

## 黄荆的化学成分研究

黄 婕<sup>1,2</sup>, 王国才<sup>2,3</sup>, 李 桃<sup>2,3</sup>, 李药兰<sup>2,3</sup>, 叶文才<sup>1,2,3\*</sup>

1. 中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009

2. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632

3. 暨南大学药学院, 广东 广州 510632

**摘要:** 目的 研究黄荆 *Vitex negundo* 的化学成分。方法 采用十八烷基硅烷键合硅胶 (ODS)、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 和硅胶柱色谱等色谱技术, 对黄荆的化学成分进行分离纯化, 通过波谱数据分析, 鉴定了化合物的结构。结果 从黄荆 95% 乙醇提取物正丁醇萃取部位分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为异荛草素 (1)、黄荆诺昔 (2)、木犀草素 7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (3)、异牡荆昔 (4)、木犀草素 3'-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸苷 (5)、芹菜素 7-O-β-D-葡萄糖苷 (6)、山柰酚 3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (7)、迷迭香酸甲酯 (8)、5-O-咖啡酰基-奎宁酸甲酯 (9)、咖啡酸 (10) 及银桦昔 G (11)。结论 化合物 5~11 为首次从牡荆属植物中分离得到, 化合物 3、4 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 黄荆; 芹菜素 7-O-β-D-葡萄糖苷; 山柰酚 3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷; 迷迭香酸甲酯; 咖啡酸

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)10-1237-04

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.10.004

## Chemical constituents from *Vitex negundo*

HUANG Jie<sup>1,2</sup>, WANG Guo-cai<sup>2,3</sup>, LI Tao<sup>2,3</sup>, LI Yao-lan<sup>2,3</sup>, YE Wen-cai<sup>1,2,3</sup>

1. Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China

2. Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632, China

3. College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China

**Abstract: Objective** To investigate the chemical constituents from *Vitex negundo*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by column chromatography including ODS, Sephadex LH-20, and silica gel columns. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data. **Results** Eleven compounds were identified as isoorientin (1), vitegnoside (2), luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside (3), isovitexin (4), luteolin-3'-O-β-D-glucuronide (5), apigenin-7-O-β-D-glucoside (6), kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside (7), methyl rosmarinate (8), 5-O-caffeoyl quinic acid methylester (9), caffeic acid (10), and grevilloside G (11), respectively. **Conclusion** Compounds 3 and 4 are isolated from *V. negundo* for the first time, and compounds 5—11 are firstly obtained from the plants of *Vitex* Linn.

**Key words:** *Vitex negundo* L.; apigenin-7-O-β-D-glucoside; kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside; methyl rosmarinate; caffeic acid

黄荆 *Vitex negundo* L. 为马鞭草科 (Verbenaceae) 牡荆属 *Vitex* L. 植物全株, 又名五指柑、五指风、布荆, 广泛分布于长江流域及南方各省<sup>[1]</sup>。黄荆果实主要用于退热止咳、消食下气<sup>[2]</sup>, 黄荆叶和根具有抗炎镇痛作用<sup>[3-4]</sup>。黄荆的主要化学成分包括黄酮、三萜、木质素、挥发油等<sup>[2]</sup>, 目前, 对其研究多集中于果实, 而对全草的化学成分研究报道较少。为进一步阐明其活性成分, 本实验对黄荆进行了系统的化学成分研究, 从黄荆 95%乙醇提

取物的正丁醇萃取部位分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为异荛草素 (isoorientin, 1)、黄荆诺昔 (vitegnoside, 2)、木犀草素 7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside, 3)、异牡荆昔 (isovitexin, 4)、木犀草素 3'-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸苷 (luteolin-3'-O-β-D-glucuronide, 5)、芹菜素 7-O-β-D-葡萄糖苷 (apigenin-7-O-β-D-glucoside, 6)、山柰酚 3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside, 7)、迷迭香酸甲酯 (methyl

收稿日期: 2013-02-27

作者简介: 黄 婕 (1986—), 在读博士, 主要从事天然药物的提取分离鉴定工作。

\*通信作者 叶文才 Tel: (020)85220936 E-mail: chywc@yahoo.com.cn

rosmarinate, **8**)、5-*O*-咖啡酰基-奎宁酸甲酯 (5-*O*-caffeoyl quinic acid methylester, **9**)、咖啡酸 (caffeic acid, **10**) 和银桦苷 G (grevilloside G, **11**)。化合物 **5**~**11** 为首次从牡荆属植物中分离得到, 化合物 **3**、**4** 为首次从该植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

X—5 型显微熔点测定仪(北京泰克仪器公司); Jasco FT/IR—480 Plus Fourier Transform 红外光谱仪(日本分光株式会社); Jasco V—550 紫外/可见光谱仪(日本分光株式会社); Bruker AV—400 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪(美国 Thermo 公司); Dionex 分析型高效液相色谱仪(美国 Dionex 公司); Cosmosil C<sub>18</sub> 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)(美国 Cosmosil 公司); Varian 制备型高效液相色谱仪(美国 Varian 公司); 柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂); 硅胶 GF254 薄层预制板(烟台化学工业研究所); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); ODS 柱色谱材料(德国 Merck 公司); 所用试剂均为分析纯和色谱纯。

黄荆于 2009 年 9 月采自广东省广州市, 由暨南大学药学院周光雄教授鉴定为黄荆 *Vitex negundo* L. 的全株。植物标本(编号 2009091827) 存于暨南大学药学院。

### 2 提取与分离

黄荆全株 9.0 kg, 95%乙醇渗漉提取 30 h, 提取液减压浓缩至无醇味, 得到总浸膏(600 g), 加适量水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到正丁醇部位(300 g)。正丁醇部位(300 g), 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇(100:0、99:1、98:2、80:20、70:30、50:50、0:100) 梯度洗脱得到 6 个馏份(Fr. A~F)。Fr. B 经反复硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇洗脱得到化合物 **1**(25 mg) 和 **2**(15 mg)。Fr. D 经过硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(100:0、95:5、90:10、80:20、70:30、50:50、0:100) 梯度洗脱, 再经 ODS、Sephadex LH-20 及 HPLC 制备分离纯化, 得到化合物 **3**(20 mg)、**4**(12 mg)、**5**(13 mg) 和 **6**(15 mg)。Fr. E 经 Sephadex LH-20 柱色谱、ODS 柱色谱及制备 HPLC 分离纯化得到化合物 **7**(40 mg)、**8**(10 mg)、**9**(12 mg)、**10**(13 mg) 及 **11**(15 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 棕黄色粉末(甲醇), FeCl<sub>3</sub> 试剂反应

显灰黑色。UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> (nm): 252, 341; IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3 423, 1 851, 1 389, 1 068; ESI-MS *m/z*: 449 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 13.56 (1H, brs, 5-OH), 7.41 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6'), 7.40 (1H, s, H-2'), 6.89 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.66 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, s, H-6), 4.60 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-1"), 4.05 (1H, t, *J* = 8.9 Hz, H-2"), 3.69 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-6"a), 3.41 (1H, dd, *J* = 11.2, 5.3 Hz, H-6"b), 3.11~3.23 (3H, m, H-3"~5"); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 181.8 (C-4), 163.6 (C-2), 163.4 (C-7), 160.7 (C-5), 156.2 (C-9), 149.7 (C-4'), 145.8 (C-3'), 121.4 (C-1'), 118.9 (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.1 (C-2'), 108.9 (C-6), 103.3 (C-10), 102.8 (C-3), 93.5 (C-8), 81.5 (C-5"), 78.9 (C-3"), 73.0 (C-1"), 70.6 (C-2"), 70.2 (C-4"), 61.5 (C-6")。以上数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为异荭草素。

化合物 **2**: 黄色粉末(甲醇), 盐酸镁粉和 Molish 反应均呈阳性, 浓硫酸-香草醛显黄色。UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> (nm): 207, 257, 338; IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3 430, 1 855, 1 390, 1 065; ESI-MS *m/z*: 463 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.67 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2'), 7.64 (1H, dd, *J* = 2.1, 8.5 Hz, H-6'), 6.97 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.83 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.23 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1"), 4.21 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-5"), 3.34~4.23 (3H, m, H-2"~4"), 3.69 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 181.2 (C-2), 168.7 (C-6"), 163.9 (C-7), 162.8 (C-2), 160.9 (C-5), 156.8 (C-9), 150.7 (C-4'), 144.7 (C-3'), 121.5 (C-6'), 120.7 (C-1'), 116.2 (C-5'), 114.0 (C-2'), 103.1 (C-3), 102.6 (C-10), 100.3 (C-1"), 98.4 (C-6), 93.5 (C-8), 74.7 (C-3"), 74.6 (C-5"), 72.4 (C-2"), 70.8 (C-4"), 51.5 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为黄荆诺昔。

化合物 **3**: 黄色粉末(甲醇), 盐酸镁粉和 Molish 反应均呈阳性, 浓硫酸-香草醛显黄色。UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> (nm): 206, 255; IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3 443, 1 857, 1 400, 1 203, 1 077; ESI-MS *m/z*: 449 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.98 (1H, s, 5-OH), 7.43 (1H, dd, *J* = 2.2, 8.2 Hz, H-6'), 7.41 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2'), 6.91 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.74 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.08 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1"), 5.08 (1H,

d,  $J = 7.3$  Hz, H-1''), 3.11~3.72 (5H, m, H-2''~6'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 181.9 (C-4), 164.5 (C-2), 162.9 (C-7), 161.1 (C-5), 156.9 (C-9), 149.9 (C-4'), 145.8 (C-3'), 121.4 (C-1'), 119.1 (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.6 (C-2'), 103.2 (C-10), 103.1 (C-3), 99.9 (C-1''), 99.5 (C-6), 94.7 (C-8), 77.1 (C-5''), 76.4 (C-3''), 73.1 (C-2''), 69.6 (C-4''), 60.6 (C-6''). 以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为木犀草素 7-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末(甲醇), 盐酸镁粉和 Molish 反应均呈阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 270, 302; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 447, 2 943, 1 696, 1 472, 1 032; ESI-MS  $m/z$ : 431 [M-H]<sup>-</sup>。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 13.54 (1H, brs, 5-OH), 7.92 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.52 (1H, s, H-8), 4.60 (1H, d,  $J = 9.8$  Hz, H-1''), 4.05 (1H, t,  $J = 9.1$  Hz, H-2''), 3.69 (1H, d,  $J = 10.7$  Hz, H-6''a), 3.42 (1H, dd,  $J = 10.7, 5.4$  Hz, H-6''b), 3.11~3.23 (3H, m, H-3''~5'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 181.5 (C-4), 163.1 (C-2), 162.8 (C-7), 160.7 (C-5), 160.2 (C-4'), 155.8 (C-9), 128.0 (C-2', 6'), 120.6 (C-10), 115.5 (C-3', 5'), 108.4 (C-6), 102.9 (C-3), 102.3 (C-10), 93.2 (C-8), 81.1 (C-5''), 78.5 (C-1''), 73.6 (C-2''), 70.1 (C-3''), 69.7 (C-4''), 61.0 (C-6''). 以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为异牡荊苷。

化合物 **5**: 黄色粉末(甲醇), 盐酸镁粉和 Molish 反应均呈阳性, 浓硫酸-香草醛显黄色。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 201, 250, 349; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 439, 1 857, 1 398, 1 210, 1 071; ESI-MS  $m/z$ : 463 [M+H]<sup>+</sup>。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.75 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-2'), 7.63 (1H, dd,  $J = 2.1, 8.5$  Hz, H-6'), 6.97 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.80 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-8), 6.18 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-6), 5.03 (1H, d,  $J = 5.8$  Hz, H-1''), 3.15~3.84 (4H, m, H-2''~5'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 181.7 (C-2), 171.2 (C-6''), 165.9 (C-7), 164.3 (C-2), 161.3 (C-5), 157.3 (C-9), 153.6 (C-4'), 145.5 (C-3'), 122.0 (C-6'), 121.4 (C-1'), 116.6 (C-5'), 114.8 (C-2'), 103.5 (C-3), 103.1 (C-10), 101.6 (C-1''), 98.8 (C-6), 94.1 (C-8), 75.7 (C-3''), 74.7 (C-5''), 73.0 (C-2''), 71.8 (C-4''). 以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为木犀草素 3'-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖醛酸苷。

化合物 **6**: 黄色粉末(甲醇), 香草醛-浓硫酸反应显黄色。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 207, 268; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 420, 1 654, 1 179, 1 074; ESI-MS  $m/z$ : 431 [M-H]<sup>-</sup>。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.96 (1H, s, -OH), 10.43 (1H, s, -OH), 7.96 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.87 (1H, s, H-3), 6.83 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 6.44 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 5.07 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1''), 3.15~3.80 (5H, m, H-2''~6'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 181.5 (C-4), 163.1 (C-2), 162.8 (C-7), 160.7 (C-5), 160.2 (C-4'), 155.8 (C-9), 128.0 (C-2', 6'), 120.6 (C-1'), 115.5 (C-3', 5'), 108.4 (C-10), 102.9 (C-3), 102.3 (C-6), 99.5 (C-1''), 94.9 (C-8), 77.2 (C-5''), 76.4 (C-3''), 73.1 (C-2''), 69.6 (C-4''), 60.6 (C-6''). 以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为芹菜素 7-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 **7**: 淡黄色粉末(甲醇), 香草醛-浓硫酸反应显黄色。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 206, 266, 346; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 386, 1 654, 1 300, 1 006; ESI-MS  $m/z$ : 447 [M-H]<sup>-</sup>。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 8.03 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-8), 6.18 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-6), 5.45 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1''), 3.15~3.58 (5H, m, H-2''~6'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 177.3 (C-4), 164.6 (C-7), 161.2 (C-5), 159.9 (C-4'), 156.4 (C-2), 156.1 (C-9), 133.1 (C-3), 130.8 (C-2', 6'), 120.9 (C-1'), 115.1 (C-3', 5'), 103.8 (C-10), 100.8 (C-1''), 98.8 (C-6), 93.7 (C-8), 77.4 (C-5''), 76.4 (C-3''), 74.2 (C-2''), 69.9 (C-4''), 60.8 (C-6''). 以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为山柰酚 3-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 深褐色油状物, 香草醛-浓硫酸反应显鲜红色, 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 201, 333; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 412, 1 671, 1 510; ESI-MS  $m/z$ : 415 [M-H]<sup>-</sup>。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.54 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-7), 7.03 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.94 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6), 6.76 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.71 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.70 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6'), 6.57 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-5'), 6.26 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-8), 5.18 (1H, q,  $J = 8.4, 4.4$  Hz, H-8'), 3.70 (3H, s, H-1''), 3.05 (2H, m, H-7'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 172.2 (C-9'), 168.5 (C-9), 149.6

(C-4), 147.5 (C-7), 146.8 (C-3), 146.1 (C-3'), 145.2 (C-4'), 128.8 (C-1'), 127.7 (C-1), 123.2 (C-6), 123.1 (C-6'), 117.6 (C-2'), 116.5 (C-5), 116.3 (C-5'), 115.2 (C-2), 114.6 (C-8), 75.0 (C-8'), 52.7 (C-1''), 38.0 (C-7')。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为迷迭香酸甲酯。

化合物 **9**: 白色针晶 (甲醇), 香草醛-浓硫酸反应显浅紫红色。ESI-MS  $m/z$ : 369  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.54 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-3'), 7.06 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-5'), 6.96 (1H, dd,  $J = 8.2, 2.1$  Hz, H-9'), 6.78 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-8'), 6.23 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-2'), 3.70 (3H, m, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 175.4 (C-7), 168.3 (C-1'), 149.6 (C-7'), 147.2 (C-3'), 146.8 (C-6'), 127.6 (C-4'), 123.0 (C-9'), 116.6 (C-8'), 115.2 (C-2'), 115.1 (C-5'), 75.9 (C-1), 72.6 (C-4), 72.1 (C-5), 70.4 (C-3), 53.0 (C-8), 38.0 (C-6), 37.8 (C-2)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 5-*O*-咖啡酰基-奎宁酸甲酯。

化合物 **10**: 淡黄色针晶 (甲醇), 香草醛-浓硫酸反应显浅紫红色。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 205; IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 442, 2 998, 1 694, 1 459; ESI-MS  $m/z$ : 181  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.51 (1H, d,  $J = 16$  Hz, H-7), 7.02 (1H, d,  $J = 2$  Hz, H-2), 6.77 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 6.92 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-6), 6.21 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 170.0 (C-9), 149.4 (C-4), 146.8 (C-7), 146.7 (C-3), 127.9 (C-1), 122.8 (C-6), 116.5 (C-2), 116.4 (C-5), 116.0 (C-8)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为咖啡酸。

化合物 **11**: 淡黄色油状物, 香草醛-浓硫酸反应显浅紫红色。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 204, 230; IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 402, 1 642, 1 071; ESI-MS  $m/z$ : 315  $[M-H]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.07 (1H, s, H-2), 6.76 (1H, s, H-4), 6.76 (1H, s, H-6), 4.75 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1'), 3.90 (1H, m, H-6''a), 3.71 (1H, m, H-6''b), 3.69 (2H, t,  $J = 7.0$  Hz, H-8), 3.47 (1H, m, H-2'), 3.46 (1H, m, H-5'), 3.40 (1H, m, H-3'), 3.38 (1H, m, H-4'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 146.8

(C-5), 146.7 (C-3), 132.2 (C-1), 125.3 (C-6), 119.6 (C-2), 117.2 (C-4), 104.6 (C-1'), 78.4 (C-3'), 77.8 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.5 (C-4'), 64.5 (C-8), 62.6 (C-6'), 39.7 (C-7)。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为银桦苷 G。

#### 参考文献

- [1] 王雅静, 何熙, 曾光尧, 等. 黄荆子三萜类化学成分研究 [J]. 中南药学, 2012, 10(6): 409-411.
- [2] 苏泉, 柳伟, 陈蓓蓓. 黄荆子化学成分及药理作用研究进展 [J]. 浙江中医杂志, 2010, 45(6): 462-463.
- [3] 孔靖, 冯学珍, 陈君, 等. 黄荆叶不同溶剂提取物的抗炎镇痛作用研究 [J]. 现代医药卫生, 2011, 27(4): 481-483.
- [4] 孔靖, 冯学珍, 陈君, 等. 黄荆根提取物抗炎镇痛作用研究 [J]. 内蒙古中医药, 2010, 11(22): 34-35.
- [5] 李妍岚, 曾光尧, 周美辰. 黄荆子化学成分研究 [J]. 中南药学, 2009, 7(1): 24-25.
- [6] Sathiamoorthy B, Gupta P, Kumar M, et al. New antifungal flavonoid glycoside from glycosides from *Vitex negundo* [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2007, 17: 239-242.
- [7] 马俊利, 李宁, 李铄. 忍冬叶中黄酮类成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(1): 37-39.
- [8] 王秋红, 刘玉婕, 苏阳, 等. 线叶菊抗感染有效部位化学成分的研究 (I) [J]. 中草药, 2012, 43(1): 43-46.
- [9] Lu Y R, Foo L Y. Flavonoid and phenolic glycosides from *Salvia officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(3): 263-267.
- [10] 李忠, 芦燕玲, 黄静, 等. 吉龙草的黄酮类化学成分研究 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40(33): 16109-16110.
- [11] 王洪平, 曹芳, 杨秀伟. 头花蓼地上部分的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(1): 24-30.
- [12] 沈杰, 叶蕴华, 周亚伟. 藏药甘青青兰的生物活性成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2009, 44(3): 170-175.
- [13] 罗咏婧, 李会军, 李萍, 等. 毛花柱忍冬花蕾化学成分研究 [J]. 林产化学与工业, 2010, 30(1): 73-76.
- [14] 王新雷, 王乃利, 黄文秀, 等. 骨碎补中的苯丙素类成分及其对 UMR 106 细胞增殖作用的影响 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(1): 24-29.
- [15] Saracoglu I, Varel M, Harput U S, et al. Acylated flavonoids and phenol glycosides from *Veronica thymoides* subspecies *pseudocinerea* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(16): 2379-2385.