

苍耳子的化学成分研究

陈洁^{1,2}, 王瑞¹, 师彦平^{1*}

1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 中国科学院西北特色植物资源化学重点实验室, 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃 兰州 730000

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 目的 对苍耳子 *Xanthii Fructus* 的化学成分进行研究。方法 利用正相硅胶柱色谱、反相 ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、重结晶等方法进行分离和纯化, 根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从苍耳子的 95%乙醇提取物中分离得到了 15 个化合物, 分别鉴定为百合内酯(1)、(3*S*, 5*R*, 6*S*, 7*E*)-5, 6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one (2)、7*α*-羟基-β-谷甾醇(3)、豆甾-4-烯-3β, 6*α*-二醇(4)、6'-棕榈酰基-β-胡萝卜苷(5)、β-谷甾醇(6)、β-胡萝卜苷(7)、蛇菰宁(8)、松脂醇(9)、苍耳亭(10)、苍耳皂素(11)、苍耳烯吡喃(12)、对羟基苯甲醛(13)、3-羟基-4-甲氧基反式桂皮醛(14)、槲皮素(15)。结论 化合物 1~5 为首次从苍耳属植物中分离得到, 化合物 8 为首次从苍耳中分离得到。

关键词: 苍耳子; 苍耳; 豆甾-4-烯-3β, 6*α*-二醇; 6'-棕榈酰基-β-胡萝卜苷; 苍耳亭

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)13 - 1717 - 04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.13.003

Chemical constituents from *Xanthii Fructus*

CHEN Jie^{1,2}, WANG Rui¹, SHI Yan-ping¹

1. Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources and Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Xanthii Fructus*. **Methods** The compounds were isolated and purified by chromatography on silica gel, ODS, and Sephadex LH-20 columns, and their structures were determined according to physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Fifteen compounds were obtained and identified as loliolide (1), (3*S*, 5*R*, 6*S*, 7*E*)-5, 6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one (2), 7*α*-hydroxy-β-sitosterol (stigmast-5-ene-3β, 7*α*-diol) (3), stigmast-4-ene-3β, 6*α*-diol (4), 6'-palmitoxyl-β-daucosterin (5), β-sitosterol (6), daucosterol (7), balanophonin (8), pinorexinol (9), xanthatin (10), xanthinosin (11), xanthienopyran (12), *p*-hydroxybenzaldehyde (13), 3-methoxy-4-hydroxy-transcinnamaldehyde (14), and quercetin (15). **Conclusion** Compounds 1—5 are obtained from the plants in *Xanthium* L. for the first time, and compound 8 is isolated from this plant for the first time.

Key words: *Xanthii Fructus*; *Xanthium sibiricum* Patr.; stigmast-4-ene-3β, 6*α*-diol; 6'-palmitoxyl-β-daucosterin; xanthatin

苍耳 *Xanthium sibiricum* Patr. 为菊科 (Compositae) 苍耳属一年生草本植物, 在我国分布广泛, 具有很强的适应性^[1], 其成熟带总苞的果实经炮制为常用中药材苍耳子 *Xanthii Fructus*。苍耳子味辛, 性平、苦温, 归肺经, 有小毒, 具有散风寒、通鼻窍、祛风湿的功效, 主要用于风寒头痛、鼻渊流涕、风疹瘙痒、湿痹拘挛等症的治疗, 为历

代治疗鼻渊头痛的要药^[2]。现代药理研究表明, 中药苍耳子具有抗菌、抗肿瘤、抗氧化、抗炎、降血糖等药理作用^[3]。为进一步阐明其药效物质基础, 为该药材的开发利用提供依据, 本实验对苍耳子 95%乙醇提取物进行了初步化学成分研究, 分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为百合内酯(loliolide, 1)、(3*S*, 5*R*, 6*S*, 7*E*)-5, 6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-

收稿日期: 2013-03-06

基金项目: 中国科学院重要方向性项目 (KSCX2-EW-R-15)

作者简介: 陈洁 (1989—), 女, 山东德州人, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。

Tel/Fax: (0931)4968094 E-mail: jiechen@licp.cas.cn

*通信作者 师彦平 Tel: (0931)4968208 E-mail: shiyp@licp.cas.cn

9-one (2)、7 α -羟基- β -谷甾醇 (7 α -hydroxy- β -sitosterol, 3)、豆甾-4-烯-3 β , 6 α -二醇 (stigmast-4-ene-3 β , 6 α -diol, 4)、6'-棕榈酰基- β -胡萝卜苷 (6'-palmitoxyl- β -daucosterin, 5)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 6)、 β -胡萝卜苷 (β -daucosterol, 7)、蛇菰宁 (balanophonin, 8)、松脂醇 (pinosresinol, 9)、苍耳亭 (xanthatin, 10)、苍耳皂素 (xanthinosin, 11)、苍耳烯吡喃 (xanthienopyran, 12)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxy-benzaldehyde, 13)、3-甲氧基-4-羟基反式桂皮醛 (3-methoxy-4-hydroxy-transcinnamaldehyde, 14)、槲皮素 (quercetin, 15)。化合物 1~5 为首次从苍耳属植物中分离得到, 化合物 8 为首次从苍耳中分离得到。

1 仪器与材料

Varian Inova—400 型超导核磁共振波谱仪 (美国 Varian 公司产品); WFH—203 (ZF—1) 三用紫外分析仪 (上海精科实业有限公司产品); Mettler—AE100 电子分析天平 (瑞士 Mettler 公司); 柱色谱及薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工集团有限公司); Sephadex LH-20 (瑞典 GE Healthcar 公司), ODS 柱色谱填料 (50 μ m, 日本 YMC 公司), 所用溶剂为分析纯或化学纯。

药材购自兰州复兴厚药材有限责任公司, 经中国科学院西北特色植物资源化学重点实验室戚欢阳副研究员鉴定为菊科植物苍耳 *Xanthium sibiricum* Patr. 的干燥成熟带总苞的果实, 标本 (ZY2011X001) 存放于中科院西北特色植物资源化学重点实验室。

2 提取与分离

苍耳子中药饮片 9.0 kg, 粉碎, 用 95%乙醇在 55 $^{\circ}$ C 下回流提取 3 次, 每次 2 h。滤过, 合并滤液, 减压浓缩得总浸膏 1.2 kg, 以水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 合并萃取液, 减压浓缩, 分别得到各部分浸膏。取石油醚部分浸膏 330 g, 经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯 (30:1 $\rightarrow$ 15:1 $\rightarrow$ 10:1 $\rightarrow$ 7:1 $\rightarrow$ 4:1 $\rightarrow$ 2:1 $\rightarrow$ 1:1 $\rightarrow$ 1:0) 梯度洗脱后, 各流分经硅胶柱色谱反复分离纯化, 结合重结晶, 分别得到化合物 3 (40 mg)、4 (5 mg)、5 (6 mg)、6 (2.1 g)、7 (830 mg)、12 (6 mg)、13 (10 mg)。取醋酸乙酯部分浸膏 43 g, 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮 (100:0 $\rightarrow$ 100:1 $\rightarrow$ 80:1 $\rightarrow$ 50:1 $\rightarrow$ 20:1 $\rightarrow$ 10:1 $\rightarrow$ 5:1 $\rightarrow$ 2:1 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱, 得到的各流分经反复硅胶柱色谱并结合 Sephadex LH-20 柱色谱、ODS 柱色谱、制备薄层色谱分别得到化合物 1 (3.7 mg)、2 (4 mg)、8 (10 mg)、

9 (12 mg)、10 (40 mg)、11 (22 mg)、14 (6 mg)、15 (6.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色油状物, 紫外灯 254 nm 下有紫色荧光, 5% H₂SO₄-乙醇不显色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.66 (1H, s, H-7), 4.31 (1H, m, H-3), 2.46 (1H, dt, *J* = 14.1, 3.0 Hz, H-4a), 1.98 (1H, dt, *J* = 14.7, 2.4 Hz, H-2a), 1.79 (3H, s, H-11), 1.76 (1H, m, H-4b), 1.53 (1H, m, H-2b), 1.48 (3H, s, H-10), 1.28 (3H, s, H-9); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 182.5 (C-6), 172.0 (C-8), 112.8 (C-7), 86.7 (C-5), 66.7 (C-3), 47.2 (C-2), 45.5 (C-4), 35.9 (C-1), 30.6 (C-9), 26.9 (C-11), 26.4 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 1 为百合内酯。

化合物 2: 无色胶状物, 紫外灯 254 nm 下有紫色荧光, 5% H₂SO₄-乙醇显黄色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.01 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 6.27 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 3.89 (1H, m, H-3), 2.27 (3H, s, H-10), 1.18 (6H, s, H-11, 13), 0.96 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 197.5 (C-9), 142.5 (C-7), 132.6 (C-8), 69.4 (C-6), 67.3 (C-5), 63.9 (C-3), 46.6 (C-4), 40.5 (C-2), 35.1 (C-1), 29.3 (C-10), 28.2 (C-12), 24.9 (C-11), 19.8 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 2 为 (3*S*, 5*R*, 6*S*, 7*E*)-5, 6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one。

化合物 3: 白色粉末, ¹³C-NMR (DEPT) 显示有 29 个碳信号, 其中有 2 个连氧次甲基 (δ 71.3, 65.3) 和 1 个三取代双键 (δ 146.2, 123.8), 以上信息可推测其分子式为 C₂₉H₅₀O₂, 不饱和度为 5。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.59 (1H, d, *J* = 5.4 Hz, H-6), 3.83 (1H, brs, H-7), 3.58 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 0.85 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-29), 0.83 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-26), 0.82 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-27), 0.69 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 146.2 (C-5), 123.8 (C-6), 71.3 (C-3), 65.3 (C-7), 55.7 (C-17), 49.5 (C-14), 45.8 (C-24), 42.3 (C-4, 13), 42.1 (C-9), 40.4 (C-12), 37.5 (C-10), 37.4 (C-8), 36.9 (C-1), 36.1 (C-20), 33.9 (C-22), 31.8 (C-2), 29.1 (C-25), 28.9 (C-16), 25.9 (C-23), 25.3 (C-15), 23.1 (C-28), 21.2 (C-11), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 18.9 (C-21), 18.2 (C-19), 12.0 (C-29), 11.6 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 3 为 7 α -羟基- β -谷甾醇。

化合物 **4**: 白色粉末, ^{13}C -NMR (DEPT) 显示有 29 个碳信号, 其中有 2 个连氧次甲基 (δ 71.3, 65.3) 和 1 个三取代双键 (δ 146.2, 123.8), 以上信息可推测其分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$, 不饱和度为 5。与化合物 **3** 相比较, 只是双键和连氧次甲基的位置发生了变化。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.55 (1H, brs, H-4), 4.22 (1H, m, H-3), 4.18 (1H, m, H-6), 1.02 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-21), 0.84 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-29), 0.82 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-26), 0.80 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-27), 0.71 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 147.6 (C-5), 128.7 (C-4), 74.2 (C-3), 68.0 (C-6), 56.1 (C-17), 51.2 (C-14), 45.8 (C-24), 42.3 (C-13), 42.1 (C-9), 40.5 (C-12), 39.7 (C-7), 39.1 (C-10), 36.8 (C-8), 36.7 (C-1), 36.1 (C-20), 33.9 (C-22), 31.9 (C-2), 29.2 (C-25), 28.9 (C-16), 26.1 (C-23), 25.4 (C-15), 23.1 (C-28), 21.2 (C-11), 20.9 (C-26), 19.8 (C-27), 18.9 (C-21), 18.7 (C-19), 12.2 (C-29), 12.0 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为豆甾-4-烯-3 β , 6 α -二醇。

化合物 **5**: 淡黄色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.35 (1H, brs, H-6), 4.37 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 4.30 (1H, m, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 174.2 (C-1''), 140.3 (C-5), 122.0 (C-6), 101.3 (C-1'), 79.9 (C-3), 76.2 (C-5'), 73.7 (C-3'), 73.3 (C-2'), 70.4 (C-4'), 63.7 (C-6'), 56.7 (C-14), 56.2 (C-17), 50.1 (C-9), 45.7 (C-24), 42.3 (C-13), 40.5 (C-12), 39.7 (C-4), 38.9 (C-10), 37.2 (C-1), 36.1 (C-20), 34.3 (C-7), 33.9 (C-22), 31.9 (C-2), 31.8 (C-8), 29.6 (C-23), 29.1 (C-26), 28.2 (C-16), 26.2 (C-28), 24.2 (C-15), 21.2 (C-11), 19.8 (C-27), 19.1 (C-21), 18.7 (C-25), 19.3 (C-19), 14.1 (C-16''), 11.9 (C-29), 11.8 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 6'-棕榈酰基- β -胡萝卜素。

化合物 **6**: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 136~137 $^{\circ}\text{C}$, 与 β -谷甾醇对照品在多种溶剂系统展开进行 TLC 对照, Rf 值及显色行为一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **6** 为 β -谷甾醇。

化合物 **7**: 白色粉末, mp 298~300 $^{\circ}\text{C}$, 与 β -胡萝卜素对照品在多种溶剂系统展开进行 TLC 对照, Rf 值及显色行为一致, 且混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 **7** 为 β -胡萝卜素。

化合物 **8**: 黄色油状物。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.61 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9'), 7.41 (1H, d,

$J = 15.8$ Hz, H-7'), 7.11 (1H, s, H-6'), 7.02 (1H, s, H-2'), 6.89 (1H, s, H-2), 6.88 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 6.87 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.60 (1H, dd, $J = 15.8$, 7.8 Hz, H-8'), 5.62 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-7), 3.95 (2H, m, H-9), 3.93 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 193.2 (-CHO), 153.1 (C-7'), 151.5 (C-4'), 146.7 (C-3), 145.9 (C-4), 144.8 (C-3'), 132.2 (C-5'), 129.1 (C-1), 128.1 (C-1'), 126.4 (C-8'), 119.4 (C-6), 118.1 (C-6'), 114.5 (C-5), 112.3 (C-2'), 108.7 (C-2), 88.9 (C-7), 63.9 (C-9), 56.1 (3'-OCH₃), 56.0 (3-OCH₃), 53.0 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为蛇菰宁。

化合物 **9**: 白色胶状物。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.88 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 2'), 6.88 (2H, s, H-5, 5'), 6.81 (2H, dd, $J = 2.0$, 8.0 Hz, H-6, 6'), 4.72 (2H, s, H-7, 7'), 4.22 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.88 (6H, s, 2 $\times$ -OCH₃), 3.85 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.08 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 146.7 (C-3, 3'), 145.2 (C-4, 4'), 132.9 (C-1, 1'), 118.9 (C-6, 6'), 114.2 (C-5, 5'), 108.6 (C-2, 2'), 85.9 (C-7, 7'), 71.7 (C-9, 9'), 55.9 (3, 3'-OCH₃), 54.1 (C-8, 8')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为松脂醇。

化合物 **10**: 无色块状晶体 (石油醚-丙酮)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.07 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-2), 6.29 (1H, dd, $J = 9.1$, 3.3 Hz, H-5), 6.20 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-3), 6.20 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-13a), 5.49 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-13b), 4.29 (1H, dt, $J = 12.2$, 2.6 Hz, H-8), 3.08 (1H, m, H-10), 2.80 (1H, ddd, $J = 16.7$, 9.1, 2.5 Hz, H-6a), 2.56 (1H, dt, $J = 12.2$, 2.6 Hz, H-7), 2.38 (1H, ddd, $J = 12.8$, 3.9, 2.6 Hz, H-9b), 2.30 (3H, s, H-15), 2.20 (1H, ddd, $J = 16.7$, 12.2, 3.3 Hz, H-6b), 1.85 (1H, dt, $J = 12.8$, 3.9 Hz, H-9a), 1.16 (3H, d, $J = 7.4$ Hz, H-14); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 198.2 (C-4), 169.5 (C-12), 148.3 (C-2), 144.4 (C-1), 139.0 (C-11), 138.0 (C-5), 124.4 (C-3), 118.6 (C-13), 81.2 (C-8), 47.2 (C-7), 36.4 (C-9), 28.9 (C-10), 27.6 (C-15), 26.9 (C-6), 18.6 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为苍耳亭。

化合物 **11**: 无色油状物。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.16 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-13b), 5.52 (1H, dd, $J = 8.7$, 3.1 Hz, H-5), 5.45 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-13a), 4.24 (1H, dt, $J = 12.4$, 2.8 Hz, H-8), 2.47 (1H, m, H-6a), 2.30 (1H, m, H-9b), 2.17 (3H, s, H-15), 2.02

(1H, m, H-6b), 1.77 (1H, m, H-9a), 1.14 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 208.0 (C-4), 170.1 (C-12), 146.2 (C-1), 139.6 (C-11), 121.6 (C-5), 118.4 (C-13), 82.0 (C-8), 48.1 (C-7), 42.6 (C-3), 37.0 (C-9), 34.3 (C-2), 33.9 (C-10), 30.0 (C-15), 25.8 (C-6), 18.4 (C-14)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为苍耳皂素。

化合物 **12**: 淡黄色粉末, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$, ESI-MS m/z : 317.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.10 (1H, brs, 5-OH), 7.47 (1H, s, H-4), 7.11 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-3), 6.52 (1H, dd, $J = 14.8, 11.2$ Hz, H-10), 6.17 (1H, dd, $J = 14.8, 11.2$ Hz, H-11), 6.10 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-8), 5.87 (1H, dt, $J = 14.8, 7.2$ Hz, H-12), 5.74 (1H, dd, $J = 14.8, 6.8$ Hz, H-9), 3.58 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-14), 2.61 (3H, d, $J = 1.5$ Hz, H-15), 2.29 (2H, m, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 169.8 (C-6), 150.8 (C-5), 144.9 (C-3a), 144.6 (C-2), 135.2 (C-10), 135.2 (C-8a), 134.8 (C-12), 131.5 (C-11), 127.1 (C-8b), 125.9 (C-9), 121.7 (C-3), 121.3 (C-4a), 114.3 (C-4), 81.5 (C-8), 62.0 (C-14), 37.1 (C-13), 16.0 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **12** 为苍耳烯吡喃。

化合物 **13**: 淡黄色油状物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.72 (1H, s, -CHO), 9.40 (1H, brs, -OH), 7.70 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.85 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 190.6 (-CHO), 165.3 (C-4), 132.2 (C-2, 6), 127.3 (C-1), 116.2 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **13** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **14**: 淡黄色油状物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.65 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-3'), 7.40 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-1'), 7.12 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6), 7.07 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.96 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.59 (1H, dd, $J = 16.0, 7.7$ Hz, H-2'), 3.95 (3H, s, 3-OCH₃)。其中3个芳香氢质子信号 δ 7.12, 7.07, 6.96 的耦合常数说明存在苯环的 ABX 耦合系统, 为 1, 3, 4 取代苯环。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 194.0 (C-3'), 153.1 (C-1'), 148.9 (C-4), 146.9 (C-3), 126.6 (C-1), 126.4 (C-2'), 124.0 (C-6), 114.9 (C-5), 109.5 (C-2), 56.0 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **14** 为 3-甲氧基-4-羟基反式桂皮醛。

化合物 **15**: 黄绿色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.49 (1H, brs, 5-OH), 10.80 (1H, brs,

7-OH), 9.62 (1H, brs, 3'-OH), 9.38 (1H, brs, 3-OH), 9.32 (1H, s, 4'-OH), 7.67 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 175.8 (C-4), 163.9 (C-7), 160.7 (C-9), 156.1 (C-2), 147.7 (C-5), 146.8 (C-4'), 145.0 (C-3'), 135.7 (C-3), 121.9 (C-1'), 119.9 (C-6'), 115.6 (C-5'), 115.0 (C-2'), 103.0 (C-10), 98.1 (C-6), 93.3 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **15** 为槲皮素。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [3] 崔秀荣, 马海波, 张旗, 等. 苍耳子的化学成分和临床应用研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2012, 27(6): 614-618.
- [4] Chen B N, Yang G E, Li J K, et al. Cytotoxic constituents from *Viscum coloratum* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(4): 547-549.
- [5] D'Abrosca B, DellaGreca M, Fiorentino A, et al. Structure elucidation and phytotoxicity of C_{13} nor-isoprenoids from *Cestrum parqui* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(4): 497-505.
- [6] Greca M D, Monaco P, Previtera L, et al. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(6): 1430-1435.
- [7] Chaudhuri P K. A labdane diterpenoid and sterol from *Lagerstoemia Lancasteri* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(12): 3361-3362.
- [8] Kuo Y H, Yeh M H. Chemical constituents of heartwood of *Bauhinia purpurea* [J]. *J Chin Chem Soc*, 1997, 44(4): 379-383.
- [9] Mitsumasa H, Tomoko K, Kazuo I, et al. Balanophonin, a new neo-lignan from *Balanophora japonica* Makino [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(4): 1525-1527.
- [10] Li W J, Zhang Z H, Cheng X L, et al. Two new compounds isolated from *Liriope muscari* [J]. *Molecules*, 2012, 17(8): 8773-8781.
- [11] 胡冬燕, 杨顺义, 袁呈山, 等. 苍耳化学成分的分离与鉴定 [J]. 中草药, 2012, 43(4): 640-644.
- [12] Lee C L, Huang P C, Hsieh P W, et al. (-)-Xanthienopyran, a new inhibitor of superoxide anion generation by activated neutrophils, and further constituents of the seeds of *Xanthium strumarium* [J]. *Planta Med*, 2008, 74(10): 1276-1279.
- [13] 胡长玲, 郑承剑, 程瑞斌, 等. 苦荞麦根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(5): 866-868.
- [14] 刘岱琳, 庞发根, 张家欣, 等. 密花石豆兰的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(2): 103-107.
- [15] 张忠立, 左月明, 徐璐, 等. 三白草黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1490-1493.