

柞树叶化学成分研究

张树军, 宋鑫, 姚佳, 张中伟, 王金兰, 赵明

齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

摘要: 目的 研究柞树 *Querus mongolica* 叶的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱和高效液相色谱等进行分离纯化, 依据理化性质及波谱数据分析进行结构鉴定。结果 柞树叶石油醚和醋酸乙酯提取部位分离得到 22 个化合物, 分别鉴定为羽扇豆烷-3-酮 (1)、木栓酮 (2)、 β -谷甾醇 (3)、28-羟基木栓酮 (4)、山柰酚 (5)、黑麦草素 (6)、山柰酚-7-*O*-(4'', 6''-二反式肉桂酰基-2'', 3''-二乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (7)、山柰酚-3-*O*-(2'', 6''-二反式-肉桂酰基-3'', 4''-二乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (8)、山柰酚-3-*O*-(6''-*O*-没食子酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (9)、芹菜素-7-*O*-D-芹糖 (1 $\rightarrow$ 2) 葡萄糖苷 (10)、槲皮素-3'-*O*- β -D-葡萄糖苷 (11)、芹菜素-4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (12)、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (13)、槲皮素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (14)、山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (15)、(7*S*, 8*R*)-9, 3', 9'-三羟基-3-甲氧基-7, 8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-4-*O*- α -L-鼠李糖苷 (16)、(7*S*, 8*R*)-4, 9'-二羟基-3, 3'-二甲氧基-7, 8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-9-*O*- α -L-鼠李糖苷 (17)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (18)、 β -谷甾醇葡萄糖苷 (19)、木犀草素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (20)、3'-甲氧基-槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (21)、芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (22)。结论 化合物 1、4、6、7、9~14、16、17、20~22 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 柞树; 羽扇豆烷-3-酮; 28-羟基木栓酮; 黑麦草素; 槲皮素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)06-0665-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.06.006

Chemical constituents in leaves of *Querus mongolica*

ZHANG Shu-jun, SONG Xin, YAO Jia, ZHANG Zhong-wei, WANG Jin-lan, ZHAO Ming

Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

Key words: *Querus mongolica* Fisch.; lupane-3-ketone; 28-hydroxyfriedelin; epiloliolide; quercetin-7-*O*- β -D-glucopyranoside

柞树 *Querus mongolica* Fisch. 为壳斗科栎属植物的统称, 别名蒙古栎、辽东栎、巴东栎、麻栎、白栎、槲树等, 具有耐寒、耐旱能力强, 适应能力强等特点, 资源十分丰富。柞树的生物活性主要有抗炎、保肝、抗氧化、抗肿瘤等作用^[1-2]。为了进一步研究柞树化学成分, 开发柞树植物资源, 本实验对柞树叶乙醇浸出液的石油醚萃取物和醋酸乙酯萃取物化学成分进行研究, 从中分离得到 22 个化合物, 通过波谱性质并结合文献分别鉴定为羽扇豆烷-3-酮 (lupane-3-ketone, 1)、木栓酮 (friedelin, 2)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 3)、28-羟基木栓酮 (28-hydroxyfriedelin, 4)、山柰酚 (kaempferol, 5)、黑麦草素 (epiloliolide, 6)、山柰酚-7-*O*-(4'', 6''-二反式肉桂酰基-2'', 3''-二乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 [kaempferol-7-*O*-(4'', 6''-di-*p*-hydroxycinnamoyl-2'', 3''-

diacetyl)- β -D-glucopyranoside, 7]、山柰酚-3-*O*-(2'', 6''-二反式-肉桂酰基-3'', 4''-二乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*-(2'', 6''-di-*p*-hydroxyl-cinnamoyl-3'', 4''-diacetyl)- β -D-glucopyranoside, 8]、山柰酚-3-*O*-(6''-*O*-没食子酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*-(6''-*O*-nutgallacyl)- β -D-glucopyranoside, 9]、芹菜素-7-*O*-D-芹糖 (1 $\rightarrow$ 2) 葡萄糖苷 [apigenin-7-*O*-D-apiolin (1 $\rightarrow$ 2) glucopyranoside, 10]、槲皮素-3'-*O*- β -D-葡萄糖苷 (quereetin-3'-*O*- β -D-glucopyranoside, 11)、芹菜素-4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (pigenin-4'- β -D-glucopyranoside, 12)、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (quercetin-3-*O*- α -L-rhamnopyside, 13)、槲皮素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (quercetin-7-*O*- β -D-glucopyranoside, 14)、山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside, 15)、(7*S*, 8*R*)-9, 3', 9'-三

收稿日期: 2012-11-10

作者简介: 张树军 (1964—), 男, 辽宁省凌源人, 教授, 博士, 硕士生导师, 研究方向为生物活性成分及评价。E-mail: shjzhang2005@126.com

羟基-3-甲氧基-7, 8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-4-*O*- α -*L*-鼠李糖苷 [(7*S*, 8*R*)-9, 3', 9'-trihydroxyl-3-methoxy-7, 8-dihydrobenzofuran-1'-propanolneoligan-4-*O*- α -*L*-rhamnopyside, **16**]、(7*S*, 8*R*)-4, 9'-二羟基-3, 3'-二甲氧基-7, 8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-9-*O*- α -*L*-鼠李糖苷 [(7*S*, 8*R*)-4, 9'-dihydroxyl-3, 3'-dimethoxy-7, 8-dihydrobenzofuran-1'-propanolneoligan-9-*O*- α -*L*-rhamnopyside, **17**]、槲皮素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **18**)、 β -谷甾醇葡萄糖苷 (β -sitosterol-glucopyranoside, **19**)、木犀草素-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (luteolin-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **20**)、3'-甲氧基-槲皮素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (3'-methoxyl-quercetin-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **21**)、芹菜素-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (apigenin-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **22**)。其中, 化合物 **1**、**4**、**6**、**7**、**9**~**14**、**16**、**17**、**20**~**22** 为首次从该种植物中分离得到。

1 仪器与材料

X—6 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司), Magna FTIR—750 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司), Thermo Finnigan 公司 MAT—95 型质谱仪, Bruker AM—400 型核磁共振波谱仪, 美国鲁道夫公司 Autopol V 型旋光仪, 高效液相色谱仪: Hitachi L—7100 泵, Hitachi L—3350 示差折光检测器, GL Sciences Inc. Inertsil PREP-ODS Φ (250 mm $\times$ 10 mm) 不锈钢柱; 柱色谱用硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂), 薄层色谱硅胶板 (烟台化工厂), 其他有机溶剂为国药集团上海试剂厂产品。

实验材料于 2008 年 8 月 10 日采自黑龙江省五大连池, 于室内阴干, 经齐齐哈尔大学植物学教授沙伟鉴定为柞树 *Quercus mongolica* Fisch. 的叶, 标本 (QM-20080810) 贮藏于齐齐哈尔大学天然有机物研究室。

2 提取与分离

将干燥的柞树叶 2.4 kg, 无水乙醇室温浸泡提取 4 次, 每次 10 L, 浸泡 3 d 后滤过。合并提取液、减压浓缩得到浓缩液约 250 mL, 加入 200 mL 水混悬后, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚提取物 58.2 g, 醋酸乙酯提取物 34.9 g, 正丁醇提取物 18.2 g。取石油醚萃取物 21.8 g 经多次柱色谱及重结晶等方法, 得到化合物 **1** (171.2 mg)、**2** (24.4 mg)、**3** (8.6 mg)、**4** (8.7 mg)、**5** (53.7 mg); 醋酸乙酯萃取物 (34.9 g) 经多次柱色谱、半制备

HPLC 以及重结晶等方法得到化合物 **6** (28.8 mg)、**7** (68.9 mg)、**8** (12.5 mg)、**9** (221.3 mg)、**10** (17.1 mg)、**11** (14.5 mg)、**12** (15.7 mg)、**13** (106.3 mg)、**14** (77.5 mg)、**15** (150.2 mg)、**16** (16.5 mg)、**17** (9.7 mg)、**18** (67.0 mg)、**19** (37.6 mg)、**20** (65.3 mg)、**21** (49.9 mg)、**22** (3.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 225~228 °C, EI-MS m/z : 426 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.72 (3H, s, H-28), 0.87 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-26), 0.99 (6H, d, J = 5.0 Hz, H-29, 30), 0.98 (3H, s, H-25), 1.05 (3H, s, H-24), 1.18 (3H, s, H-23), 1.20~1.60 (17H, m), 1.60~1.80 (3H, m), 1.95 (1H, m, H-1), 2.25 (1H, m, H-2), 2.31 (1H, m, H-2)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为羽扇豆烷-3-酮。

化合物 **2**: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 259~260 °C, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 2 962, 2 920, 2 860, 1 710, 1 450, 1 390。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.38 (1H, m, H-2), 2.30 (1H, m, H-2), 2.25 (1H, m, H-4), 1.21~1.67 (23H, m), 1.17 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-23), 1.09 (3H, s, H-24), 1.05 (3H, s, H-25), 1.04 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-28), 0.99 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-30), 0.73 (3H, s, H-26); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 213.1 (C-3), 59.4 (C-10), 58.2 (C-4), 53.0 (C-8), 42.7 (C-18), 42.1 (C-5), 41.5 (C-2), 41.3 (C-6), 39.6 (C-13), 39.2 (C-22), 38.3 (C-14), 37.4 (C-9), 35.9 (C-16), 35.5 (C-11), 35.3 (C-19), 35.0 (C-30), 32.7 (C-15), 32.3 (C-21), 32.0 (C-28), 31.7 (C-29), 30.4 (C-12), 29.9 (C-17), 28.1 (C-20), 22.2 (C-1), 20.2 (C-26), 18.6 (C-27), 18.2 (C-7), 17.9 (C-25), 14.6 (C-24), 6.8 (C-23)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为木栓酮。

化合物 **3**: 无色针晶 (醋酸乙酯), mp 128~130 °C; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 456, 2 935, 2 868, 1 623, 1 463, 1 376。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.35 (1H, dd, J = 5.0, 2.0 Hz, H-6), 3.52 (1H, tt, J = 8.5, 4.5 Hz, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-21), 0.86 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-29), 0.84 (3H, t, J = 7.3 Hz, H-26), 0.83 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 140.7, 121.7, 71.8, 56.8, 56.0, 50.1, 45.8, 42.3, 39.8, 39.3, 37.2, 36.5, 36.1, 33.9, 31.9, 31.6, 29.1, 28.2, 26.0,

24.3, 23.1, 21.1, 19.8, 19.4, 19.0, 18.8, 12.0, 11.9。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 β -谷甾醇。

化合物 **4**: 无色柱状结晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 280~282 °C, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 544, 3 433, 2 927, 2 854, 1 707, 1 464, 1 384。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.63 (2H, s, H-28), 2.40 (1H, m, H-2), 2.32 (1H, m, H-2), 2.25 (1H, m, H-4), 1.12 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-26), 0.90 (3H, s, H-30), 0.89 (3H, s, H-25), 0.87 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-23), 0.72 (3H, s, H-24); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 213.2 (C-3), 68.0 (C-28), 59.1 (C-10), 57.8 (C-4), 52.2 (C-8), 41.9 (C-5), 41.3 (C-2), 41.0 (C-6), 39.2 (C-18), 39.1 (C-13), 38.0 (C-14), 37.3 (C-9), 35.3 (C-11), 35.1 (C-17); 34.4 (C-19), 34.2 (C-29), 33.2 (C-22), 32.9 (C-29), 31.4 (C-21), 31.3 (C-15), 29.9 (C-12), 29.0 (C-16), 27.9 (C-20), 22.1 (C-1), 19.1 (C-26), 18.9 (C-27), 18.0 (C-25), 17.1 (C-7), 14.5 (C-24), 6.7 (C-23)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 28-羟基-木栓酮。

化合物 **5**: 黄色针晶 (甲醇), mp 271~272 °C, Mg-HCl 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 250, 365; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 400, 1 660, 1 600, 1 510, 1 360。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.45 (1H, s, 5-OH), 8.02 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.42 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **5** 为山柰酚。

化合物 **6**: 无色针晶 (醋酸乙酯), mp 147.7~148.3 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.70 (1H, s, H-7), 4.35 (1H, m, H-3), 2.47 (1H, td, $J = 14.6, 2.5$ Hz, H-2), 1.98 (1H, td, $J = 14.6, 2.5$ Hz, H-2), 1.80 (1H, dd, $J = 14.4, 3.6$ Hz, H-4), 1.79 (3H, s, H-9), 1.54 (1H, dd, $J = 14.4, 3.6$ Hz, H-4), 1.47 (3H, s, H-11), 1.28 (3H, s, H-10)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为黑麦草素。

化合物 **7**: 黄色粉末, Mg-HCl 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 267, 316, 353; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.97 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.65 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, Glc-4''cinna-H-2''', 6'''), 7.46 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, Glc-6''cinna-H-2''', 6'''), 7.41 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, Glc-4''cinna-H-7'''), 6.93 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, Glc-6cinna-H-7'''), 6.89 (2H,

d, $J = 8.8$ Hz, Glc-6cinna-H-3''', 5'''), 6.81 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, Glc-4''cinna-H-3''', 5'''), 6.72 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, brs, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, Glc-4''cinna-H-8'''), 6.18 (1H, brs, H-6), 5.90 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 5.75 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, Glc-6''cinna-H-8'''), 5.47 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, Glc-H-3), 5.13 (1H, dd, $J = 7.8, 9.5$ Hz, Glc-H-2), 5.01 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, Glc-H-4), 4.45 (1H, brd, $J = 11.2$ Hz, Glc-H-6), 4.15 (1H, dd, $J = 5.0, 11.2$ Hz, Glc-6), 4.09 (1H, m, Glc-H-5), 1.99 (3H, s, $-\text{COCH}_3$), 1.92 (3H, s, $-\text{COCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 177.3 (C-4), 169.9 (AcO-CO), 169.8 (AcO-CO), 166.3 (Glc-4''cinna-C-9''', Glc-6''cinna-C-9'''), 165.2 (C-7), 161.6 (C-5), 160.7 (Glc-6''cinna-C-4'''), 160.4 (C-4'), 159.6 (C-8a, Glc-4''cinna-C-4'''), 157.3 (C-2), 145.5 (Glc-6''cinna-C-7'''), 145.4 (Glc-4''cinna-C-7'''), 133.2 (C-3), 132.9 (Glc-4''cinna-C-2''', 6'''), 131.3 (C-2, 6'), 130.8 (Glc-6''cinna-C-2''', 6'''), 125.6 (Glc-6''cinna-C-1'''), 125.4 (Glc-4''cinna-C-1'''), 120.8 (C-1'), 116.3 (C-3', 5'), 115.7 (Glc-6''cinna-C-3''', 5'''), 115.4 (Glc-4''cinna-C-3''', 5'''), 114.4 (Glc-6''cinna-C-8''', Glc-4''cinna-C-8'''), 104.3 (C-4a), 99.3 (C-6, Glc-C-1), 94.6 (C-8), 72.8 (Glc-C-5), 72.5 (Glc-C-2), 71.8 (Glc-C-3), 68.7 (Glc-C-4), 62.4 (Glc-C-6), 20.7 ($-\text{COCH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为山柰酚-7-*O*-(4'', 6''-二对羟基肉桂酰基-2'', 3''-二乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末, Mg-HCl 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 267, 316, 353。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.08 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.70 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, Glc-6''cinna-H-7'''), 7.56 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, Glc-2''cinna-H-2''', 6'''), 7.48 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, Glc-2''cinna-H-7'''), 7.46 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, Glc-6''cinna-H-2''', 6'''), 7.00 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.90 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, Glc-6''cinna-H-3''', 5'''), 6.90 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, Glc-2''cinna-H-3''', 5'''), 6.44 (1H, brs, H-8), 6.36 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, Glc-6''cinna-H-8'''), 6.22 (1H, brs, H-6), 6.18 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, Glc-2''cinna-H-8'''), 6.03 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1), 5.50 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, Glc-H-3), 5.30 (1H, dd, $J = 7.8, 9.5$ Hz, Glc-H-2), 5.12 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, Glc-H-4), 5.09 (1H, brd, $J = 11.2$ Hz, Glc-H-6), 4.18 (1H, dd, $J = 11.2, 5.0$ Hz,

Glc-H-6) 4.09 (1H, m, Glc-H-5), 1.94 (6H, s, AcO-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为山柰酚-3-*O*-(2'', 6''-二反式-肉桂酰基-3'', 4''-二乙酰基)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 黄色粉末, Mg-HCl 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.53 (1H, s, 5-OH), 10.89 (1H, s, 7-OH), 10.08 (1H, s, 3'-OH), 9.25 (2H, s, 3''', 5'''-OH), 8.95 (1H, s, 4'''-OH), 7.93 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.76 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.91 (2H, s, H-2'', 6''), 6.39 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.46 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, Glc-H-1), 4.49 (1H, brd, *J* = 11.2 Hz, Glc-H-6), 4.35 (1H, dd, *J* = 11.2, 4.6 Hz, Glc-H-6), 3.72~3.15 (4H, m, Glc-H)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为山柰酚-3-*O*-(6''-*O*-没食子酰基)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 黄色粉末 (MeOH), mp 206~209 °C, Mg-HCl 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 440, 1 650, 1 600, 1 500; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 266, 330。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.94 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.83 (1H, s, H-3), 6.80 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.42 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.34 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, Api-H-1), 5.15 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, Glc-H-1), 3.17~3.91 (9H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 181.8 (C-4), 164.2 (C-2), 162.6 (C-7), 161.0 (C-5), 160.7 (C-4'), 156.9 (C-8a), 128.5 (C-2', 6'), 121.1 (C-1'), 115.8 (C-3', 5'), 108.8 (Api-C-1), 105.3 (C-4a), 103.2 (C-3), 99.3 (Glc-C-1), 98.2 (C-6), 94.9 (C-8), 79.0 (Api-C-3), 76.9 (Glc-C-5), 76.6 (Glc-C-2), 76.1 (Glc-C-3), 76.0 (Api-C-2), 73.8 (Api-C-4), 69.7 (Glc-C-4), 64.0 (Api-C-5), 60.4 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为芹菜素-7-*O*-*D*-芹糖 (1→2) 葡萄糖苷。

化合物 **11**: 黄色针晶 (MeOH), mp 202~204 °C; Mg-HCl 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 359, 1 657, 1 601, 1 509, 1 444, 1 367, 1 317。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.42 (1H, s, 5-OH), 10.75 (1H, brs, 7-OH), 9.42 (1H, brs, 3-OH), 9.30 (1H, brs, 4'-OH), 7.95 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.84 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.97 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.48 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 4.78 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, Glc-

H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 175.9 (C-4), 163.7 (C-7), 160.5 (C-8a), 156.6 (C-5), 148.8 (C-4'), 146.2 (C-2), 145.2 (C-3'), 136.1 (C-3), 123.6 (C-1'), 122.2 (C-6'), 116.1 (C-5'), 115.7 (C-5'), 103.2 (C-4a), 102.4 (Glc-C-1), 98.2 (C-6), 93.7 (C-8), 77.2 (Glc-C-5), 75.9 (Glc-C-3), 74.4 (Glc-C-2), 69.5 (Glc-C-4), 60.6 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为槲皮素-3'-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **12**: 黄色无定形粉末, Mg-HCl 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.40 (1H, brs, 4-OH), 7.94 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.86 (1H, s, H-3), 6.82 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.43 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.10 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, Glc-H-1), 3.14~3.70 (6H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 182.5 (C-4), 167 (C-2), 163.4 (C-7), 161.8 (C-5), 161.6 (C-4), 157.4 (C-8a), 129.1 (C-2', 6'), 121.5 (C-1), 116.5 (C-3', 5'), 105.8 (C-4a), 103.6 (C-3), 100.4 (Glc-C-1), 100.0 (C-6), 99.3 (C-8), 77.6 (Glc-C-5), 76.9 (Glc-C-3), 73.6 (Glc-C-2), 70.0 (Glc-C-4), 61.1 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为芹菜素-4'-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **13**: 黄色粉末 (MeOH), mp 172~174 °C, Mg-HCl 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 262, 1 656, 1 603, 1 501。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.67 (1H, s, H-5), 7.31 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.26 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.26 (1H, brs, Rha-H-1), 0.82 (3H, d, *J* = 5.6 Hz, Rha-H-6), 3.72~3.15 (5H, m, sugar-H)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为槲皮素-3-*O*-α-*L*-鼠李糖苷。

化合物 **14**: 黄色颗粒状粉末 (MeOH), mp 245~247 °C, Mg-HCl 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 407, 2 928, 1 708, 1 655, 1 601, 1 512, 1 416, 1 366, 1 267, 1 204。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.60 (1H, s, 5-OH), 7.57 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.57 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.8 Hz, H-6'), 6.83 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.44 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, Glc-H-1''), 3.05~3.60 (6H, m, sugar-H)。以上

数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为槲皮素-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **15**: 黄色针晶 (MeOH), mp 192~193 °C, Mg-HCl 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 366, 353。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 8.07 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.34 (1H, d, J = 7.2 Hz, Glc-H-1), 3.05~3.40 (6H, m, sugar-H)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **15** 为山柰酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **16**: 白色粉末 (MeOH), mp 127~128 °C, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 231, 281; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 600, 3 425, 3 160, 2 954, 2 833, 1 603, 1 512, 1 454, 1 266, 1 224。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.97 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2), 6.72 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.71 (1H, brs, H-2'), 6.62 (1H, brs, H-6'), 6.49 (1H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 4.75 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-7), 4.52 (1H, d, J = 1.6 Hz, Rha-H-1), 3.93 (1H, m, H-8), 3.72 (3H, s, -OCH₃), 3.61 (2H, m, H-9'), 3.53 (2H, m, H-9), 3.18 (2H, t, J = 8.0 Hz, H-7'), 1.75 (2H, m, H-8'), 1.12 (3H, d, J = 6.4 Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 150.1 (C-4), 145.2 (C-3), 145.0 (C-4'), 140.9 (C-3'), 138.0 (C-5'), 136.1 (C-1), 128.7 (C-1'), 118.3 (C-6), 118.1 (C-6'), 116.3 (C-2'), 116.0 (C-5), 110.5 (C-2), 100.0 (Rha-C-1), 86.7 (C-7), 72.4 (Rha-C-4), 71.0 (Rha-C-3), 70.7 (Rha-C-2), 70.0 (Rha-C-5), 64.0 (C-9), 61.1 (C-9'), 55.5 (-OCH₃), 54.5 (C-8), 34.0 (C-7'), 31.7 (C-8'), 17.4 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **16** 为 (7*S*, 8*R*)-9, 3', 9'-三羟基-3-甲氧基-7, 8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-4-*O*-α-*L*-鼠李糖苷。

化合物 **17**: 白色粉末 (甲醇), mp 94~95 °C, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 231, 281; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 588, 3 267, 3 151, 2 924, 2 853, 1 609。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.94 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.75 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.73 (2H, brs, H-6'), 6.33 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 4.96 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-7), 4.53 (1H, d, J = 1.6 Hz, Rha-H-1), 3.81 (1H, m, H-8), 3.74 (3H, s, -OCH₃), 3.71 (3H, s, -OCH₃), 3.62 (2H, m, H-9'), 3.54 (2H, m, H-9), 3.18 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-7'), 1.78 (2H, m, H-8'), 1.12 (3H, d, J = 6.4 Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (100 MHz,

DMSO-*d*₆) δ : 151.0 (C-4), 147.6 (C-4'), 146.0 (C-3), 140.9 (C-3'), 138.1 (C-5'), 138.0 (C-1), 128.7 (C-1'), 119.3 (C-6), 118.1 (C-6'), 117.7 (C-2'), 114.6 (C-5), 109.6 (C-2), 100.5 (Rha-C-1), 88.7 (C-7), 72.5 (Rha-C-4), 71.3 (Rha-C-3), 71.1 (Rha-C-2), 68.9 (C-9, Rha-C-5), 61.1 (C-9'), 56.1 (-OCH₃), 56.0 (C-8), 32.3 (C-7'), 31.0 (C-8'), 18.4 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **17** 为 (7*S*, 8*R*)-4, 9'-二羟基-3, 3'-二甲氧基-7, 8-二氢苯并呋喃-1'-丙醇基新木脂素-9-*O*-α-*L*-鼠李糖苷。

化合物 **18**: 黄色粉末 (甲醇), mp 240~242 °C, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 360, 1 662, 1 608, 1 497, 1 364, 1 301, 1 200; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 258, 358。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 7.66 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 7.51 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.26 (1H, d, J = 6.0 Hz, Glc-H-1), 3.14~3.70 (6H, m, sugar-H)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **18** 为槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **19**: 白色颗粒状结晶 (甲醇), mp 277~280 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) 与 β-谷甾醇葡萄糖苷对照品完全一致, 故鉴定化合物 **19** 为 β-谷甾醇葡萄糖苷。

化合物 **20**: 黄色结晶 (甲醇), mp 256~258 °C, Mg-HCl 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 368, 1 653, 1 592, 1 526; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 348, 255, 280。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.99 (1H, s, 5-OH), 7.46 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 7.42 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.91 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.80 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.76 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.08 (1H, d, J = 7.6 Hz, Glc-H-1), 3.72~3.15 (4H, m, sugar-H)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **20** 为木犀草素-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **21**: 黄色粉末, Mg-HCl 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.58 (1H, s, 5-OH), 6.17 (1H, brs, H-6), 6.40 (1H, brs, H-8), 7.50 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.92 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 7.66 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 5.46 (1H, d, J = 8.0 Hz, Glc-H-1), 3.80 (3H, s, -OCH₃), 3.52~3.05 (6H, m, sugar-H)。以上数据与文

献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **21** 为 3'-甲氧基-槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **22**: 黄色粉末 (MeOH), mp 227~229 °C, Mg-HCl 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 268, 332; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 432, 1 658, 1 608, 1 497, 1 076。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 7.97 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.88 (1H, s, H-3), 6.84 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.45 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.07 (1H, d, *J* = 6.9 Hz, Glc-H-1), 3.16~3.72 (6H, m, sugar-H)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **22** 为芹菜素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 陈虹. 中草药与抗肿瘤新药研究 [J]. 武警医学院学报, 2003, 112(14): 247-249.
- [2] 姜丽君, 姚大雷, 徐铁. 柞树皮水提浸膏对四氯化碳所致小鼠急性肝损伤的保护作用 [J]. 华西药理学杂志, 2008, 23(5): 546-547.
- [3] 杨新洲, 林理根, 唐春萍, 等. 直立百部的非生物碱化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20: 56-59.
- [4] 姚佳琪, 孟娜, 宋少江. 马齿苋的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(12): 751-753.
- [5] 张本印, 王环, 罗晓东, 等. 高山大戟化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(8): 1496-1498.
- [6] Patra A, Chaudhuri S K. Assignment of carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of some friedelanes [J]. *Magn Reson Chem*, 1987, 25: 95-100.
- [7] Kato T, Imai T, Kashimura K, *et al.* Germination response in wheat grains to dihydroactinidiolide, a germination inhibitor in wheat husks, and related compounds [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 2161-2167.
- [8] Romussi G, Ciarallo G, Parodi B. Glycoside aus *Quercus cerris* L [J]. *Pharmazie*, 1988, 43(4): 294-295.
- [9] 周应军, 徐绥绪, 孙启时, 等. 巴东栎中的黄酮类成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 18(4): 263-266.
- [10] 周志宏, 李玛玲, 陈国珍, 等. 栓皮栎虫瘿的酚性成分及其生物活性 [J]. 云南植物研究, 2001, 23(1): 126-134.
- [11] 李彤梅, 余竞光. 鹰爪叶化学成分研究 [J]. 药科学报, 1998, 33(8): 91-96.
- [12] 王先荣, 周正华, 杜安全, 等. 黄蜀葵花黄酮成分的研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(2): 91-93.
- [13] 郭智勇, 赵爱华, 贾伟. 野牡丹酚性化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(10): 322-323.
- [14] 叶冠, 范明松, 黄成钢. 芫花草中的黄酮类化学成分的分离与鉴定 [J]. 中草药, 2006, 37(6): 821-823.
- [15] 蒋海强, 王建平, 刘玉红. 鬼针草化学成分的分离和鉴定 [J]. 食品与药品, 2008, 10(9): 15-17.
- [16] 毕跃峰, 郑晓珂, 刘宏民, 等. 马尾松松针化学成分的研究 [J]. 药科学报, 2001, 36 (11): 832-835.
- [17] 冯卫生, 毕跃峰, 郑晓珂, 等. 马尾松松针中木脂素类化学成分的研究 [J]. 药科学报, 2003, 38(3): 199-202.
- [18] 李敏, 高慧媛, 孙博航. 茶叶正丁醇萃取物化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(10): 785-789.
- [19] 杨念云, 段金殿, 李萍. 连钱草中的黄酮类化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2005, 36(3): 210-212.
- [20] 王如意, 陈光, 喻长远. 白蒺藜果实的化学成分研究 [J]. 北京化工大学学报, 2009, 36: 79-82.
- [21] 潘春媛, 张国刚, 米文珍. 火绒草中的黄酮苷类成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(11): 886-888.