为荜草苷。

化合物 **18**: 黄色粉末, 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₂, mp 228~230 °C, ESI-MS m/z : 463 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.63 (1H, dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, H-6'), 7.48 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 5.34 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Gal-H-1''), 3.62 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, Gal-H-2''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.2 (C-2), 133.4 (C-3), 177.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.6 (C-6), 164.1 (C-7), 93.4 (C-8), 156.2 (C-9), 103.9 (C-10), 121.1 (C-1'), 115.1 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.3 (C-4'), 115.9 (C-5'), 122.0 (C-6'), 101.8 (C-1''), 71.2 (C-2''), 73.2 (C-3''), 67.9 (C-4''), 75.8 (C-5''), 60.1 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **18** 为槲皮素-4'-*O*-D-半乳糖。

化合物 **19**: 黄色粉末, 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁, mp 252~253 °C。ESI-MS m/z : 447 [M-H]⁻。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 348。IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 483, 3 447, 1 656, 1 607, 1 566, 1 498, 1 273, 1 177, 1 086, 1 030, 839。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.94 (1H, s, 5-OH), 7.41 (2H, m, H-2', 6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.71 (1H, s, H-3), 6.42 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.12 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.00~5.00 (6H, m, Glc-H); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.8 (C-2), 103.4 (C-3), 182.2 (C-4), 161.2 (C-5), 99.8 (C-6), 163.5 (C-7), 94.8 (C-8), 157.3 (C-9), 105.6 (C-10), 121.5 (C-1'), 113.8 (C-2'), 145.8 (C-3'), 150.1 (C-4'), 116.2 (C-5'), 119.5 (C-6'), 100.2 (C-1''), 73.3 (C-2''), 77.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 76.7 (C-5''), 60.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **19** 为木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **20**: 淡黄色粉末, 分子式为 $C_{29}H_{36}O_{15}$, mp 132~133 °C。EI-MS m/z : 624 $[M]^+$ 。IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 420, 1 696, 1 634, 1 601, 1 518。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.63 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.75 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.48 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6), 2.7 (2H, m, H-7), 3.38 (2H, m, H-8), 4.34 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 5.02 (1H, brs, H-1''), 1.08 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6''), 6.19 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-2'''), 7.45 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-3'''), 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'''), 6.60 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'''), 6.96 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'''); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 129.3 (C-1), 115.9 (C-2), 143.6 (C-3), 145.0 (C-4), 116.4 (C-5), 119.7 (C-6), 35.1 (C-7), 70.3 (C-8), 102.4 (C-1'), 74.6 (C-2'), 79.2 (C-3'), 70.5 (C-4'), 73.5 (C-5'), 60.8 (C-6'), 101.3 (C-1''), 70.6 (C-2''), 69.2 (C-3''), 71.7 (C-4''), 68.8 (C-5''), 18.2 (C-6''), 165.8 (C-1'''), 114.7 (C-2'''), 145.7 (C-3'''), 125.6 (C-1'''), 113.7 (C-2'''), 148.5 (C-3'''), 145.6 (C-4'''), 115.5 (C-5'''), 121.6 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **20** 为毛蕊花昔。

参考文献

- [1] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991.
- [2] 褚洪标, 谭宁华, 彭才圣. 马先蒿属植物研究概述 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(19): 1-5.
- [3] Lu Y Q, Zhang C F, Zhang M. Chemical constituents of *Ixeris sonchifolia* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2007, 16(3): 214-217.
- [4] 高毓涛, 杨秀伟, 艾铁民. 狗肝菜的化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(1): 14-17.
- [5] 王文祥. 丹参、山楂调脂作用有效部位提取、分离及其分子机理研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2002.
- [6] 李丽梅, 李维林, 郭巧生, 等. 白背三七化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(1): 118-119.
- [7] Batanero B, Barba F. Facile conversion of *O*-quinones into 1, 3-dioxoles [J]. *Org Lett*, 2005, 7: 2567-2569.
- [8] 裴静, 沈建红, 秦向东, 等. 肉桂酸的合成及其谱学研究 [J]. 光谱实验室, 2001, 18(6): 715-718.
- [9] 杨涛, 刘红娟, 程雪梅. 刺山柑茎和叶的化学成分研究 [J]. 西北药学杂志, 2011, 26(1): 1-3.
- [10] 林丽萍, 曲玮, 梁敬钰. 秃毛冬青茎的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2011, 9(3): 176-179.
- [11] 张蓓蓓, 戴源, 廖志新, 等. 矮丛凤毛菊的化学成分研究 [J]. 中国天然药物, 2011, 9(1): 1-4.
- [12] 杨念云, 段金焱, 李萍, 等. 连钱草的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(2): 98-100.
- [13] 梁会, 曹佩雪, 邱净英. 艾纳香化学成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2011, 22(2): 308-309.
- [14] Amani, Awaad S, Maitland D J, et al. Hepatoprotective activity of *Schouwia thebica* Webb [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2006, 16: 4624-4628.
- [15] 李胜华, 向秋林. 鹿藿的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(7): 1276-1278.
- [16] 徐立, 稽长久, 谭宁华. 桑树活性物质东茛菪素及东茛菪苷的分离鉴定 [J]. 蚕业科学, 2008, 34(4): 593-596.
- [17] Eduarda G R F, Artur M S S, Jose A S C, et al. 1H and ^{13}C NMR spectroscopy of mono-, di-, tri- and tetrasubstituted xanthenes [J]. *Magn Reson Chem*, 1998, 36(4): 305-309.
- [18] Jung H A, Kim Y S, Choi J S. Quantitative HPLC analysis of two key flavonoids and inhibitory activities against aldose reductase from different parts of the Korean thistle, *Cirsium maackii* [J]. *Food Chem Oxicol* [J]. 2009, 47(11): 2790-2797.
- [19] Kato T, Morita Y. C-Glycosylflavones with acetyl substitution from *Rumex acetosa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(8): 2277-2280.
- [20] Kandil F E, Grace M H. Polyphenols from *Cornulaca monacantha* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 58(4): 611-613.
- [21] 肖正华, 蔡玉鑫, 阿依别克·马力克. 大叶白蜡树种子化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(2): 191-192.
- [22] 辛菲, 金艺淑, 沙沂. 马鞭草化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2008, 10(10): 21-23.