

洋金花叶化学成分研究 (I)

杨炳友, 李 婷, 郭 瑞, 王秋红, 匡海学*

黑龙江中医药大学, 教育部北药基础与应用研究重点实验室, 黑龙江省中药及天然药物药效物质基础研究重点实验室, 黑龙江省教育厅中药学重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040

摘要: 目的 研究洋金花 *Datura metel* 叶的化学成分。方法 应用乙醇提取洋金花叶, 采用硅胶、AB-8 大孔吸附树脂、ODS 和 Sephadex LH-20 等柱色谱以及制备液相等技术分离纯化化合物, 根据理化性质及波谱数据进行结构鉴定。结果 从洋金花叶中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 naphthisoaxazol A (1)、刺龙芽糖苷 I (2)、L-色氨酸 (3)、槲皮素 3-O-2-(*E*-咖啡酸)- α -L-阿拉伯糖-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖-7-O- β -D-葡萄糖苷 (4)、正丁基-O- α -D-呋喃果糖苷 (5)、金线莲碱 (6)、二氢催吐萝芙木醇-O- β -D-葡萄糖苷 (7)、(6*S*, 7*E*, 9*S*)-9-[(β -D-glucopyranosyl)-oxy] megastigma-4, 7-dien-3-one (8)、山柰酚-3, 7-二-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (9)、山柰酚-7-O- β -D-葡萄糖苷 (10)、槲皮素-7-O-葡萄糖苷 (11)、(6*S*, 9*R*)-6-羟基-3-酮- α -紫罗兰醇-9-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷 (12)、豆甾醇 (13)、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (14)。结论 化合物 1~8 为首次从茄科中分离得到。

关键词: 洋金花叶; 刺龙芽糖苷 I; L-色氨酸; 正丁基-O- α -D-呋喃果糖苷; 金线莲碱

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)20-2803-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.20.003

Chemical constituents from leaves of *Datura metel* (I)

YANG Bing-you, LI Ting, GUO Rui, WANG Qiu-hong, KUANG Hai-xue

The Ministry of Education Key Laboratory of North Medicine Basic and Applied Research, Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine and Natural Medicine Efficacy Material Base Research in Heilongjiang Province, Key Laboratory of Chinese Materia Medica, Ministry of Education, Heilongjiang University of Chinese Medicine, Harbin 150040, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the leaves of *Datura metel*. **Methods** The chemical constituents of ethanol extract from the leaves of *D. metel* were isolated and purified by chromatography over silica gel, AB-8 macroporous resin, ODS, Sephadex LH-20 columns, and RP-preparative HPLC. The structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data analyses. **Results** Fourteen compounds were isolated and identified as naphthisoaxazol A (1), congmuyaglycoside I (2), L-tryptophan (3), quercetin-3-O-2-(*E*-caffeoyl)- α -l-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside-7-O- β -D-glucoside (4), *n*-butyl-O- α -D-fructofuranosidase (5), anoectochine (6), dihydrovomifoliol-O- β -D-glucoside (7), (6*S*, 7*E*, 9*S*)-9-[(β -D-glucopyranosyl)-oxy] megastigma-4, 7-dien-3-one (8), kaempferol-3, 7-di-O- β -D-glucopyranoside (9), kaempferol-7-O- β -D-glucoside (10), quercetin-7-O-glucoside (11), (6*S*, 9*R*)-6-hydroxy-3-ketone- α -violet-grape alcohol-9-O- β -D-glucopyranoside (12), stigmaterol (13), and stigmaterol-3-O- β -D-glucoside (14). **Conclusion** Compounds 1—8 are firstly found in the plants of Solanaceae.

Key words: leaves of *Datura metel*; congmuyaglycoside I; L-tryptophan; *n*-butyl-O- α -D-fructofuranosidase; anoectochine

洋金花 *Datura metel* L. 为茄科曼陀罗属植物, 又名曼陀罗花、风茄花、山茄子、大颠茄和白花曼陀罗等。洋金花生理活性较强, 药用历史悠久, 应用十分广泛。《中国药典》2010 年版记载其性味辛、温, 有小毒; 具平喘止咳、镇痛解痉、麻醉之功效^[1]。洋金花干燥叶味苦、辛, 性温, 有毒, 具有镇咳平喘、止痛拔脓、痈疽疮疖之功效。民间用于治疗喘

息、顽固性溃疡、外治皮肤瘙痒起水泡。《新编中药志》第 2 卷记载洋金花叶中含总生物碱 0.22%~0.55%, 其中有天仙子碱、天仙子胺和阿托品。洋金花叶资源极为丰富, 但关于洋金花叶的报道不多, 特别是对于洋金花叶化学成分和生物活性的研究不够系统全面。为了进一步扩大洋金花的药用资源, 利于中药材的保护和资源的可持续利用, 本课

收稿日期: 2013-07-02

作者简介: 杨炳友, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为中药质量评价及新药开发。Tel: 13836196700 E-mail: ybywater@163.com

*通信作者 匡海学 Tel: (0451)82193001 Fax: (0451)82110803 E-mail: hxkuang@hotmail.com

题组曾对洋金花种子的化学成分进行了系统研究^[2], 本实验对洋金花叶化学成分进行了深入研究, 分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 naphthisoxazol A (**1**)、刺龙芽糖苷 I (congmyaglyeoside I, **2**)、*L*-色氨酸 (*L*-tryptophan, **3**)、槲皮素 3-*O*-2-(*E*-咖啡酸)- α -*L*-阿拉伯糖-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-吡喃葡萄糖-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 [quercetin 3-*O*-2-(*E*-caffeoyl)- α -*L*-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-glucopyranoside-7-*O*- β -*D*-glucoside, **4**]、正丁基-*O*- α -*D*-呋喃果糖苷 (*n*-butyl-*O*- α -*D*-fructofuranoside, **5**)、金线莲碱 (anoectochine, **6**)、二氢催吐萝芙木醇-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (dihydrovomifoliol-*O*- β -*D*-glucoside, **7**)、(6*S*, 7*E*, 9*S*)-9-[(β -*D*-glucopyranosyl)-oxy] megastigma-4, 7-dien-3-one (**8**)、山柰酚-3, 7-二-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-3, 7-di-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **9**)、山柰酚-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (kaempferol-7-*O*- β -*D*-glucoside, **10**)、槲皮素-7-*O*-葡萄糖苷 (quercetin-7-*O*-glucoside, **11**)、(6*S*, 9*R*)-6-羟基-3-酮- α -紫罗兰醇-9-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(6*S*, 9*R*)-6-hydroxy-3-ketone- α -violet-grape alcohol-9-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **12**]、豆甾醇 (stigmaterol, **13**)、豆甾醇-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (stigmaterol-3-*O*- β -*D*-glucoside, **14**)。化合物 **1**~**8** 为首次从茄科中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker—400 超导核磁共振光谱仪 (Bruker 公司); ACQUITY Ultra Performance LCTM 液质联用色谱仪; Waters 2414—2998 型制备 HPLC (美国 Waters 公司); Waters 2695—2996 型分析 HPLC (美国 Waters 公司); Waters C₁₈ SunFire (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m) 分析型色谱柱; Waters C₁₈ Atlantis (250 mm $\times$ 10 mm, 10 μ m) 制备型色谱柱; 柱色谱用硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工产品; 柱色谱反相 ODS-AM (日本 YMCCo); SephadexTM LH-20 (GE Healthcare Bio-Sciences AB); TLC 用硅胶板和反相板 (RP₁₈) 均为德国 Merck 公司产品; 所用试剂均为分析纯 (北京化工厂)。

药材 2010 年 8~10 月采于黑龙江中医药大学药植物园, 经黑龙江中医药大学药学院中药资源教研室王振月教授鉴定为洋金花 *Datura metel* L. 的叶。药材标本 (2010815) 存放于黑龙江中医药大学标本馆。

2 提取与分离

取洋金花的干燥叶 12 kg, 先用 8 倍量的 95% 乙醇冷浸 3 次, 每次 12 h, 将浸提液滤过, 得到 95%

乙醇冷浸液; 再将药渣用 7 倍量的 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 滤过, 合并 95% 乙醇冷浸液和 95% 乙醇回流提取液, 回收得到乙醇提取物 5.26 kg; 将乙醇提取物用石油醚脱脂后加水分散经过 AB-8 型大孔树脂柱色谱, 依次用水、30% 乙醇和 70% 乙醇梯度洗脱, 收集 30% 乙醇和 70% 乙醇洗脱部分, 回收溶剂, 得 30% 乙醇洗脱组分 256 g、70% 乙醇洗脱组分 169 g; 将 30% 乙醇洗脱组分经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (12:1 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱, 得到 5 个流分 Fr. 1~5。Fr. 1 经过 HPLC 得到化合物 **1** (10.07 mg)、**2** (50.67 mg); Fr. 2 经反复硅胶柱色谱, 得到化合物 **4** (30.67 mg); Fr. 3 经 ODS 反相柱色谱得到化合物 **3** (20.57 mg)、**5** (35.88 mg)、**6** (10.56 mg) 和 **8** (33.25 mg); Fr. 4 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (8:1 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱色谱纯化得到化合物 **7** (5.87 mg)、**9** (36.56 mg)、**11** (8.36 mg)、**10** (6.72 mg) 和 **12** (8.48 mg); Fr. 5 经过 ODS 反相柱色谱, 甲醇-水 (20:80 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱, Fr. 5-3 经 HPLC 得到化合物 **9** (21.35 mg)、**10** (45.69 mg), Fr. 5-4 经 HPLC 得到化合物 **13** (10.39 mg)、**14** (23.15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色油状物。分子式 C₁₁H₉O₂N。ESI-MS *m/z*: 187 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.69 (1H, brd, *J* = 7.8 Hz, H-5), 7.36 (1H, brd, *J* = 7.8 Hz, H-8), 7.19 (1H, s, H-4), 7.11 (1H, ddd, *J* = 7.8, 6.9, 0.9 Hz, H-7), 7.04 (1H, ddd, *J* = 7.8, 6.9, 0.9 Hz, H-6), 3.87 (1H, dd, *J* = 9.2, 3.7 Hz, H-9 α), 3.51 (1H, dd, *J* = 15.1, 3.7 Hz, H-9 β), 3.15 (1H, dd, *J* = 15.1, 9.2 Hz, H-9 α); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 174.6 (C-3), 138.4 (C-8a), 128.5 (C-4a), 125.2 (C-8), 122.8 (C-7), 120.1 (C-6), 119.4 (C-5), 112.5 (C-4), 109.6 (C-3a), 56.7 (C-9a), 28.5 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物为 **1** 为 naphthisoxazol A。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, 分子式 C₁₈H₃₂O₁₁, ESI-MS *m/z* 424 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 3.72 (2H, m, H-1), 2.23 (2H, brq, *J* = 6.7 Hz, H-2), 5.50 (1H, m, H-3), 5.43 (1H, m, H-4), 1.92 (2H, tq, *J* = 6.6, 6.6 Hz, H-5), 0.89 (3H, t, *J* = 6.6 Hz, H-6), 4.24 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1'), 3.21 (1H, m, H-2'), 3.18 (1H, m, H-3'), 3.10 (1H, m, H-4'), 3.16 (1H, m, H-5'), 3.63 (1H, dd, *J* = 7.2, 8.9 Hz, H-6'a), 4.02 (1H, dd, *J* = 7.3, 9.0 Hz, H-6'b), 4.35 (1H, d, *J* = 7.3 Hz,

H-1"), 2.99 (1H, m, H-2"), 3.11 (1H, m, H-3"), 3.41 (1H, m, H-4"), 3.76 (1H, m, H-5"), 3.54 (2H, m, H-6"); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 69.4 (C-1), 28.3 (C-2), 125.6 (C-4), 133.6 (C-4), 20.8 (C-5), 14.4 (C-6), 103.1 (C-1'), 84.4 (C-2'), 78.8 (C-3'), 71.4 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.6 (C-6'), 106.6 (C-1''), 76.9 (C-2''), 78.1 (C-3''), 71.3 (C-4''), 78.4 (C-5''), 62.5 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为刺龙芽糖苷 **1**。

化合物 **3**: 淡黄色粉末, 分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, ESI-MS m/z : 216 $[\text{M}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.98 (1H, s, NH), 7.56 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 7.34 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-7), 7.2 (1H, s, H-2), 7.05 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-6), 6.96 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4), 3.42 (1H, dd, $J = 3.9, 8.9$ Hz, H-11), 3.34 (1H, dd, $J = 3.6, 15.0$ Hz, H-10a), 2.95 (1H, dd, $J = 9.0, 15.0$ Hz, H-10b); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 123.9 (C-2), 109.7 (C-3), 118.2 (C-4), 118.3 (C-5), 120.8 (C-6), 111.3 (C-7), 136.3 (C-8), 127.2 (C-9), 27.2 (C-10), 54.8 (C-11), 170.5 (COOH)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 *L*-色氨酸。

化合物 **4**: 黄色无定形粉末, 分子式 $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{O}_{24}$, ESI-MS m/z : 919 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.44 (2H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.54 (2H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 7.54 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.0 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.38 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 5.92 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.67 (1H, dd, $J = 7.5, 9.0$ Hz, H-2''), 3.65 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-3''), 3.35 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-4''), 3.26 (1H, m, H-5''), 3.93 (1H, dd, $J = 3.0, 12.0$ Hz, H-6a''), 3.63 (1H, dd, $J = 5.0, 12.0$ Hz, H-6b''), 5.12 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'''), 4.87 (1H, dd, $J = 7.0, 9.0$ Hz, H-2'''), 3.64 (1H, dd, $J = 9.0, 2.5$ Hz, H-3'''), 3.63 (1H, m, H-4'''), 4.02 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-5a'''), 3.36 (1H, dd, $J = 12.0, 3.0$ Hz, H-5b'''), 6.14 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- α), 7.39 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- β), 6.74 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'''), 6.56 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'''), 6.60 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'''), 5.08 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'''), 3.52 (1H, dd, $J = 7.5, 9.0$ Hz, H-2'''), 3.52 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-3'''), 3.40 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-4'''), 3.56 (1H, m, H-5'''), 3.80 (1H, dd, $J = 12.0, 3.0$ Hz, H-6a'''), 3.65 (1H, dd, $J = 12.0, 5.0$ Hz, H-6b'''); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 158.3 (C-2), 135.5 (C-3), 179.4 (C-4), 162.1 (C-5), 100.7 (C-6), 164.0 (C-7),

95.4 (C-8), 157.6 (C-9), 107.7 (C-10), 123.1 (C-1'), 117.4 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.0 (C-4'), 116.0 (C-5'), 123.3 (C-6'), 98.4 (C-1''), 79.6 (C-2''), 76.1 (C-3''), 71.3 (C-4''), 78.3 (C-5''), 62.4 (C-6''), 99.1 (C-1'''), 74.8 (C-2'''), 75.1 (C-3'''), 71.3 (C-4'''), 64.4 (C-5'''), 168.6 (COOH), 115.1 (C- α), 146.5 (C- β), 127.3 (C-1'''), 114.7 (C-2'''), 146.4 (C-3'''), 149.7 (C-4'''), 16.2 (C-5'''), 122.2 (C-6'''), 101.6 (C-1'''), 77.9 (C-2'''), 77.8 (C-3'''), 72.5 (C-4'''), 78.1 (C-5'''), 61.9 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为槲皮素 3-*O*-2-(*E*-咖啡酸)- α -*L*-阿拉伯糖-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-吡喃葡萄糖-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 无色糖浆状物质, 分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 251 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 3.49 (1H, dt, $J = 9.2, 6.4$ Hz, H-1a), 3.66 (1H, dt, $J = 9.2, 6.8$ Hz, H-1b), 1.48~1.55 (2H, m, H-2), 1.33~1.42 (2H, m, H-3), 0.92 (3H, t, $J = 7.3$ Hz, H-4), 3.53 (1H, d, $J = 11.9$ Hz, H-1'a), 3.67 (1H, d, $J = 11.9$ Hz, H-1'b), 4.09 (1H, d, $J = 4.9$ Hz, H-3'), 3.89 (1H, dd, $J = 7.0, 4.9$ Hz, H-4'), 3.76 (1H, ddd, $J = 7.0, 2.8, 4.9$ Hz, H-5'), 3.62 (1H, dd, $J = 12.0, 4.9$ Hz, H-6'a), 3.77 (1H, dd, $J = 12.0, 2.8$ Hz, H-6'b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 62.2 (C-1), 33.5 (C-2), 20.4 (C-3), 14.3 (C-4), 62.2 (C-1'), 105.2 (C-2'), 78.4 (C-3'), 77.3 (C-4'), 83.4 (C-5'), 65.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为正丁基-*O*- α -*D*-呋喃果糖苷。

化合物 **6**: 黄色结晶状固体 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, ESI-MS m/z : 217 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 碘化铋钾显橙黄色。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.9 (1H, s, NH), 7.43 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-4), 6.98 (1H, dd, $J = 7.3, 7.5$ Hz, H-5), 7.06 (1H, dd, $J = 7.4, 7.5$ Hz, H-6), 7.32 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 4.14 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8a), 4.22 (1H, d, $J = 15.3$ Hz, H-8b), 3.64 (1H, dd, $J = 5.0, 10.5$ Hz, H-10), 2.81 (1H, dd, $J = 10.5, 16.0$ Hz, H-12a), 3.13 (1H, dd, $J = 5.0, 16.0$ Hz, H-12b); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 127.7 (C-2), 106.6 (C-3), 117.8 (C-4), 118.7 (C-5), 121.3 (C-6), 111.1 (C-7), 126.2 (C-7a), 136.1 (C-3a), 40.4 (C-8), 169.3 (C-10), 56.6 (C-11), 22.9 (C-12)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为金线莲碱。

化合物 **7**: 无色油状物, 分子式 $\text{C}_{20}\text{O}_8\text{H}_{33}$, ESI-MS m/z : 424 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz,

CD₃OD) δ : 1.01 (3H, s, 5-CH₃), 1.09 (3H, s, 5-CH₃), 1.17 (3H, d, J = 6.2 Hz, 3'-CH₃), 1.48 (1H, m, H-2'b), 1.78 (1H, m, H-2'a), 1.82 (1H, m, H-1'b), 1.98~2.08 (1H, m, H-1'a), 2.03 (3H, d, J = 1.3 Hz, 3-CH₃), 2.14 (1H, d, J = 16.8 Hz, H-6b), 2.60 (1H, d, J = 18.2 Hz, H-6a), 3.10~3.90 (6H, m, H-2''~6''), 3.81 (m, H-3'), 4.30 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1''), 5.83 (1H, dq, J = 5.9, 13.6, 21.9 Hz, H-2); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 201.0 (C-1), 171.7 (C-3), 126.7 (C-2), 102.3 (C-1''), 79.3 (C-4), 78.1 (C-5''), 77.9 (C-3''), 76.2 (C-3'), 75.1 (C-2''), 71.8 (C-4''), 62.9 (C-6''), 51.1 (C-6), 42.9 (C-5), 34.9 (C-2'), 33.6 (C-1'), 24.7 (5-CH₃), 24.1 (5-CH₃), 21.8 (3'-CH₃), 20.1 (3'-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为二氢催吐萝芙木醇-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 分子式 C₁₉H₃₀O₈, ESI-MS m/z : 387 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 4.34 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 1.01 (3H, s, 11-CH₃), 1.03 (3H, s, 12-CH₃), 1.28 (3H, d, J = 6.4 Hz, 10-CH₃), 4.15 (2H, dd, J = 17.8, 1.4 Hz, H-13), 6.15 (1H, brs, H-4), 5.78 (1H, dd, J = 15.4, 5.9 Hz, H-7), 5.71 (1H, dd, J = 15.5, 8.4 Hz, H-8), 2.50 (2H, d, J = 16.8 Hz, H-2), 2.69 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 4.35 (1H, dq, J = 7.8, 6.2 Hz, H-9); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 37.2 (C-1), 52.1 (C-2), 202.1 (C-3), 122.4 (C-4), 168.2 (C-5), 49.9 (C-6), 138.1 (C-7), 128.9 (C-8), 77.1 (C-10), 21.1 (C-10), 27.9 (C-11), 27.6 (C-12)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定该化合物 **8** 为 (6*S*, 7*E*, 9*S*)-9-[(β -D-glucopyranosyl)-oxy] megastigma-4, 7-dien-3-one。

化合物 **9**: 淡黄色无定形粉末, 分子式 C₂₇H₃₀O₁₁, ESI-MS m/z : 611 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 8.45 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.10 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.97 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.76 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 6.20 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1''), 5.86 (1H, d, J = 7.36 Hz, H-1'''); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 157.8 (C-2), 131.9 (C-3), 178.9 (C-4), 162.2 (C-5), 100.4 (C-6), 163.9 (C-7), 94.9 (C-8), 156.9 (C-9), 106.8 (C-10), 121.8 (C-1'), 131.9 (C-2'), 116.1 (C-3'), 161.8 (C-4'), 116.1 (C-5'), 131.9 (C-6'), 101.6 (C-1''), 73.3 (C-2''), 77.7 (C-3''), 69.9 (C-4''), 78.4 (C-5''), 62.1 (C-6''), 104.3 (C-1'''), 74.8 (C-2'''), 79.2 (C-3'''), 71.1 (C-4'''), 75.3

(C-5'''), 62.3 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为山柰酚-3, 7-二-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 黄色粉末, 分子式 C₂₁H₂₀O₁₁, ESI-MS m/z : 449 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 10.17 (1H, s, 4'-OH), 9.57 (1H, s, 3-OH), 8.10 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.42 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.06 (1H, d, J = 7.2 Hz, Glc-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.4 (C-2), 136.0 (C-3), 176.0 (C-4), 160.2 (C-5), 98.6 (C-6), 162.6 (C-7), 94.2 (C-8), 155.6 (C-9), 104.6 (C-10), 121.4 (C-1'), 129.6 (C-2'), 115.4 (C-5'), 129.6 (C-6'), 99.7 (C-1''), 73.0 (C-2''), 77.1 (C-3''), 69.4 (C-4''), 76.3 (C-5''), 60.5 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为山柰酚-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **11**: 黄色结晶(甲醇), 分子式 C₂₁H₂₀O₁₂, ESI-MS m/z : 465 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 6.81 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 7.03 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.36 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 8.62 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 8.05 (1H, dd, J = 2.1, 8.4 Hz, H-6'), 5.82 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 148.4 (C-2), 138.2 (C-3), 177.3 (C-4), 163.7 (C-5), 99.7 (C-6), 163.7 (C-7), 94.9 (C-8), 156.7 (C-9), 106.0 (C-10), 124.0 (C-1'), 116.8 (C-2'), 147.1 (C-3'), 148.4 (C-4'), 116.6 (C-5'), 121.1 (C-6'), 101.8 (C-1''), 74.8 (C-2''), 78.5 (C-3''), 71.1 (C-4''), 79.2 (C-5''), 62.3 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为槲皮素-7-*O*-葡萄糖苷。

化合物 **12**: 无色针状结晶(甲醇), 分子式 C₁₉H₃₀O₃, ESI-MS m/z : 409.0 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 2.15 (1H, d, J = 16.9 Hz, H-2a), 2.47 (1H, d, J = 16.9 Hz, H-2b), 5.87 (1H, t, J = 0.8 Hz, H-4), 5.78 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-7), 5.79 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-8), 4.31 (1H, m, H-9), 1.23 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-10), 1.03 (1H, s, H-11), 1.02 (1H, s, H-12), 1.91 (1H, s, H-13), 4.33 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 3.22 (1H, m, H-2'), 3.21 (1H, m, H-3'), 3.29 (1H, m, H-4'), 3.24 (1H, m, H-5'), 3.62 (1H, dd, J = 12.0, 5.3 Hz, H-6'a), 3.85 (1H, dd, J = 12.0, 2.0 Hz, H-6'b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 42.4 (C-1), 50.7 (C-2), 201.2 (C-3), 127.2 (C-4), 167.3 (C-5), 80.0 (C-6), 131.5 (C-7), 135.3 (C-8), 77.4 (C-9), 21.3

(C-10), 23.5 (C-11), 24.8 (C-12), 19.7 (C-13), 102.7 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物为 **12** 为 (6*S*, 9*R*)-6-羟基-3-酮- α -紫罗兰醇-9-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **13**: 无色针状结晶 (甲醇), 分子式 $C_{29}H_{48}O$, ESI-MS m/z : 193 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 5.42 (1H, m, H-6), 5.22 (1H, dd, J = 8.4, 15.3 Hz, H-22), 5.03 (1H, dd, J = 8.4, 15.3 Hz, H-23), 3.83 (1H, m, H-3 α), 1.02 (3H, d, J = 6.7 Hz, 21-CH₃), 1.01 (3H, s, 19-CH₃), 0.90 (3H, d, J = 6.5 Hz, 26-CH₃), 0.83 (3H, d, J = 6.8 Hz, 29-CH₃), 0.68 (3H, s, 18-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 142.0 (C-5), 138.8 (C-22), 129.5 (C-23), 121.2 (C-6), 71.3 (C-3), 56.9 (C-14), 56.1 (C-17), 51.4 (C-24), 50.5 (C-9), 46.1 (C-13), 43.5 (C-4), 42.5 (C-20), 34.2 (C-12), 34.0 (C-1), 32.7 (C-10), 32.2 (C-8, 25), 30.6 (C-7), 28.6 (C-1), 25.7 (C-28), 24.5 (C-15), 21.5 (C-21), 21.4 (C-11), 19.6 (C-26), 19.0 (C-19), 18.4 (C-27), 12.2 (C-29), 12.05 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为豆甾醇。

化合物 **14**: 白色无定形粉末, 分子式 $C_{35}H_{59}O_7$, ESI-MS m/z 591 $[M]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 5.34 (1H, br, H-6), 5.05 (1H, d, J = 7.6 Hz, Glc-H-1), 4.58 (1H, dd, J = 12.0, 9.6 Hz, H-22), 4.40 (1H, dd, J = 12.0, 6.8 Hz, H-23); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 140.9 (C-5), 138.8 (C-22), 129.5 (C-23), 121.9 (C-6), 78.1 (C-3), 57.0 (C-14), 56.1 (C-17), 51.4 (C-24), 50.4 (C-9), 42.4 (C-13), 40.8 (C-20), 39.9 (C-12), 39.4 (C-4), 37.5 (C-1), 36.9 (C-10), 32.6 (C-7), 32.2 (C-8), 32.1 (C-8), 32.0 (C-25), 30.3 (C-2), 28.5 (C-1), 25.7 (C-28), 24.5 (C-15), 21.3 (C-11), 20.0 (C-26), 19.2 (C-19), 19.0 (C-27), 12.5 (C-18), 12.2 (C-27), 12.0 (C-29), 102.6 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.8 (C-3'), 70.2 (C-4'), 78.8 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为豆甾醇-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

4 讨论

本课题组在以往对洋金花的研究中发现, 其黄酮类及非水溶性生物碱成分为治疗银屑病的物质基

础, 而本研究的结果显示在洋金花叶中也有此类成分。因此, 本研究为比较洋金花的不同药用部位即花和叶中所含成分的异同提供了科学依据; 为进一步对洋金花叶主要成分质量标准的制定、生物活性的研究及药用价值的开发提供参考依据。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 杨炳友, 刘 艳, 王 欣, 等. 洋金花种子的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2013, 44(14): 1877-1880.
- [3] Li G Q, Zhang Y B, Guan H S. A new isoxazol from *Glehnia littoralis* [J]. *Fitoterapia*, 2008, 79(3): 238-239.
- [4] 马志强, 张 艳, 宋少江, 等. 辽东木芽中的两个新糖苷 [J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(4): 300-316.
- [5] Li G Q, Deng Z W, Li J, et al. Chemical constituents from Starfish *Asterias rollestoni* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2004, 13(2): 81-86.
- [6] Vitalini S, Braca A, Fico G. Study on secondary metabolite content of *Helleborus niger* L. leaves [J]. *Fitoterapia*, 2011, 82(2): 152-154.
- [7] 杨明惠, 杨雪琼, 张凤梅, 等. 单牙狗脊蕨的化学成分 [J]. 中草药, 2009, 40(10): 1546-1548.
- [8] Han M H, Yang X W, Jin Y P. Novel triterpenoid acyl esters and alkaloids from *Anoectochilus roxburghii* [J]. *Phytochem Anal*, 2008, 19(5): 438-443.
- [9] Rolf A, Lennart N L. Monoaryl and cyclohexane glycosides from needles of *Pinus Sylves Tris** [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(2): 559-562.
- [10] Xu X H, Tan C H, Jiang S H, et al. Debilosides A—C: Three new megastigmane glucosides from *Equisetum debile* [J]. *Helv Chim Acta*, 2006, 89(7): 1422-1426.
- [11] Lee I K, Kim K H, Choi S U, et al. Phytochemical constituents of *Thesium chinense* Turcz and their cytotoxic activities *in vitro* [J]. *Nat Prod Sci*, 2009, 15(4): 246-249.
- [12] 郑万金. 瓦松化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 859-862.
- [13] El Ghazooly M G, Shoer M I A. Chemical constituents of *Helichrysum conglobatum* growing in Egypt [J]. *Nat Prod Sci*, 2003, 9(4): 213-219.
- [14] 杨炳友. 洋金花治疗银屑病有效部位的化学成分和药理作用研究 [D]. 哈尔滨: 黑龙江中医药大学, 2008.
- [15] 信学雷, 汪汉卿, 阿吉艾克拜尔·艾萨. 维药瘤果黑种草籽化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(7): 892-896.