

见血青化学成分研究

赵颖^{1*}, 胡少南¹, 王昌华², 郑一敏¹, 胥秀英¹

1. 重庆理工大学药学与生物工程学院, 重庆 400054

2. 重庆市中药研究院, 重庆 400065

摘要: 目的 研究见血青 *Liparis nervosa* 的化学成分。方法 采用大孔树脂、硅胶、MCI Gel、ODS 以及 Sephadex LH-20 等柱色谱方法进行分离和纯化, 通过理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从见血青 75%乙醇提取物中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为 (六氢-1H-双吡咯烷-1-基) 甲基-2, 2-二甲基-8-(3-羟基异戊烷) 苯并二氢吡喃-6-羧酸酯 (1)、木栓酮 (2)、 α -菠甾醇 (3)、对羟基苯甲醛 (4)、当药黄素 (5)、芹菜素-6, 8-二-C- α -L-阿拉伯糖苷 (6)、荜花素-6, 8-二-C- α -L-阿拉伯糖苷 (7)、芹菜素-8-C- α -L-阿拉伯糖苷 (8)、胸腺嘧啶脱氧核苷 (9)。结论 化合物 1 为新的吡咯里西啶生物碱, 命名为脉羊耳兰碱 B。化合物 2~9 为首次从见血青中分离得到。

关键词: 见血青; 吡咯里西啶生物碱; 脉羊耳兰碱 B; 木栓酮; 当药黄素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)21-2955-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.21.002

Chemical constituents from *Liparis nervosa*

ZHAO Ying¹, HU Shao-nan¹, WANG Chang-hua², ZHENG Yi-min¹, XU Xiu-ying¹

1. School of Pharmacy and Bioengineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China

2. Chongqing Academy of Chinese Materia Medica, Chongqing 400065, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from *Liparis nervosa*. **Methods** The column chromatography on silica gel, MCI gel, ODS, and Sephadex LH-20 columns was applied for the isolation and purification of the chemical constituents. The structures were identified based on physicochemical property and spectral data. **Results** Nine compounds were isolated and identified as (hexahydro-1H-pyrrolizin-1-yl) methyl-2, 2-dimethyl-8-(3-hydroxyisoamyl) chroman-6-carboxylate (1), friedelin (2), α -spinasterol (3), *p*-hydroxybenzaldehyde (4), swertisin (5), 6, 8-di-C- α -L-arabinopyranosyl apigenin (6), 6, 8-di-C- α -L-arabinopyranosyl genkwanin (7), 8-C- α -L-arabinopyranosyl apigenin (8), and thymidine (9). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named nervosine B, and compounds 2—9 are isolated from *L. nervosa* for the first time.

Key words: *Liparis nervosa* (Thunb. ex A. Murray) Lindl.; pyrrolizidine alkaloids; nervosine B; friedelin; swertisin

见血青 *Liparis nervosa* (Thunb. ex A. Murray) Lindl. 为兰科植物, 又名立地好、黑兰、岩芋, 分布于福建、台湾、江西、湖南、广东、广西及西南地区, 具有凉血止血、清热解毒的功效, 主要用于治疗肺热咯血、胃热吐血、肠风下血、崩漏、手术出血、创伤出血等各种出血性疾病及毒蛇咬伤、疮疡肿毒、跌打损伤等症^[1], 疗效确切。迄今为止, 国内外对见血青的化学成分研究非常薄弱, 仅见于 1967 年 Kunisuke 等^[2]从见血青中分离出脉羊耳兰碱的文献报道。为了确保见血青合理有效地应用, 同时也为筛

选出见血青具有生物活性的有效成分, 开发新的药用资源提供依据, 本实验对见血青的化学成分进行了系统研究, 分离得到了 9 个化合物, 分别鉴定为 (六氢-1H-双吡咯烷-1-基) 甲基-2, 2-二甲基-8-(3-羟基异戊烷) 苯并二氢吡喃-6-羧酸酯 [(hexahydro-1H-pyrrolizin-1-yl) methyl-2, 2-dimethyl-8-(3-hydroxyisoamyl) chroman-6-carboxylate, 1]、木栓酮 (friedelin, 2)、 α -菠甾醇 (α -spinasterol, 3)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, 4)、当药黄素 (swertisin, 5)、芹菜素-6, 8-二-C- α -L-阿拉伯糖苷 (6, 8-di-C- α -L-

收稿日期: 2013-07-01

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目 (KJ110802); 重庆理工大学科研启动基金项目 (2010ZD07)

*通信作者 赵颖 (1980—), 女, 博士, 副教授, 从事中药新药研究。Tel: 13996490562 E-mail: zhy@cqut.edu.cn

arabinopyranosyl apigenin, **6**)、芫花素-6, 8-二-*C*- α -*L*-阿拉伯糖苷 (6, 8-di-*C*- α -*L*-arabinopyranosyl genkwanin, **7**)、芹菜素-8-*C*- α -*L*-阿拉伯糖苷 (8-*C*- α -*L*-arabinopyranosyl apigenin, **8**)、胸腺嘧啶脱氧核苷 (thymidine, **9**)。其中, 化合物 **1** 为新的吡咯里西啶生物碱, 命名为脉羊耳兰碱 B。化合物 **2**~**9** 均为首次从见血青中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AM-400 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); X-4 数字显微熔点仪 (北京泰克公司); ESI-MS (Agilent 1200 液质联用系统); EI-MS (Agilent 5973N MSD 和 HP5989A 质谱仪); D101 大孔树脂 (山东鲁抗立科药物化学有限公司); ODS (50 μ m, YMC 公司); MCI-gel CHP 20P (75~150 μ m, Mitsubishi Chemical Co.); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司)。柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目)、薄层板 (山东烟台江友硅胶开发有限公司); 乙醇、石油醚、二氯甲烷、氯仿、醋酸乙酯、甲醇 (分析纯, 成都科龙化工试剂厂); 水为蒸馏水。

见血青购自成都市中药材市场, 经重庆市中药研究院王昌华副研究员鉴定为兰科植物见血青 *Liparis nervosa* (Thunb. ex A. Murray) Lindl. 的干燥全草, 凭证标本存放于重庆市中药研究院中药标本馆。

2 提取与分离

见血青干燥全草 10 kg, 50 $^{\circ}$ C 干燥 6 h, 粉碎后依次以 7、7、6 倍量 75% 乙醇在 80 $^{\circ}$ C 提取 3、2、2 h, 减压回收溶剂, 得粗提取物 1.4 kg; 将此提取物混悬于蒸馏水中, 依次用等体积石油醚、醋酸乙酯萃取各 5 次, 减压回收溶剂后, 得到石油醚萃取物浸膏 44 g、醋酸乙酯萃取物浸膏 138 g 和水部分浸膏 751 g。

取石油醚萃取物浸膏进行硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯 (100:0 \rightarrow 50:50) 梯度洗脱, 共收集 90 个组分 (Fr. 1~90)。Fr. 25~30 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (40:1) 洗脱纯化得到化合物 **2**; Fr. 54 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (20:1) 洗脱纯化得到化合物 **3**; Fr. 81~84 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (5:1) 洗脱, 再经 Sephadex LH-20 氯仿纯化得到化合物 **4**。取水部分浸膏 (751 g) 进行大孔树脂柱色谱分离, 用 30%、50%、80% 乙醇分段洗脱, 得到 3 个组分 (Fr. 1~3)。30% 乙醇洗脱液 (Fr. 1) 经硅胶柱色谱, 以二氯甲

烷-甲醇 (3:1 \rightarrow 2:1 \rightarrow 1:1) 梯度洗脱, 得到组分 Fr. 1-1~1-50。Fr. 1-3~1-18 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (10:1) 洗脱, 再经 Sephadex LH-20, 甲醇洗脱纯化得到化合物 **9**; Fr. 1-19~1-42 经 MCI gel 柱色谱, 乙醇-水 (15:85 \rightarrow 95:5) 梯度洗脱, Sephadex LH-20 甲醇洗脱, 再经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (10:90 \rightarrow 95:5) 梯度洗脱, 得到化合物 **5**、**6**、**7**、**8**; 50% 乙醇洗脱液 (Fr. 2) 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (80:1 \rightarrow 1:1) 梯度洗脱, 得到组分 Fr. 2-1~2-50。Fr. 2-6~2-15 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (20:1) 洗脱, 再经 ODS 甲醇-水 (10:1) 洗脱纯化得到化合物 **1**。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色油状物 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 416.281 8 $[M+H]^+$ (计算值 416.280 1), 给出分子式为 $C_{25}H_{37}NO_4$ 。红外光谱显示该化合物结构中含有羟基 (3 370 cm^{-1})、羰基 (1 706 cm^{-1})。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据见表 1。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) 中 δ 1.97~2.22 (6H, m), 3.07~3.85 (4H, m), 2.94 (1H, m), 4.35 (1H, m) 为吡咯里西啶的特征信号; δ 4.39~4.47 (2H, dd, $J=6.2, 11.2$ Hz; brd, $J=11.2$ Hz) 为羟甲基信号; δ 2.83 (2H, t, $J=6.4$ Hz), 1.85 (2H, t, $J=6.4$ Hz), 7.64 (2H, brs) 为苯丙二氢吡喃的信号; 此外, 还有 4 个甲基信号 δ 1.37 (6H, s), 1.28 (6H, s); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 100 MHz) 显示有 25 个碳信号, δ 167.8 为羰基信号, δ 71.4 为羟基碳信号。波谱数据与 Lindelofidine 和 2, 2-dimethyl-8-(3-hydroxyisoamyl) chroman-6-carboxylic acid 比较^[2], 除 C-8 位羟甲基氢的化学位移由 δ 3.95 变为 4.35, 其余氢信号基本一致, 推测化合物 **1** 是 lindelofidine 和 2, 2-dimethyl-8-(3-hydroxyisoamyl) chroman-6-carboxylic acid 成酯的 nervosine 衍生物。化合物 **1** 的碳氢信号进一步通过 HSQC 谱进行归属。HMBC 谱中 C8 位上的质子信号 (δ 4.35) 与 C1, C7 存在远程相关; C9 位上的质子信号 (δ 4.39 和 4.47) 与 C1, C2, C8, C7' 存在远程相关; C1'' 位上的质子信号 δ 2.64 与 C2', C3', C4', C2'', C3'' 存在远程相关; C1''' 位上的质子信号 δ 2.83 与 C4', C5', C6', C2''', C3''' 存在远程相关; C4'' 和 C5'' 上的甲基信号 δ 1.28 与 C2'', C3'' 存在远程相关; C4''' 和 C5''' 上的甲基信号 δ 1.37 与 C2''', C3''' 存在远程相关等, 进一步确认了化合物 **1** 的相对结构。已知吡咯里西啶生物碱 C8 上的 H 一般为 α 构型^[3], 且从羊耳蒜属分离

表 1 化合物 1 的 ¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT 数据和 HMBC 相关 (CD₃OD)
Table 1 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, DEPT data and HMBC correlation of compound 1 (CD₃OD)

碳位	δ _H	δ _C	HMBC	DEPT
1	2.94 (m)	41.1		CH
2	α 2.20 (m), β1.97 (m)	26.7	C1, C3, C8	CH ₂
3	α 3.55 (m), β3.35 (m)	55.0	C1	CH ₂
5	α 3.85 (m), β3.07 (m)	57.1	C6, C7	CH ₂
6	α 2.20 (m), β1.97 (m)	27.0	C5, C7	CH ₂
7	α 2.20 (m), β1.97 (m)	26.9	C6, C8	CH ₂
8	4.35 (m)	70.5	C1, C7	CH
9	4.47 (dd, <i>J</i> = 6.2, 11.2 Hz) 4.39 (brd, <i>J</i> = 11.2 Hz)	63.8	C1, C2, C8, C7'	CH ₂
1'		121.3		C
2'	7.64 (brs)	129.8	C1', C3', C4', C7', C1''	CH
3'		132.2		C
4'		157.7		C
5'		121.9		C
6'	7.64 (brs)	130.5	C1', C4', C5', C7', C1'''	CH
7'		167.8		C
1''	2.64 (m)	26.5	C2', C3', C4', C2'', C3''	CH ₂
2''	1.71 (m)	44.8	C1'', C3'', C4'', C5''	CH ₂
3''		71.4		C
4''	1.28 (s)	29.0	C2'', C3'', C5''	CH ₃
5''	1.28 (s)	29.0	C2'', C3'', C4''	CH ₃
1'''	2.83 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz)	23.3	C4', C5', C6', C2''', C3'''	CH ₂
2'''	1.85 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz)	33.3	C5', C1''', C3''', C4''', C5'''	CH ₂
3'''		76.5		C
4'''	1.37 (s)	27.2	C2''', C3''', C5'''	CH ₃
5'''	1.37 (s)	27.2	C2''', C3''', C4'''	CH ₃

得到的吡咯里西啶生物碱 C8 上的 H 均为 α 构型^[2,4], 推测化合物 1 的 C8 上的 H 也为 α 构型, NOESY 谱中, 根据 δ 2.94 (1H, m) 和 4.35 (1H, m) 存在相关, 可推测 C1 上的 H 也为 α 构型, 化合物 1 的结构式及主要 HMBC 相关见图 1。综上所述, 鉴定该化合物为 (六氢-1H-双吡咯烷-1-基) 甲基-2, 2-二甲基-8-(3-羟基异戊烷) 苯并二氢吡喃-6-羧酸酯, 为新化合物, 命名为脉羊耳兰碱 B。由于该化合物的量少, 其中 C1 和 C8 的绝对构型有待进一步确证。

化合物 2: 无色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 262~263 °C, 10%硫酸乙醇显紫红色斑点, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS *m/z*: 426 [M]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.73 (3H, s, H-24), 0.87 (3H, s, H-25), 0.89 (3H, s, H-23), 0.95 (3H, s, H-30), 1.00 (3H, s, H-29), 1.01 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-27), 1.18 (3H, s, H-28), 2.26 (1H, m, H-2a), 2.32 (1H, m,

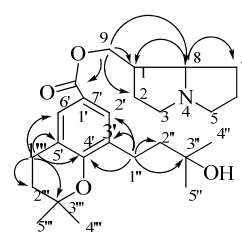


图 1 化合物 1 的主要 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlation of compound 1

H-2b), 2.39 (1H, m, H-4); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 22.3 (C-1), 41.5 (C-2), 213.2 (C-3), 58.3 (C-4), 42.2 (C-5), 41.3 (C-6), 18.3 (C-7), 53.1 (C-8), 37.5 (C-9), 59.5 (C-10), 35.7 (C-11), 30.5 (C-12), 39.7 (C-13), 38.3 (C-14), 32.5 (C-15), 36.0 (C-16), 30.0 (C-17), 42.8 (C-18), 35.4 (C-19), 28.2 (C-20), 32.8 (C-21), 39.3 (C-22), 6.8 (C-23), 14.7 (C-24), 18.0 (C-25), 20.3 (C-26), 18.7 (C-27), 32.1 (C-28), 35.0

(C-29), 31.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[5-6], 故鉴定化合物 **2** 为木栓酮。

化合物 **3**: 无色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 159~160 °C, 10%硫酸乙醇显紫红色斑点, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS m/z : 412 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.55 (3H, s, 18- CH_3), 0.80 (3H, s, 19- CH_3), 0.82~0.86 (9H, m, 26, 27, 29- CH_3), 1.04 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, 21- CH_3), 3.53 (1H, m, H-3), 5.01 (1H, dd, $J = 15.1, 8.6$ Hz, H-23), 5.14 (1H, s, H-7), 5.16 (1H, dd, $J = 15.1, 8.6$ Hz, H-22); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.2 (C-1), 31.5 (C-2), 71.1 (C-3), 38.0 (C-4), 40.3 (C-5), 29.7 (C-6), 117.5 (C-7), 139.6 (C-8), 49.5 (C-9), 34.3 (C-10), 21.6 (C-11), 39.5 (C-12), 43.3 (C-13), 55.2 (C-14), 23.0 (C-15), 28.5 (C-16), 55.9 (C-17), 12.1 (C-18), 13.1 (C-19), 40.8 (C-20), 21.1 (C-21), 138.2 (C-22), 129.5 (C-23), 51.3 (C-24), 31.9 (C-25), 21.4 (C-26), 19.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.3 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为 α -菠甾醇。

化合物 **4**: 无色针晶(石油醚-丙酮), mp 115~117 °C, EI-MS m/z : 122 $[M]^+$; 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 提示存在酚羟基。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 9.83 (1H, s, CHO), 7.80 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-26), 6.98 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 116.8 (C-3, 5), 130.8 (C-1), 133.1 (C-2, 6), 163.9 (C-4), 189.5 (-CHO)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **5**: 黄色无定形粉末(甲醇), mp 234~236 °C, 254 nm 紫外灯下显暗斑, ESI-MS m/z : 445 $[M-H]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.25 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 7.29 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.73 (1H, s, H-3), 6.35 (1H, s, H-8), 4.97 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, Glc-H-1), 3.88 (3H, s, 7-O CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 164.2 (C-2), 102.7 (C-3), 182.7 (C-4), 158.3 (C-5), 105.7 (C-6), 164.7 (C-7), 88.9 (C-8), 156.2 (C-9), 104.2 (C-10), 122.3 (C-1'), 130.3 (C-2'), 116.9 (C-3'), 162.6 (C-4'), 116.9 (C-5'), 130.3 (C-6'), 55.0 (7-O CH_3), 6-C-Glc: 72.4 (C-1''), 70.1 (C-2''), 78.3 (C-3''), 70.6 (C-4''), 82.2 (C-5''), 62.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为当药黄素。

化合物 **6**: 黄色无定形粉末(甲醇), mp 262~264 °C, 254 nm 紫外灯下显暗斑, ESI-MS m/z : 533

$[M-H]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.28 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.26 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.81 (1H, s, H-3), 4.91 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, 6-C-Ara-H-1), 4.79 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, 8-C-Ara-H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 163.8 (C-2), 103.1 (C-3), 183.0 (C-4), 158.6 (C-5), 110.4 (C-6), 158.5 (C-7), 104.9 (C-8), 154.9 (C-9), 104.4 (C-10), 122.3 (C-1'), 129.2 (C-2'), 116.9 (C-3'), 162.7 (C-4'), 116.9 (C-5'), 129.2 (C-6'), 6-C-Ara: 73.7 (C-1''), 68.5 (C-2''), 76.7 (C-3''), 70.9 (C-4''), 71.8 (C-5''), 8-C-Ara: 73.3 (C-1'''), 68.4 (C-2'''), 75.8 (C-3'''), 69.9 (C-4'''), 71.7 (C-5''')。以上数据与文献基本一致^[10-11], 故鉴定化合物 **6** 为芹菜素-6, 8-二-C- α -L-阿拉伯糖苷。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末(甲醇), mp 270~272 °C, 254 nm 紫外灯下显暗斑, ESI-MS m/z : 547 $[M-H]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.25 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.26 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 4.90 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, 6-C-Ara-H-1), 4.81 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, 8-C-Ara-H-1), 3.86 (3H, s, 7-O CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 163.8 (C-2), 102.7 (C-3), 182.8 (C-4), 158.3 (C-5), 107.4 (C-6), 164.8 (C-7), 105.8 (C-8), 156.2 (C-9), 104.3 (C-10), 122.3 (C-1'), 130.4 (C-2'), 116.9 (C-3'), 162.5 (C-4'), 116.9 (C-5'), 130.4 (C-6'), 55.0 (7-O CH_3), 6-C-Ara: 73.5 (C-1''), 68.1 (C-2''), 76.5 (C-3''), 70.6 (C-4''), 72.4 (C-5''), 8-C-Ara: 72.9 (C-1'''), 68.4 (C-2'''), 76.3 (C-3'''), 70.0 (C-4'''), 71.7 (C-5''')。以上数据与化合物 **5** 比对, 发现 **7** 和 **5** 非常相似, 仅在 7 位碳谱数据有一定差异, 结合文献报道^[12], 鉴定化合物为芫花素-6, 8-二-C- α -L-阿拉伯糖苷。

化合物 **8**: 淡黄色针晶(甲醇), mp 202~204 °C, 254 nm 紫外灯下显暗斑, ESI-MS m/z : 401 $[M-H]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.22 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.25 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.72 (1H, s, H-3), 6.28 (1H, s, H-6), 4.96 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, 8-C-Ara-H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 162.6 (C-2), 102.9 (C-3), 183.0 (C-4), 158.6 (C-5), 97.5 (C-6), 164.7 (C-7), 105.0 (C-8), 156.8 (C-9), 103.1 (C-10), 122.5 (C-1'), 130.3 (C-2'), 116.9 (C-3'), 162.7 (C-4'), 116.9 (C-5'), 130.3 (C-6'), 8-C-Ara: 72.4 (C-1''), 70.1 (C-2''), 76.1 (C-3''), 70.6 (C-4''), 71.5 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为芹菜素 8-C- α -L-阿拉伯糖苷。

化合物 **9**: 白色针晶 (甲醇), mp 184~186 °C, 5%硫酸乙醇香草醛溶液显蓝色斑点。ESI-MS m/z : 242 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.83 (1H, s, H-6), 6.30 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1'), 4.42 (1H, m, H-3'), 3.92 (1H, m, H-4'), 3.82 (1H, dd, $J = 3.1, 12.0$ Hz, H-5'b), 3.75 (1H, dd, $J = 3.6, 12.0$ Hz, H-5'a), 2.25 (1H, m, H-2'), 1.90 (3H, s, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 152.4 (C-2), 166.4 (C-4), 111.5 (C-5), 138.2 (C-6), 12.4 (CH_3), 86.2 (C-1'), 41.2 (C-2'), 72.2 (C-3'), 88.8 (C-4'), 62.8 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为胸腺嘧啶脱氧核苷。

参考文献

- [1] 王旭红, 余国奠. 中国兰科药用植物 [J]. 中国野生植物资源, 1993(4): 15.
- [2] Kunisuke N, Yoshimasa H. Chemotaxonomical Alkaloid Studies I. Structure of Nervosine [J]. *Tetrahedron Lett*, 1967, 27: 2591-2596.
- [3] Catherine G L. The pyrrolizidine alkaloids of *Senecio Chrysocoma* and *Senecio Paniculatus* [D]. Grahamstown: Rhodes University, 1995.
- [4] Kunisuke N, Mieko M, Yoshimasa H. Chemotaxonomical alkaloid studies structures of liparis alkaloids [J]. *Tetrahedron Lett*, 1969, 25(13): 2723-2741.
- [5] Toshihiro A, Kazuhiro Y, Toshitake T, *et al.* Triterpenoid ketones from *Lingnania chungii* McClure: arborinone, friedelin and glutinone [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(3): 789-791.
- [6] 陈铭祥, 喻文进, 林 晓, 等. 独子藤茎的化学成分研究 [J]. 中国药房, 2013, 24(3): 259-261.
- [7] 王玉萍, 杨峻山, 张聿梅, 等. 远志的化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(9): 1291-1293.
- [8] 罗 川, 张万年. 米邦塔仙人掌化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2011, 42(3): 437-439.
- [9] 王世盛, 徐 青, 肖红斌, 等. 抱茎獐牙菜中的苷类成分 [J]. 中草药, 2004, 35(8): 847-849.
- [10] 周 驰. 紫花地丁的本草考证及化学成分研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2008.
- [11] 胡永美, 叶文才, 李 茜, 等. 繁缕中的黄酮碳苷类化合物 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(6): 420-424.
- [12] Maurice J, Jacqueline G, Bouillant M L, *et al.* Nouvelles C-arabinosyl flavones extracted from *Almeidea guyanensis* (Rutaceae) [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18(1): 184-185.
- [13] Pan Y X, Zhou C X, Zhang S L, *et al.* Constituents from *Ranunculus sieboldii* Miq. [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2004, 13(2): 92-96.
- [14] 杨顺利, 刘锡葵. 竹叶菜中的核苷类化学成分 [J]. 中国天然药物, 2003, 1(4): 196-198.