

• 化学成分 •

薄荷化学成分的研究

徐凌玉^{1,2}, 李振麟², 蔡芷辰^{1,2}, 钱士辉^{1,2*}

1. 南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210046

2. 江苏省中医药研究院 中药资源室, 江苏 南京 210028

摘要: 目的 对薄荷 *Mentha haplocalyx* 的化学成分进行研究。方法 采用多种柱色谱技术进行分离纯化, 并通过波谱分析方法鉴定化合物的结构。结果 从薄荷乙醇提取物中分离得到了 11 个化合物, 分别鉴定为薄荷木酚素(1)、5-羟基-6, 7, 8, 4'-四甲氧基黄酮(2)、桦木酸(3)、橙皮素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷(4)、龙胆酸-5-*O*-β-*D*-(6'-水杨酰基)-葡萄糖苷(5)、蒙花苷(6)、刺槐素(7)、5-羟基-6, 7, 8, 3', 4'-五甲氧基黄酮(8)、5, 6, 4'-三羟基-7, 8-二甲氧基黄酮(9)、田蓟苷(10)、藿香苷(11)。结论 化合物 1 为新的木酚素类化合物, 命名为薄荷木酚素; 化合物 2 为新天然产物; 化合物 4 为首次从唇形科中分离得到; 化合物 3、5 为首次从薄荷属中分离得到。

关键词: 薄荷; 薄荷木酚素; 5-羟基-6, 7, 8, 4'-四甲氧基黄酮; 桦木酸; 橙皮素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷; 田蓟苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)20-2798-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.20.002

Chemical constituents from *Mentha haplocalyx*XU Ling-yu^{1,2}, LI Zhen-lin², CAI Zhi-chen^{1,2}, QIAN Shi-hui^{1,2}

1. College of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China

2. Laboratory of Natural Medicinal Resources, Jiangsu Province Academy of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from *Mentha haplocalyx*. **Methods** Compounds were isolated and purified by various chromatographic techniques, and their structures were identified by spectral analysis. **Results** Eleven compounds were isolated and identified, including menthalignin (1), 5-hydroxy-6, 7, 8, 4'-tetramethoxyflavone (2), betulinic acid (3), hesperetin 7-*O*-β-*D*-glucopyranoside (4), gentisic acid 5-*O*-β-*D*-(6'-salicylyl)-glucopyranoside (5), linarin (6), acatin (7), 5-hydroxy-6, 7, 8, 3', 4'-pentamethoxyflavone (8), 5, 6, 4'-trihydroxy-7, 8-dimethoxyflavone (9), tilianin (10), and agastachoside (11). **Conclusion** Compound 1 is a new lignan named menthalignin; compound 2 is a new natural product; compound 4 is isolated from the plants in Labiatae for the first time, and compounds 3 and 5 are firstly reported in the plants of *Mentha* L.

Key words: *Mentha haplocalyx* Briq.; menthalignin; 5-hydroxy-6, 7, 8, 4'-tetramethoxyflavone; betulinic acid; hesperetin-7-*O*-β-*D*-glucopyranoside; tilianin

薄荷为唇形科植物薄荷 *Mentha haplocalyx* Briq. 的干燥地上部分, 味辛凉, 是一味常用的解表药, 具有宣散风热、清头目、透疹之功效, 常用于治疗风热感冒、风温初起、头痛、目赤、喉痹、口疮、风疹、麻疹、胸胁胀闷等病症^[1]。现代药理研究表明, 薄荷具有祛痰、抗炎镇痛、抗肿瘤, 兴奋中枢神经系统、促进透皮吸收等作用^[2]。目前,

从薄荷中分离得到化学成分主要有挥发油类、黄酮类、氨基酸类等^[3-6]。本实验对薄荷提取物的正丁醇和石油醚萃取部位进行了分离纯化研究, 共分离鉴定了 11 个化合物, 分别为薄荷木酚素(menthalignin, 1)、5-羟基-6, 7, 8, 4'-四甲氧基黄酮(5-hydroxy-6, 7, 8, 4'-tetramethoxyflavone, 2)、桦木酸(betulinic acid, 3)、橙皮素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷(hesperetin 7-*O*-β-*D*-

收稿日期: 2013-05-21

基金项目: 国家“十二五”支撑计划项目(2011BA104B06)

作者简介: 徐凌玉(1989—), 女, 江苏南通人, 硕士研究生, 研究方向为中药资源化学。Tel: 15850776545 E-mail: fenseyumi@163.com

*通信作者 钱士辉 Tel: (025)85639644 E-mail: njqsh2005@126.com

glucopyranoside, **4**)、龙胆酸-5-*O*- β -*D*-(6'-水杨酰基)-葡萄糖苷 [gentisic acid 5-*O*- β -*D*-(6'-salicylyl)-glucopyranoside, **5**]、蒙花苷 (linarin, **6**)、刺槐素 (acatin, **7**)、5-羟基-6, 7, 8, 3', 4'-五甲氧基黄酮 (5-hydroxy-6, 7, 8, 3', 4'-pentamethoxyflavone, **8**)、5, 6, 4'-三羟基-7, 8-二甲氧基黄酮 (5, 6, 4'-trihydroxy-7, 8-dimethoxyflavone, **9**)、田蓟苷 (tilianin, **10**)、藿香苷 (agastachoside, **11**)。其中, 化合物 **1** 为新木酚素类化合物, 命名为薄荷木酚素, 化合物 **2** 为新天然产物, 化合物 **4** 首次从唇形科中分离得到, 化合物 **3**、**5** 首次从薄荷属中分离得到。

1 仪器与材料

Brucker AV-300 型核磁共振仪、Tensor 27 红外光谱仪(德国 Bruker 公司); Waters SYNAPT G2-S Q-TOF-MS (Waters 公司); B-540 熔点测试仪、Buchi 型旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司); Dr Flash II 中低压制备色谱(中国利穗科技有限公司); D101 型大孔树脂(天津欧瑞生物科技有限公司); Sephadex LH-20 和 RP-C₁₈ 反相制备色谱填料(Merck 公司); MDS-5-300 反相制备色谱填料(200~300 目, 北京麦迪生新技术开发中心); MCI 反相柱色谱填料(CHP20P, 70~150 μ m)(日本 Mitsubishi Chemical Corporation 产品); 薄层色谱及柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂); RP₁₈ F₂₅₄ 反相薄层板(Merck 公司); 制备色谱试剂为甲醇(色谱纯), 其他试剂均为分析纯。

药材(批号 110517)于 2011 年 7 月购自南京正草堂有限公司, 产自江苏泰州市, 经江苏省中医药研究院钱士辉研究员鉴定为唇形科薄荷 *Mentha haplocalyx* Briq. 的干燥地上部分, 凭证标本(M20110517)存放于江苏省中医药研究院中药资源室。

2 提取与分离

干燥薄荷地上部分 14 kg, 依次用 80%乙醇和 40%乙醇回流提取, 各 2 次, 每次 2 h, 合并提取液浓缩至干浸膏, 分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到石油醚部位浸膏 208.5 g、醋酸乙酯部位浸膏 320.9 g、正丁醇部位浸膏 405.3 g。正丁醇部位浸膏经 D101 型大孔树脂柱色谱, 依次用水及 30%、70%、95%乙醇洗脱, 得到 4 个流分 Fr. 1~4。4 个流分分别经过 MCI 柱色谱(甲醇-水洗脱)、ODS 柱色谱(甲醇-水洗脱)、Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇-水洗脱)、中压制备色谱(甲醇-水洗脱)进一步

分离纯化, 从 Fr. 1 中分离得到化合物 **1** (7.8 mg)、**4** (8.4 mg) 和 **5** (4.6 mg); 从 Fr. 2 中分离得到化合物 **6** (401.8 mg) 和 **11** (5.2 mg); 从 Fr. 3 中分离得到化合物 **10** (30.6 mg)。石油醚部位浸膏经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(99:1、50:1、30:1、20:1、1:1)梯度洗脱, 得到 5 个流分(A~E), 反复经过 Sephadex LH-20 柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)及重结晶分离纯化, 从 B 流分中得到化合物 **2** (6.9 mg) 和 **8** (12.4 mg); 从 C 流分中得到化合物 **3** (6.5 mg) 和 **7** (209.8 mg); 从 D 流分中得到化合物 **9** (10.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 深绿色无色形粉末(甲醇); HR-ESI-MS m/z : 309.039 8 [$M-H$]⁻ (计算值 309.039 9), 分子式 C₁₇H₁₀O₆; mp>300 °C; IR 光谱显示该化合物结构中含有羧基(1 691.7 cm⁻¹)、羟基(3 358.1~3 067.5 cm⁻¹); 由 ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) 和 DEPT135 谱图显示化合物含有 17 个碳信号, 其中包括 6 个次甲基、5 个含氧芳香季碳、5 个季碳和 1 个羧基。化合物 mongolicumin A 与文献数据对照^[7], 分子式中少 1 个 COOH, 通过 HMBC 和 HSQC 实验进一步确定化合物 **1** 的 C-8'位缺少 1 个羧基。在 HMBC 谱中, δ_H 8.08 与 δ_C 123.0 (C-1)、121.1 (C-6)、167.5 (C-9) 和 110.7 (C-8') 相关, δ_H 7.63 与 δ_C 110.0 (C-1'), 123.0 (C-2)、127.1 (C-7)、127.0 (C-8) 和 167.5 (C-9) 相关, 可推断出 C-8'位无羧基取代, C-8 位羧基取代仍存在。因此, 确定了化合物 **1** 的结构(图 1), 并命名为薄荷木酚素, 具体 NMR 数据见表 1。

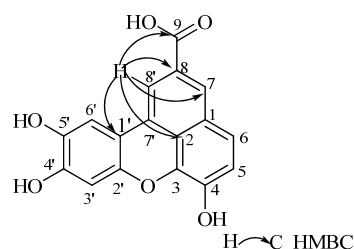


图 1 化合物 **1** 的主要 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlation of compound **1**

化合物 **2**: 淡黄色粉末(甲醇); ESI-MS m/z : 359 [$M+H$]⁺. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.73 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 7.15 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.98 (1H, s, H-3), 4.03 (3H, s, 4-OCH₃), 3.92 (3H, s, 7-OCH₃), 3.87 (3H, s, 8-OCH₃), 3.82 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 182.6 (C-4), 163.7 (C-2), 162.5 (C-4'),

表1 化合物1及 mongolicumin A 的 ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)、 ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 和 HMBC 相关数据
Table 1 ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), and HMBC data of compound 1 and mongolicumin A

碳位	化合物 1			mongolicumin A	
	δ_{C}	δ_{H}	HMBC	δ_{C}	δ_{H}
1	123.0			125.8	
2	123.0			123.3	
3	136.0			136.7	
4	140.9			141.8	
5	119.6	7.23 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)	C-3, C-4	120.0	7.25 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)
6	121.1	7.44 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)	C-1, C-2, C-7	121.4	7.46 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)
7	127.1	8.08 (1H, s)	C-1, C-6, C-9, C-8'	128.4	8.05 (1H, s)
8	127.0			126.2	
9	167.5			167.8	
1'	110.0			109.7	
2'	144.8			146.4	
3'	103.8	6.58 (1H, s)	C-1', C-2', C-4', C-5'	103.9	6.62 (1H, s)
4'	148.0			148.6	
5'	142.5			142.1	
6'	108.1	7.22 (1H, s)	C-4', C-5', C-7'	112.5	7.40 (1H, s)
7'	126.4			123.0	
8'	110.7	7.63 (1H, s)	C-2, C-7, C-8, C-9, C-1'	122.3	
9'				171.6	

148.5 (C-5), 128.3 (C-2', 6'), 122.7 (C-1'), 114.7 (C-5', 3'), 103.3 (C-3), 61.8 (C-7), 61.4 (C-8), 60.5 (C-6), 55.5 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为 5-羟基-6, 7, 8, 4'-四甲氧基黄酮。

化合物 **3**: 白色针晶 (氯仿-甲醇); ESI-MS m/z : 456 $[\text{M}]^+$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.97 (3H, s, H-23), 0.77 (3H, s, H-24), 0.85 (3H, s, H-25), 0.98 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-27), 1.69 (3H, s, H-29), 3.01 (1H, dt, $J = 4.5, 16$ Hz, H-19), 3.19 (1H, dd, $J = 5.0, 11.5$ Hz, H-3a), 4.60 (1H, dd, $J = 1.5, 2.0$ Hz, H-29a), 4.74 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-29b); ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 38.4 (C-1), 27.1 (C-2), 76.7 (C-3), 38.3 (C-4), 54.8 (C-5), 17.9 (C-6), 33.8 (C-7), 41.1 (C-8), 50.5 (C-10), 20.8 (C-11), 25.0 (C-12), 37.5 (C-13), 41.9 (C-14), 30.0 (C-15), 31.6 (C-16), 55.3 (C-17), 46.5 (C-18), 48.5 (C-19), 150.2 (C-20), 29.1 (C-21), 36.3 (C-22), 28.0 (C-23), 15.7 (C-24), 16.0 (C-25), 15.8 (C-26), 14.32 (C-27), 177.1 (C-28), 18.8 (C-29), 109.5 (C-30)。上述数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为桦木酸。

化合物 **4**: 白色无定形粉末 (甲醇); 盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性, 提示为黄酮苷类化合物, 经酸水解后通过 TLC 检识, 结果显示含有葡萄糖; ESI-MS m/z : 503 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.03 (1H, s, 5-OH), 9.09 (1H, s, 3'-OH), 5.52 (1H, dd, $J = 3.0, 12.3$ Hz, H-2), 2.74 (1H, dd, $J = 3.3, 17.4$ Hz, H-3), 6.13 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.15 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.92 (1H, s, H-2'), 6.95 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 6.88 (1H, d, $J = 8.6, \text{H-6'}$); ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 78.4 (C-2), 42.1 (C-3), 197.0 (C-4), 162.4 (C-5), 96.4 (C-6), 165.2 (C-7), 95.4 (C-8), 162.5 (C-9), 103.2 (C-10), 130.8 (C-1'), 114.1 (C-2'), 146.4 (C-3'), 148.1 (C-4'), 111.9 (C-5'), 117.7 (C-6'), 99.5 (C-1''), 73.0 (C-2''), 77.0 (C-3''), 69.4 (C-4''), 76.2 (C-5''), 60.5 (C-6''), 55.6 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为橙皮素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 459 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.76 (1H, d, $J = 9.0, 3.1$ Hz, H-3), 7.23 (1H, d, $J = 9.0, 3.1$

Hz, H-4), 7.41 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-6), 10.45 (1H, s, H-7), 4.86 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.25 (1H, m, H-2'), 3.29 (1H, m, H-3'), 3.32 (1H, m, H-4'), 3.78 (1H, m, H-5'), 4.36 (1H, dd, $J = 11.7, 7.2$ Hz, H-6'a), 4.63 (1H, dd, $J = 11.7, 1.8$ Hz, H-6'b), 6.95 (1H, m, H-3''), 7.54 (1H, ddd, $J = 7.5, 7.8, 1.8$ Hz, H-4''), 6.97 (1H, m, H-5''), 7.76 (1H, dd, $J = 1.5, 7.8$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 125.1 (C-1), 156.2 (C-2), 117.3 (C-3), 117.5 (C-4), 149.2 (C-5), 112.6 (C-6), 171.3 (C-7), 101.2 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.0 (C-3'), 70.0 (C-4'), 72.9 (C-5'), 64.5 (C-6'), 112.9 (C-1''), 160.1 (C-2''), 117.1 (C-3''), 135.7 (C-4''), 119.2 (C-5''), 129.9 (C-6''), 168.5 (C-7''). 以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为龙胆酸-5- O - β -D-(6'-水杨酰基)-葡萄糖苷。

化合物 **6**: 淡黄色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 593 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.91 (1H, s, 5-OH), 8.07 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.16 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.94 (1H, s, H-3), 6.80 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.45 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.08 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1), 4.52 (1H, s, Rha-H-1), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 1.09 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.9 (C-2), 103.8 (C-3), 182.0 (C-4), 161.1 (C-5), 99.6 (C-6), 162.9 (C-7), 94.7 (C-8), 156.9 (C-9), 105.4 (C-10), 122.6 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 114.6 (C-3', 5'), 162.4 (C-4'), 99.3 (C-1''), 72.9 (C-2''), 76.2 (C-3''), 70.6 (C-4''), 75.5 (C-5''), 66.0 (C-6''), 100.5 (C-1), 70.2 (C-2), 69.5 (C-3), 72.0 (C-4), 68.2 (C-5), 17.7 (C-6), 55.5 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为蒙花苷。

化合物 **7**: 淡黄色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 283 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 10.85 (1H, s, 7-OH), 8.04 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.11 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.86 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 3.85 (3H, s, 4'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.2 (C-2), 103.4 (C-3), 181.6 (C-4), 161.3 (C-5), 98.9 (C-6), 164.1 (C-7), 93.8 (C-8), 157.2 (C-9), 103.6 (C-10), 122.7 (C-1'), 128.2 (C-2', 6'), 114.4 (C-3', 5'), 162.2 (C-4'), 55.7 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为刺槐素。

化合物 **8**: 黄色针晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 388 $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.69 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.52 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.10 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.70 (1H, s, H-3), 4.20 (3H, s, 7-OCH₃), 4.07 (3H, s, 8-OCH₃), 4.07 (3H, s, 6-OCH₃), 4.06 (3H, s, 3'-OCH₃), 4.05 (3H, s, 4'-OCH₃), 12.62 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl₃) δ : 163.1 (C-2), 102.9 (C-3), 182.8 (C-4), 145.8 (C-5), 136.6 (C-6), 152.4 (C-7), 133.1 (C-8), 150.1 (C-9), 106.9 (C-10), 123.5 (C-1'), 109.1 (C-2'), 150.0 (C-3'), 152.7 (C-4'), 111.6 (C-5'), 120.4 (C-6'), 62.3 (6-OCH₃), 61.3 (7-OCH₃), 61.6 (8-OCH₃), 56.3 (3'-OCH₃), 56.2 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为 5-羟基-6, 7, 8, 3', 4'-五甲氧基黄酮。

化合物 **9**: 淡黄色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 329 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.52 (1H, s, 5-OH), 10.36 (1H, s, 4'-OH), 9.05 (1H, s, OH-6), 7.95 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.97 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, s, H-3), 3.96 (3H, s, 7-OCH₃), 3.92 (3H, s, 8-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.9 (C-2), 102.3 (C-3), 182.4 (C-4), 141.7 (C-5), 134.1 (C-6), 147.9 (C-7), 132.8 (C-8), 143.0 (C-9), 106.0 (C-10), 121.2 (C-1'), 128.3 (C-2'), 116.0 (C-3'), 161.4 (C-4'), 116.1 (C-5'), 128.3 (C-6'), 61.7 (OCH₃), 60.8 (OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为 5, 6, 4'-三羟基-7, 8-二甲氧基黄酮。

化合物 **10**: 淡黄色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 447 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.87 (3H, s, 4'-OCH₃), 6.86 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.45 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.96 (1H, s, H-3), 7.14 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 8.08 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 12.91 (1H, s, 5-OH), 5.06 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1'), 3.69 (1H, m, Glc-H-2''), 3.16 (1H, m, Glc-H-3''), 3.44 (1H, m, Glc-H-4''), 3.30 (1H, m, Glc-H-5''), 3.25 (1H, m, Glc-H-6''a), 3.46 (1H, m, Glc-H-6''b); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.0 (C-4), 163.7 (C-7), 162.9 (C-2), 162.4 (C-9), 161.0 (C-4'), 156.9 (C-5), 128.4 (C-2', 6'), 122.6 (C-1'), 114.5 (C-3', 5'), 103.7 (C-3), 99.8 (C-3''), 99.5 (C-6), 94.8 (C-8), 77.1 (C-3''), 76.4 (C-5''), 73.0 (C-2''), 69.5 (C-4''), 60.5 (C-6''), 55.5 (OCH₃)。以上数据与文献

报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为田蓟苣。

化合物 **11**: 淡黄色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 487.1 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.90 (1H, s, 5-OH), 8.07 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.14 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.95 (1H, s, H-3), 6.82 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.45 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.12 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 2.01 (3H, s, CH₃CO); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 162.7 (C-2), 103.7 (C-3), 181.9 (C-4), 156.8 (C-5), 99.5 (C-6), 163.7 (C-7), 94.8 (C-8), 162.4 (C-9), 105.4 (C-10), 122.6 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 114.5 (C-3', 5'), 161.0 (C-4'), 99.6 (C-1''), 72.9 (C-2''), 76.1 (C-3''), 69.7 (C-4''), 73.8 (C-5''), 63.3 (C-6''), 55.5 (4'-OCH₃), 170.0 (CH₃CO), 20.5 (CH₃CO)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为藿香苷。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 楚遵雷. 薄荷的化学成分和临床药理作用 [J]. 齐鲁药事, 2009, 28(9): 545-546.
- [3] 曾建伟, 钱士辉, 吴锦忠, 等. 薄荷非挥发性成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(5): 400-402.
- [4] Ali M S, Saleem M, Ahmad W, *et al.* A chlorinated monoterpene ketone, acylated β -sitosterol glycosides and a flavanone glycoside from *Mentha longifolia* (Lamiaceae) [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59: 889-895.
- [5] 陈秋林, 姚 成. 中药薄荷草中氨基酸的测定 [J]. 南京体育学院学报, 2003, 2(4): 60-63.
- [6] 徐玉婷. 湖北栽培薄荷挥发油化学成分气相色谱-质谱分析 [J]. 湖北中医药大学学报, 2011, 23(1): 26-29.
- [7] Shi S Y, Zhou Q, Peng H, *et al.* Four new constituents from *Taraxacum mongolicum* [J]. *Chin Chem Lett*, 2007, 18(11): 1367-1370.
- [8] Li S, Lo C Y, Ho C T. Hydroxylated polymethoxy-flavones and methylated flavonoids in sweet orange (*Citrus sinensis*) peel [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54: 4176-4185.
- [9] 王 岩, 苏丙贺, 周晓玉, 等. 水红花子炮制品化学成分研究 [J]. 辽宁中医杂志, 2012, 39(3): 505-508.
- [10] 郑 健, 高慧媛, 陈广通, 等. 留兰香的活性成分 (I) [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(3): 145-147.
- [11] 顾晓洁, 李友宾, 穆 军, 等. 夏枯草中的新酚苷类成分 [J]. 药学学报, 2011, 46(5): 561-563.
- [12] 邹海艳, 屠鹏飞. 珍珠菜化学成的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 703-708.
- [13] 马柱坤, 牛宝静, 张蓓蓓, 等. 斑唇马先蒿化学成分的研究 [J]. 中草药, 2013, 44(4): 403-407.
- [14] 张援虎, 刘 颖, 胡 峻, 等. 薄荷中黄酮类成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(4): 512-514.
- [15] 董刘宏, 太志刚, 杨亚滨, 等. 白刺花花的化学成分研究 [J]. 华西药学杂志, 2010, 25(6): 636-640.
- [16] 王亚俊. 青兰属植物香青兰化学成分及活性研究 [D]. 济南: 山东大学, 2010.