

## • 化学成分 •

## 香附化学成分研究

周中流<sup>1,2</sup>, 尹文清<sup>2</sup>, 张华林<sup>1</sup>, 杨红艳<sup>1</sup>, 林三清<sup>1</sup>, 夏敬民<sup>1</sup>

1. 湛江师范学院 化学科学与技术学院制药工程系, 广东 湛江 524048

2. 广西师范大学 药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室, 广西 桂林 541004

**摘要:** 目的 研究莎草 *Cyperus rotundus* 根茎(香附)的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 等色谱方法对香附根茎中的化学成分进行分离纯化,应用谱学技术和化学方法鉴定化合物的结构。结果 从香附药材中分离得到10个化合物,分别鉴定为5,7,4'-三羟基-2'-甲氧基-3'-异戊烯基异黄酮(1)、6-*O-p*-hydroxybenzoyl-6-*epi*-aucubin(2)、6-*O-p*-hydroxybenzoyl-6-*epi*-monomelittoside(3)、verproside(4)、syringopicroside B(5)、syringopicroside C(6)、oleuropeinic acid(7)、oleuroside(8)、10-hydroxyoleuropein(9)、senburiside I(10)。结论 化合物1为新化合物,命名为香附酮A,化合物2~10为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 香附; 5,7,4'-三羟基-2'-甲氧基-3'-异戊烯基异黄酮; 香附酮A; Sephadex LH-20; syringopicroside C

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)10-1226-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.10.002

Chemical constituents from rhizomes of *Cyperus rotundus*

ZHOU Zhong-liu<sup>1,2</sup>, YIN Wen-qing<sup>2</sup>, ZHANG Hua-lin<sup>1</sup>, YANG Hong-yan<sup>1</sup>, LIN San-qing<sup>1</sup>, XIA Jing-min<sup>1</sup>

1. Chemistry Science and Technology School, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China

2. Key Laboratory of Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resource, Ministry of Education, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China

**Abstract: Objective** To study the chemical components from the rhizomes of *Cyperus rotundus*. **Methods** The compounds were isolated and purified by chromatographic techniques, and their structures were elucidated by spectral methods. **Results** A new isoflavonoid, 5,7,4'-trihydroxy-2'-methoxy-3'-prenylisoflavone (1), along with nine phenolic compounds, 6-*O-p*-hydroxybenzoyl-6-*epi*-aucubin (2), 6-*O-p*-hydroxybenzoyl-6-*epi*-monomelittoside (3), verproside (4), syringopicroside B (5), syringopicroside C (6), oleuropeinic acid (7), oleuroside (8), 10-hydroxyoleuropein (9), and senburiside I (10), were obtained from the rhizomes of *C. rotundus*. **Conclusion** Compound 1 is a new isoflavone, named cyperotundone A, and compounds 2—10 are isolated from this plant for the first time.

**Key words:** rhizomes of *Cyperus rotundus*; 5,7,4'-trihydroxy-2'-methoxy-3'-prenylisoflavone; cyperotundone A; Sephadex LH-20; syringopicroside C

香附为莎草科植物莎草 *Cyperus rotundus* L. 的干燥根茎,性平,味辛、微苦、甘,具有行气解郁、调经止痛之功效<sup>[1]</sup>。现代药理研究证明其具有抗抑郁、抗炎、抗乙酰胆碱酯酶活性和抗菌等作用,为中医临床常用中药材<sup>[2-4]</sup>。化学成分研究表明香附中主要含有黄酮类、萜类、酚类、生物碱等类型化合物<sup>[1,5-7]</sup>。本课题组曾报道从该植物根茎的乙醇提取物中分离得到黄酮、酚类及环烯醚萜等成分<sup>[8-9]</sup>。

为进一步探讨该药材的药效物质基础,本实验对香附的化学成分进行系统研究,从香附乙醇提取物中分离得到10个化合物,分别鉴定为5,7,4'-三羟基-2'-甲氧基-3'-异戊烯基异黄酮(1)、6-*O-p*-hydroxybenzoyl-6-*epi*-aucubin(2)、6-*O-p*-hydroxybenzoyl-6-*epi*-monomelittoside(3)、verproside(4)、syringopicroside B(5)、syringopicroside C(6)、oleuropeinic acid(7)、

收稿日期: 2013-01-26

基金项目: 广东高校优秀青年创新人才培养计划项目资助(2012LYM\_0095); 药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室科研项目(07109001-03); 湛江市科技攻关计划非资助项目(2012C3102017); 湛江师范学院自然科学基金项目博士专项(ZL1009)

作者简介: 周中流,男,博士,研究方向为中药及天然药物活性成分、构效关系及其作用机制研究。

Tel: (0759)3182455 E-mail: zhou110zhong99@sohu.com

oleuroside(8)、10-hydroxyoleuropein(9)、senburiside I(10)。其中,化合物1为新的异黄酮,化合物2~10为首次从该植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

Bruker DRX-500 和 DRX-400 型核磁共振仪(Bruker 公司, 瑞士); Kofler 显微测熔仪(北京泰克仪器厂); Sartorius-BS124S 型电子分析天平(德国赛多利斯股份有限公司); DH-250 型电热恒温培养箱(北京中兴伟业仪器有限公司); 柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂), ODS 填料(50  $\mu\text{m}$ , YMC 公司), Diaion HP-20 (Pharmacia 公司, 美国), Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司, 美国)。其他化学试剂均为分析纯。医用乙醇(汇海科仪科技有限公司); 重蒸水。

中药香附于2009年9月购自广东湛江东海岛香附子供应商有限公司, 经广西师范大学药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室尹文清教授鉴定为莎草科植物莎草 *Cyperus rutundus* L. 的根茎, 样品标本(20090903)保存在本研究室。

### 2 提取分离

干燥香附 10 kg, 95%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 减压浓缩后的浸膏分散于水中, 依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯和水饱和正丁醇萃取。醋酸乙酯提取部位(88 g)经常压硅胶柱色谱分离, 使用氯仿-甲醇(1:0、20:1、15:1、12:1、10:1、8:1、4:1、1:1、0:1)梯度洗脱, 得到 8 个部分(Fr. 1~8)。其中 Fr. 5 经过硅胶和 Sephadex LH-20 柱色谱, 得到化合物 1(19 mg)。正丁醇萃取部位(152 g), 经 Diaion HP-20 柱色谱, 甲醇-水(0:1→1:0)梯度洗脱, 甲醇洗脱部位(98 g)进一步经过正相硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(10:1→0:1)梯度洗脱, 得到 4 个部分(Fr. 1~4)。Fr. 1 经过 ODS 柱色谱, 甲醇-水(0:1→1:0)梯度洗脱, 并结合正相硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇-水(9:1:0.1)洗脱, 得到化合物 2(21 mg)、3(18 mg)和 4(26 mg)。Fr. 3 经过 ODS 柱色谱, 甲醇-水(0:1→1:0)梯度洗脱, 以及正相硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇-水(8.5:1.5:0.15→8:2:0.2)梯度洗脱, 得到化合物 5(22 mg)、6(20 mg)、7(17 mg)、8(22 mg)和 9(28 mg)。Fr. 4 经过 ODS 柱色谱, 甲醇-水(7:3)洗脱, 并采用正相硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇-水(6.5:2.5:0.1→6.5:3.5:0.1)梯度洗脱, 得到化合物 10(25 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色无定形粉末。HR-EI-MS 显示  $m/z$ : 369.133 6  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (计算值 369.134 8), 结合  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱数据, 推断其分子式为  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , 不饱和度为 12。化合物 1 在紫外光谱 262 nm 处有最大吸收以及 317 nm 处呈现肩峰, 并结合  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 谱在  $\delta$  7.90 (H-2) 处显示一尖锐的单峰信号, 提示化合物 1 为异黄酮<sup>[10]</sup>。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 617, 1 664, 1 604。 $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.90 (1H, s, H-2), 6.25 (1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-6), 6.34 (1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-8), 6.54 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-5'), 6.97 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-6'), 3.49 (2H, d,  $J=6.6$  Hz, H-1''), 5.25 (1H, t,  $J=6.6$  Hz, H-2''), 1.68 (3H, s, H-4''), 1.78 (3H, s, H-5''), 3.71 (3H, s, 2'-OCH<sub>3</sub>), 12.47 (1H, s, 5-OH);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 155.8 (C-2), 123.8 (C-3), 182.0 (C-4), 105.6 (C-4a), 162.6 (C-5), 100.5 (C-6), 163.7 (C-7), 94.6 (C-8), 157.9 (C-8a), 114.0 (C-1'), 156.2 (C-2'), 119.0 (C-3'), 156.6 (C-4'), 104.4 (C-5'), 127.7 (C-6'), 22.7 (C-1''), 122.5 (C-2''), 132.2 (C-3''), 25.8 (C-4''), 17.8 (C-5''), 61.2 (2'-OCH<sub>3</sub>)。

$^1\text{H}$ -NMR 谱显示: 2 个间位耦合的芳香质子信号  $\delta$  6.34 (1H, d,  $J=2.4$  Hz), 6.25 (1H, d,  $J=2.4$  Hz); 一组 AB 耦合体系的芳香质子信号  $\delta$  6.54 (1H, d,  $J=8.4$  Hz), 6.97 (1H, d,  $J=8.4$  Hz); 一组异戊烯基特征质子信号  $\delta$  1.68 (3H, s, -CH<sub>3</sub>), 1.78 (3H, s, -CH<sub>3</sub>), 3.49 (2H, d,  $J=6.6$  Hz), 5.25 (1H, t,  $J=6.6$  Hz)<sup>[11]</sup>; 1 个芳香甲氧基信号  $\delta$  3.71 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 以及黄酮 5-OH 的特征质子信号  $\delta$  12.47 (1H, s)。在  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱中,  $\delta$  182.0 为羰基信号;  $\delta$  122.5, 132.2, 25.8, 22.7, 17.8 为异戊烯基信号<sup>[12]</sup>; 61.2 为 1 芳香甲氧基信号。上述信息提示此化合物可能为具有异戊烯基、羟基和甲氧基取代的异黄酮类化合物, 且 A 环和 B 环均为四取代苯环。

在 HMBC 谱中(图 1), 芳香质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.34 (1H, d,  $J=2.4$  Hz) 与  $\delta_{\text{C}}$  163.7, 157.9, 105.6, 100.5 有远程相关, 另一个芳香质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.25 (1H, d,  $J=2.4$  Hz) 与  $\delta_{\text{C}}$  163.7, 162.6, 105.6, 94.6 有远程相关, 提示 A 环 6 个碳信号为  $\delta_{\text{C}}$  163.7, 162.6, 157.9, 105.6, 100.5, 94.6, 从碳化学位移及上述两氢耦合常数可以判断 A 环 5 位和 7 位连接 2 个含氧取代基。芳香质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.54 (1H, d,  $J=8.4$  Hz) 与  $\delta_{\text{C}}$  156.6, 127.7, 119.0, 114.0 有 HMBC 远程相关信号, 另一个芳香

质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.97 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz) 与  $\delta_{\text{C}}$  156.6, 156.2, 114.0, 104.4 有 HMBC 远程相关信号, 提示 B 环 6 个碳信号为  $\delta_{\text{C}}$  156.6, 156.2, 127.7, 119.0, 114.0, 104.4, 从碳化学位移可以判断 B 环有 2 个碳与含氧取代基相连, 还有一个碳与异戊烯基相连。HMBC 谱中观察到异戊烯基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  5.25 与  $\delta_{\text{C}}$  132.2, 25.8, 22.7, 17.8 远程相关,  $\delta_{\text{H}}$  3.49 与  $\delta_{\text{C}}$  132.2, 122.5 远程相关,  $\delta_{\text{H}}$  1.68 与  $\delta_{\text{C}}$  132.2, 122.5, 17.8 远程相关,  $\delta_{\text{H}}$  1.78 与  $\delta_{\text{C}}$  132.2, 122.5, 25.8 远程相关, 以及在  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱中  $\delta_{\text{H}}$  5.25 与  $\delta_{\text{H}}$  3.49 有交叉信号峰, 表明异戊烯基的存在。在 HMBC 谱中, 还可以观察到异戊烯基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  3.49 与 B 环芳香碳  $\delta_{\text{C}}$  156.6, 156.2, 119.0 有远程相关,  $\delta_{\text{H}}$  5.25 与  $\delta_{\text{C}}$  119.0 有远程相关, 说明异戊烯基连在 B 环  $\delta_{\text{C}}$  119.0 的碳上。甲氧基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  3.71 与  $\delta_{\text{C}}$  156.2 有 HMBC 远程相关, 且该质子与 H-2 ( $\delta$  7.90) 有 Roesy 空间相关, 表明甲氧基连在 B 环  $\delta_{\text{C}}$  156.2 的碳上, 与 H-2 空间接近。综合上述结构信息, 确定该化合物的结构为 5, 7, 4'-三羟基-2'-甲氧基-3'-异戊烯基异黄酮, 命名为香附酮 A。结构见图 1。

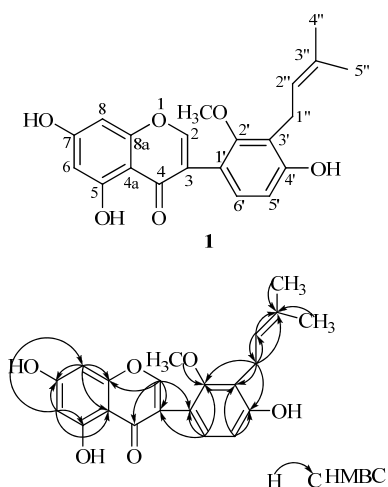


图 1 化合物 1 的结构和主要 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

化合物 2: 白色粉末,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 90.1^\circ$  ( $c$  0.2, MeOH); UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 238; EI-MS  $m/z$ : 467.1  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$ : 4.96 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1), 6.32 (1H, dd,  $J = 6.0, 1.8$  Hz, H-3), 4.95 (1H, dd,  $J = 6.0, 4.0$  Hz, H-4), 2.54~3.07 (1H, m, H-5), 5.67 (1H, m, H-6), 5.94 (1H, m, H-7), 2.91 (1H, m, H-9), 4.38 (2H, brs, H-10), 4.74 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1'), 7.67 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2'', 6''), 6.76 (2H, d,

$J = 8.0$  Hz, H-3'', 5'');  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$ : 99.1 (C-1), 143.0 (C-3), 102.2 (C-4), 40.3 (C-5), 79.5 (C-6), 126.1 (C-7), 152.2 (C-8), 47.3 (C-9), 60.7 (C-10), 99.4 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.2 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.6 (C-5'), 61.3 (C-6'), 122.1 (C-1''), 132.5 (C-2''), 115.9 (C-3''), 161.1 (C-4''), 166.8 (C=O)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 2 为 6-*O*-*p*-hydroxybenzoyl-6-*epi*-aucubin。

化合物 3: 白色粉末,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 117.8^\circ$  ( $c$  0.5, MeOH); UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 261; EI-MS  $m/z$ : 483.2  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$ : 5.49 (1H, d,  $J = 5.0$  Hz, H-1), 6.47 (1H, dd,  $J = 6.6, 2.1$  Hz, H-3), 5.08 (1H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-4), 5.81 (1H, brs, H-6), 5.67 (1H, brs, H-7), 2.99 (1H, d,  $J = 5.0$  Hz, H-9), 4.29 (2H, brs, H-10), 4.71 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1'), 7.73 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2'', 6''), 6.80 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-3'', 5'');  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$ : 97.1 (C-1), 143.4 (C-3), 105.9 (C-4), 78.3 (C-5), 85.6 (C-6), 125.4 (C-7), 149.7 (C-8), 56.0 (C-9), 61.3 (C-10), 99.9 (C-1'), 74.6 (C-2'), 76.7 (C-3'), 71.1 (C-4'), 77.8 (C-5'), 62.4 (C-6'), 122.3 (C-1''), 132.7 (C-2''), 116.0 (C-3''), 163.2 (C-4''), 167.5 (C=O)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 鉴定化合物 3 为 6-*O*-*p*-hydroxybenzoyl-6-*epi*-monomelittoside。

化合物 4: 白色粉末,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 134.8^\circ$  ( $c$  0.5, MeOH); UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 296, 261, 222, 218; EI-MS  $m/z$ : 499.4  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$ : 4.76 (1H, d,  $J = 5.5$  Hz, H-1), 6.36 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-3), 5.13 (1H, m, H-4), 2.68 (1H, m, H-5), 4.98 (1H, m, H-6), 3.72 (1H, s, H-7), 2.68 (1H, m, H-9), 4.16 (1H, d,  $J = 13.0$  Hz, H-10a), 3.81 (1H, d,  $J = 13.0$  Hz, H-10b), 7.41 (1H, s, H-2''), 7.46 (1H, dd,  $J = 7.5, 1.5$  Hz, H-6''), 6.83 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-5'');  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$ : 96.1 (C-1), 142.0 (C-3), 102.7 (C-4), 36.6 (C-5), 81.2 (C-6), 60.4 (C-7), 66.9 (C-8), 43.1 (C-9), 61.1 (C-10), 99.6 (C-1'), 74.4 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.2 (C-4'), 77.3 (C-5'), 62.6 (C-6'), 121.7 (C-1''), 118.1 (C-2''), 146.0 (C-3''), 151.8 (C-4''), 116.3 (C-5''), 123.8 (C-6''), 167.8 (C=O)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 鉴定化合物 4 为 verprosoid。

化合物 5: 白色粉末,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 77.6^\circ$  ( $c$  0.5, MeOH); EI-MS  $m/z$ : 511.1  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.41 (1H, d,  $J = 5.5$  Hz, H-1), 7.33 (1H,

brs, H-3), 1.16 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-10);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 93.8 (C-1), 151.3 (C-3), 110.9 (C-4), 26.7 (C-5), 42.2 (C-6), 217.3 (C-7), 42.9 (C-8), 45.6 (C-9), 13.1 (C-10), 166.5 (C-11), 99.4 (C-1'), 74.3 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.1 (C-4'), 77.2 (C-5'), 62.3 (C-6'), 64.1 (C- $\alpha$ ), 34.6 (C- $\beta$ ), 136.1 (C-1''), 122.7 (C-2''), 141.1 (C-3''), 139.8 (C-4''), 123.8 (C-5''), 126.7 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 syringopicroside B。

化合物 **6**: 白色粉末,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 87.9^\circ$  ( $c$  0.5, MeOH); EI-MS  $m/z$ : 541.3  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.47 (1H, d,  $J = 5.0$  Hz, H-1), 7.38 (1H, brs, H-3), 1.14 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-10), 3.31 (3H, s,  $-\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 93.4 (C-1), 151.5 (C-3), 110.7 (C-4), 26.5 (C-5), 42.0 (C-6), 217.1 (C-7), 42.8 (C-8), 45.3 (C-9), 13.3 (C-10), 166.2 (C-11), 99.6 (C-1'), 74.2 (C-2'), 77.3 (C-3'), 71.0 (C-4'), 77.1 (C-5'), 62.0 (C-6'), 68.2 (C- $\alpha$ ), 81.6 (C- $\beta$ ), 126.0 (C-1''), 122.1 (C-2''), 141.5 (C-3''), 136.9 (C-4''), 123.9 (C-5''), 125.3 (C-6''), 57.9 ( $-\text{OCH}_3$ )。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 syringopicroside C。

化合物 **7**: 白色粉末,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 113.6^\circ$  ( $c$  0.5, MeOH); UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 276, 238; EI-MS  $m/z$ : 571.3  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.88 (1H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-1), 7.46 (1H, brs, H-3);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 96.7 (C-1), 152.5 (C-3), 108.4 (C-4), 32.0 (C-5), 39.7 (C-6), 118.8 (C-8), 147.4 (C-9), 166.6 (C-11), 99.2 (C-1'), 74.0 (C-2'), 77.6 (C-3'), 71.1 (C-4'), 77.9 (C-5'), 61.9 (C-6'), 65.1 (C- $\alpha$ ), 34.5 (C- $\beta$ ), 132.1 (C-1''), 119.1 (C-2''), 145.9 (C-3''), 144.9 (C-4''), 118.2 (C-5''), 127.2 (C-6''), 52.2 ( $-\text{OCH}_3$ )。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 oleuropeinic acid。

化合物 **8**: 白色粉末,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 99.8^\circ$  ( $c$  0.5, MeOH); UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 293, 284, 231; EI-MS  $m/z$ : 527.2  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.51 (1H, d,  $J = 4.8$  Hz, H-1), 7.47 (1H, brs, H-3), 3.23 (1H, m, H-5), 2.83 (1H, dd,  $J = 16.0, 5.0$  Hz, H-6a), 2.31 (1H, dd,  $J = 16.0, 8.6$  Hz, H-6b), 3.67 (3H, s,  $\text{COOCH}_3$ ), 4.68 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1'), 6.68 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-2''), 6.71 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5''), 6.56 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.1$  Hz, H-6'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )

$\delta$ : 97.1 (C-1), 153.4 (C-3), 109.9 (C-4), 30.0 (C-5), 35.7 (C-6), 174.1 (C-7), 134.8 (C-8), 45.4 (C-9), 169.1 (C-11), 99.9 (C-1'), 74.5 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.7 (C-6'), 66.8 (C- $\alpha$ ), 35.7 (C- $\beta$ ), 131.1 (C-1''), 118.4 (C-2''), 146.7 (C-3''), 145.1 (C-4''), 116.6 (C-5''), 121.2 (C-6''), 51.9 ( $-\text{OCH}_3$ )。以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 oleurosioide。

化合物 **9**: 白色粉末,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 151.7^\circ$  ( $c$  0.5, MeOH); UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 286, 233; EI-MS  $m/z$ : 557.3  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.71 (1H, brs, H-1), 7.48 (1H, s, H-3), 6.11 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-8), 3.73 (3H, s,  $-\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 95.3 (C-1), 155.7 (C-3), 109.5 (C-4), 32.0 (C-5), 41.6 (C-6), 173.6 (C-7), 129.7 (C-8), 131.0 (C-9), 59.4 (C-10), 168.8 (C-11), 99.8 (C-1'), 74.7 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.8 (C-6'), 66.7 (C- $\alpha$ ), 35.9 (C- $\beta$ ), 131.2 (C-1''), 117.1 (C-2''), 146.6 (C-3''), 145.0 (C-4''), 117.4 (C-5''), 121.6 (C-6''), 52.3 ( $-\text{OCH}_3$ )。以上数据与文献报道基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 10-hydroxyoleuropein。

化合物 **10**: 白色粉末,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 95.1^\circ$  ( $c$  0.5, MeOH); UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 328, 241, 205; EI-MS  $m/z$ : 703.4  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.43 (1H, d,  $J = 4.3$  Hz, H-1), 7.31 (1H, s, H-3), 1.23 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-10);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 95.8 (C-1), 151.3 (C-3), 114.1 (C-4), 32.4 (C-5), 38.0 (C-6), 83.2 (C-7), 43.1 (C-8), 17.7 (C-10), 170.6 (C-11), 99.1 (C-1'), 74.8 (C-2'), 76.1 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.7 (C-6'), 116.1 (C- $\alpha$ ), 147.5 (C- $\beta$ ), 168.3 (C=O), 127.3 (C-1''), 107.6 (C-2''), 149.6 (C-3''), 139.8 (C-4''), 57.3 ( $-\text{OCH}_3$ ), 168.3 (C=O), 132.9 (C-1'''), 116.7 (C-2'''), 159.0 (C-3'''), 121.0 (C-4'''), 130.6 (C-5'''), 121.8 (C-6''')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为 senburiside I。

参考文献

- [1] 黄险峰, 彭国平. 香附的化学成分及药理研究进展 [J]. 中药材, 2003, 26(1): 65-67.
- [2] 刘成彬, 张少聪, 李青天. 香附的现代药理研究进展 [J]. 光明中医, 2009, 24(4): 787-788.
- [3] 曹 玫, 张 洪, 张晓燕, 等. 香附的药理活性作用研究进展 [J]. 药物流行病学杂志, 2010, 19(2): 111-113.
- [4] 周中流, 刘永辉. 香附提取物的抗抑郁活性及其作用

- 机制研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(7): 191-193.
- [5] 李卫民, 高英, 曾建青, 等. 香附 CO<sub>2</sub> 超临界萃取物的化学成分研究 [J]. 中草药, 2000, 31(10): 734-735.
- [6] 徐燕, 张正竹, 邹忠梅. 香附的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2010, 45(11): 818-821.
- [7] Lawal O A, Oyedeji A O. Chemical composition of the essential oils of *Cyperus rotundus* L. from South Africa [J]. *Molecules*, 2009, 14: 2909-2917.
- [8] Zhou Z L, Yin W Q, Zhang H L, *et al.* A new iridoid glycoside and potential MRB inhibitory activity of isolated compounds from the rhizomes of *Cyperus rotundus* L. [J]. *Nat Prod Res*, 2012, doi: 10.1080/14786419.2012.750318.
- [9] Zhou Z L, Yin W Q. Two novel phenolic compounds from the rhizomes of *Cyperus rotundus* L. [J]. *Molecules*, 2012, 17: 12636-12641.
- [10] Huang Z J, Yang J X, She Z G, *et al.* A new isoflavone from the mangrove endophytic fungus *Fusarium sp.* (ZZF60) [J]. *Nat Prod Res*, 2012, 26: 11-15.
- [11] Fu M Q, Feng S X, Zhang N L, *et al.* A new prenylated isoflavone and a new flavonol glycoside from *Flemingia philippinensis* [J]. *Helv Chim Acta*, 2012, 95: 598-605.
- [12] Boros C A, Stermitz F R. Iridoids. An updated review. Part I [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53: 1055-1147.
- [13] Bianco A, Passacantilli P, Polidori G, *et al.* Two new natural esters of 6-epimonomelittoside [J]. *Gazz Chim Ital*, 1983, 113: 465-466.
- [14] Afifi-Yazar F Ü, Sticher O. Verproside, a new iridoid glucoside from *Veronica officinalis* L. (Scrophulariaceae) [J]. *Helv Chim Acta*, 1980, 63: 1905-1907.
- [15] Scheele C, Wollenweber E, Arriaga-Giner F J. New flavonoids from *Cheilantheid Ferns* [J]. *J Nat Prod*, 1987, 50: 181-187.
- [16] Boros C A, Stermitz F R. Iridoids. An updated review. Part II [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54: 1173-1246.
- [17] Kuwajirna H, Uemura T, Takaishi K, *et al.* A secoiridoid glucoside from *Olea europaea* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27: 1757-1759.
- [18] Inoue K, Nishioka T, Tanahashi T, *et al.* Three secoiridoid glucosides from *Ligustrum japonicum* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21: 2305-2311.