

北栽秧花化学成分研究

颜朦朦¹, 肖世基^{1,2}, 丁立生¹, 周燕^{1*}

1. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041

2. 四川大学生命科学学院, 四川 成都 610064

摘要: 目的 研究北栽秧花 *Hypericum pseudohenryi* 茎叶的化学成分。方法 采用各种柱色谱及制备液相色谱等分离方法对该植物茎叶的化学成分进行分离纯化, 经质谱和核磁共振波谱技术进行结构鉴定。结果 从北栽秧花茎叶的丙酮提取物中分离纯化出 21 个化合物, 其结构分别鉴定为 3, 4-*O*-异亚丙基莽草酸 (1)、莽草酸 (2)、原儿茶酸 (3)、咖啡酸 (4)、苯甲酸 (5)、绿原酸 (6)、绿原酸甲酯 (7)、1, 3, 6, 7-四羟基氧杂蒽酮 (8)、4-羟基-2, 3-二甲氧基氧杂蒽酮 (9)、1, 5-二羟基-2-甲氧基氧杂蒽酮 (10)、C-3/C-8'' 双芹菜素 (11)、山柰酚 (12)、槲皮素 (13)、槲皮苷 (14)、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃阿拉伯糖苷 (15)、金丝桃苷 (16)、异槲皮苷 (17)、黑燕麦内酯 (18)、杜鹃素 (19)、1-棕榈酸单甘油酯 (20) 和 β-谷甾醇 (21)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 18、20 为首次从金丝桃属植物中分离得到。

关键词: 北栽秧花; 金丝桃属; 莽草酸; 绿原酸; 槲皮素; 黑燕麦内酯; 杜鹃素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)03-0314-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.03.003

Chemical constituents from *Hypericum pseudohenryi*

YAN Meng-meng¹, XIAO Shi-ji^{1,2}, DING Li-sheng¹, ZHOU Yan¹

1. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China

2. College of Life Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Hypericum pseudohenryi*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by various column chromatographic methods. Their chemical structures were identified by physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Twenty-one compounds were isolated from the acetone extract and identified as 3, 4-*O*-isopropylidene shikimic acid (1), shikimic acid (2), protocatechuic acid (3), caffeic acid (4), benzoic acid (5), chlorogenic acid (6), methyl chlorogenate (7), 1, 3, 6, 7-tetrahydroxyxanthone (8), 4-hydroxy-2, 3-dimethoxyxanthone (9), 1, 5-dihydroxy-2-methoxyxanthone (10), C-3/C-8'' biapigenin (11), kaempferol (12), quercetin (13), quercetin (14), quercetin-3-*O*-β-*D*-arabinopyranoside (15), hyperin (16), isoquercitrin (17), loliolide (18), farrerol (19), 1-monopalmitin (20), and β-sitosterol (21). **Conclusion** All compounds are isolated from this endemic plant for the first time, and compounds 18 and 20 are isolated from the plants of *Hypericum* Linn. for the first time.

Key words: *Hypericum pseudohenryi* N. Robson; *Hypericum* Linn.; shikimic acid; chlorogenic acid; quercetin; loliolide; farrerol

北栽秧花 *Hypericum pseudohenryi* N. Robson 为金丝桃属植物, 为我国所特有, 主要分布于四川西部及西南部和云南西北及东北部, 生长于海拔 1 400~3 800 m 的松林下、灌丛中以及草坡或石坡上^[1]。为了阐明金丝桃属植物的化学成分, 本课题组对尚未有文献报道的我国特有植物北栽秧花的化学成分进行了研究, 通过硅胶、MCI 和 Sephadex

LH-20 柱色谱及制备液相色谱从其茎叶的丙酮提取物中分离得到 21 个化合物, 分别鉴定为 3, 4-*O*-异亚丙基莽草酸 (shikimic acid, 1)、莽草酸 (shikimic acid, 2)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, 3)、咖啡酸 (caffeic acid, 4)、苯甲酸 (benzoic acid, 5)、绿原酸 (chlorogenic acid, 6)、绿原酸甲酯 (methyl chlorogenate, 7)、1, 3, 6, 7-四羟基氧杂蒽酮 (1, 3, 6,

收稿日期: 2013-10-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30900129, 81130069)

作者简介: 颜朦朦 (1985—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物药物化学。Tel: 13558828120 E-mail: yanmengmeng_10@163.com

*通信作者 周燕 Tel: (028)82890800 E-mail: zhouyan@cib.ac.cn

7-tetrahydroxyxanthone, **8**)、4-羟基-2, 3-二甲氧基氧杂蒽酮 (4-hydroxy-2, 3-dimethoxyxanthone, **9**)、1, 5-二羟基-2-甲氧基氧杂蒽酮 (1, 5-dihydroxy-2-methoxyxanthone, **10**)、C-3/C-8"双芹菜素 (C-3/C-8" biapigenin, **11**)、山柰酚 (kaempferol, **12**)、槲皮素 (quercetin, **13**)、槲皮苷 (quercitin, **14**)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃阿拉伯糖苷 (quercetin-3-*O*- β -D-arabinopyranoside, **15**)、金丝桃苷 (hyperin, **16**)、异槲皮苷 (isoquercitrin, **17**)、黑燕麦内酯 (loliolide, **18**)、杜鹃素 (farrerol, **19**)、1-棕榈酸单甘油酯 (1-monopalmitin, **20**) 和 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **21**)。所有的化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Finnigan LCQ^{DECA} 型质谱仪; Bruker AV-600 和 Bruker Ascend 400 型核磁共振仪; 北京创新通恒 LC3000 型高效液相色谱仪, Welch C₁₈ HPLC 柱 (250 mm×21.2 mm, 5 μ m); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产; MCI 树脂为 Mitsubishi Chemical 公司生产; Sephadex LH-20 为 Merck 公司产品。

北栽秧花于 2012 年 8 月采自四川茂县, 经中国科学院成都生物研究所高信芬研究员鉴定为金丝桃属植物北栽秧花 *Hypericum pseudohenryi* N. Robson。

2 提取与分离

北栽秧花茎叶干质量 2 kg, 粉碎后用丙酮室温浸泡提取 3 次, 每次 7 d, 减压浓缩得浸膏 160 g, 将其分散于 1 L 水中, 分别用氯仿和醋酸乙酯萃取 3 次, 减压浓缩后分别得萃取物 72 g 和 24 g。醋酸乙酯萃取物 (24 g) 经硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇梯度洗脱) 分为 5 个部分 Fr. 1~5。Fr. 1 经硅胶柱分离 (氯仿-甲醇 20:1→10:1) 及重结晶得到化合物 **1** (25 mg) 和 **2** (18 mg)。Fr. 2 经凝胶柱 SephadexLH-20 (氯仿-甲醇 1:1 洗脱) 分离得到化合物 **12** (28 mg) 和 Fr. 2.1, Fr. 2.1 进一步 RP-HPLC 分离得到 **8** (6 mg)。Fr. 3 经凝胶柱 SephadexLH-20 (氯仿-甲醇 1:1 洗脱) 分离得到化合物 **13** (80 mg) 和 Fr. 3.1, Fr. 3.1 进一步 RP-HPLC 分离得到化合物 **3** (40 mg) 和 **11** (6mg)。Fr. 4 经凝胶柱 SephadexLH-20 (甲醇洗脱) 分离得到化合物 **4** (80 mg) 和 Fr. 4.1, Fr. 4.1 进一步 RP-HPLC 分离得到化合物 **6** (4 mg) 和 **7** (6 mg)。Fr. 5 经凝胶柱 SephadexLH-20 (甲醇洗脱) 分离得到 Fr. 5.1, Fr. 5.1 进一步 RP-HPLC 分离得到化合物 **14** (15 mg)、**15** (4 mg)、**16** (25 mg) 和

17 (5 mg)。氯仿萃取物用 MCI 柱色谱除去色素后经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮梯度洗脱) 分为 5 个部分 Fr. A~E。Fr. B 重结晶得到化合物 **21** (64 mg)。Fr. C 经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 5:1 洗脱) 分为 3 个部分 Fr. CA~CC, Fr. CA 析出固体, 滤过得化合物 **20** (12 mg); Fr. CB 经 RP-HPLC 分离得到化合物 **5** (7 mg) 和 **18** (3 mg); Fr. CC 经 RP-HPLC 分离得到化合物 **9** (3 mg)、**10** (5 mg) 和 **19** (4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色晶体 (石油醚-丙酮); ESI-MS m/z : 213 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.82 (1H, m, H-2), 4.76 (1H, m, H-3), 4.11 (1H, m, H-4), 3.88 (1H, m, H-5), 2.61 (1H, dd, $J = 17.4, 4.4$ Hz, H-6a), 2.25 (1H, dd, $J = 17.4, 7.0$ Hz, H-6b), 1.39, 1.38 (各 3H, s, 2×-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 131.6 (C-1), 135.3 (C-2), 78.5 (C-3), 73.6 (C-4), 69.0 (C-5), 30.2 (C-6), 169.7 (C-7), 110.5 (C-8), 28.3 (C-9), 26.1 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **1** 为 3, 4-*O*-异亚丙基莽草酸。

化合物 **2**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 173 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.82 (1H, m, H-2), 4.37 (1H, brs, H-3), 3.99 (1H, m, H-4), 3.68 (1H, dd, $J = 7.3, 4.4$ Hz, H-5), 2.70 (1H, dd, $J = 18.0, 4.4$ Hz, H-6a), 2.19 (1H, dd, $J = 18.0, 4.7$ Hz, H-6b)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **2** 为莽草酸。

化合物 **3**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 153 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.71 (1H, brs, 3-OH), 9.32 (1H, brs, 4-OH), 7.33 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 7.28 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5)。以上数据与文献报道一致^[3-4], 故鉴定化合物 **3** 为原儿茶酸。

化合物 **4**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 179 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.38 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.01 (1H, s, H-2), 6.94 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 6.75 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.16 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为咖啡酸。

化合物 **5**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 121 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.02 (2H, dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, H-2, 6), 7.57 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-4), 7.46 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为苯甲酸。

化合物 **6**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 353 $[M-H]^-$,

377 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.05 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2'), 6.95 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.26 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.34 (1H, td, $J = 9.1, 4.5$ Hz, H-5), 4.17 (1H, m, H-3), 3.73 (1H, dd, $J = 8.5, 3.0$ Hz, H-4), 2.01~2.24 (4H, m, H-2, 6)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **6** 为绿原酸。

化合物 **7**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 367 $[M-H]^-$, 391 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 7.38 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.02 (1H, s, H-2'), 6.96 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.10 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.02 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-3), 3.88 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 3.58 (3H, s, $-OCH_3$), 3.57 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-4), 2.11 (2H, m, H-2e, 6a), 1.93 (1H, dd, $J = 13.3, 2.5$ Hz, H-6e), 1.77 (1H, dd, $J = 12.3, 9.7$ Hz, H-2a)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **7** 为绿原酸甲酯。

化合物 **8**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 259 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 13.24 (1H, brs, 1-OH), 7.34 (1H, s, H-2), 6.80 (1H, s, H-4), 6.30 (1H, s, H-5), 6.13 (1H, s, H-8)。以上数据和文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **8** 为 1, 3, 6, 7-四羟基氧杂蒽酮。

化合物 **9**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 295 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 8.17 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-8), 7.83 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-7), 7.64 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5), 7.45 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-6), 7.11 (1H, s, H-1), 3.89 (3H, s, $-OCH_3$), 3.85 (3H, s, $-OCH_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 95.1 (C-1), 150.1 (C-2), 142.4 (C-3), 139.4 (C-4), 142.1 (C-4a), 155.6 (C-4b), 118.2 (C-5), 134.8 (C-6), 124.0 (C-7), 125.8 (C-8), 120.5 (C-8a), 116.8 (C-8b), 175.4 (C=O), 55.8 (2- OCH_3), 60.4 (3- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **9** 为 4-羟基-2, 3-二甲氧基氧杂蒽酮。

化合物 **10**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 257 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 12.8 (1H, brs, 1-OH), 7.69 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-8), 7.51 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-3), 7.38 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-6), 7.27 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-7), 7.04 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-4), 3.90 (1H, s, 2- OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 151.9 (C-1), 147.1 (C-2), 123.0 (C-3), 106.5 (C-4), 150.6 (C-4a), 143.7 (C-4b), 146.6 (C-5), 121.7 (C-6), 124.7 (C-7), 116.3 (C-8), 121.5 (C-8a),

109.7 (C-8b), 184.0 (C=O), 57.5 ($-OCH_3$)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **10** 为 1, 5-二羟基-2-甲氧基氧杂蒽酮。

化合物 **11**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 537 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 13.04 (1H, s, 5''-OH), 12.86 (1H, s, 5-OH), 7.58 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2''', 6'''), 7.35 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3''', 5'''), 6.75 (1H, s, H-6), 6.69 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.53 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6''), 6.27 (1H, brs, H-8), 6.27 (1H, brs, H-3'')。以上数据与文献报道一致^[10-11], 故鉴定化合物 **11** 为 C-3/C-8'' 双芹菜素。

化合物 **12**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 285 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 10.75 (1H, s, 7-OH), 10.07 (1H, s, 4'-OH), 9.35 (1H, s, 3-OH), 8.04 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **12** 为山柰酚。

化合物 **13**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 301 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 10.76 (1H, s, 7-OH), 9.56 (1H, s, 3'-OH), 9.32 (1H, s, 3-OH), 9.28 (1H, s, 4'-OH), 7.67 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, brs, H-8), 6.18 (1H, brs, H-6)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **13** 为槲皮素。

化合物 **14**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 447 $[M-H]^-$, 471 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.65 (1H, brs, 5-OH), 7.30 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.25 (1H, dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 5.26 (1H, brs, H-1''), 3.98 (1H, m, H-2''), 3.51 (1H, dd, $J = 9.2, 3.1$ Hz, H-3''), 3.22 (1H, dd, $J = 9.4, 6.2$ Hz, H-5''), 3.15 (1H, t, $J = 9.3$ Hz, H-4''), 0.82 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, Rha- CH_3)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **14** 为槲皮苷。

化合物 **15**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 433 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.63 (1H, brs, 5-OH), 7.65 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 7.51 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, brs, H-8), 6.19 (1H, brs, H-6), 5.27 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-1''), 3.76 (1H, dd, $J = 6.8, 5.2$

Hz, H-2), 3.66 (1H, m, H-4''), 3.60 (1H, dd, $J = 11.5$, 5.4 Hz, H-5''), 3.52 (1H, dd, $J = 6.8$, 2.9 Hz, H-3), 3.21 (1H, dd, $J = 11.5$, 1.8 Hz, H-5''). 以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **15** 为槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃阿拉伯糖苷。

化合物 **16**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 300 $[M-164]^-$, 463 $[M-H]^-$, 487 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 7.66 (1H, dd, $J = 7.8$, 1.8 Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.85 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6), 5.37 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.61~3.06 (6H, m, sugar-H)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **16** 为金丝桃苷。

化合物 **17**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 300 $[M-164]^-$, 463 $[M-H]^-$, 487 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 7.57 (2H, m, H-2', 6'), 6.85 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6), 5.45 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.61~3.06 (6H, m, sugar-H)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **17** 为异槲皮苷。

化合物 **18**: 白色粉末。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.69 (1H, s, H-6), 4.33 (1H, m, H-3), 2.46 (1H, dt, $J = 14.0$, 2.6 Hz, H-4), 1.98 (1H, dt, $J = 14.6$, 2.6 Hz, H-2), 1.78 (1H, dt, $J = 14.0$, 4.0 Hz, H-4), 1.78 (3H, s, 11-CH₃), 1.53 (1H, dd, $J = 14.6$, 3.7 Hz, H-2), 1.46 (3H, s, 10-CH₃), 1.27 (3H, s, 9-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 35.9 (C-1), 47.3 (C-2), 66.8 (C-3), 45.6 (C-4), 86.7 (C-5), 182.5 (C-6), 112.9 (C-7), 171.9 (C-8), 30.6 (C-9), 26.5 (C-10), 27.0 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **18** 为黑燕麦内酯。

化合物 **19**: 黄色粉末。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 12.43 (1H, brs, 5-OH), 7.41 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 5.44 (1H, dd, $J = 12.6$, 3.0 Hz, H-2), 3.13 (1H, dd, $J = 17.0$, 12.6 Hz, H-3a), 2.77 (1H, dd, $J = 17.0$, 3.1 Hz, H-3e), 2.04 (3H, s, 8-CH₃), 2.03 (3H, s, 6-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 79.5 (C-2), 43.5 (C-3), 197.8 (C-4), 160.1 (C-5), 103.3 (C-6), 162.0 (C-7), 103.1 (C-8), 158.5 (C-9), 104.1 (C-10), 131.2 (C-1'), 128.7 (C-2'), 116.2 (C-3'), 158.8 (C-4'), 116.2 (C-5'), 128.7 (C-6'), 8.2 (6-CH₃), 7.4 (8-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **19** 为杜鹃素。

化合物 **20**: 浅黄色蜡状物。 1H -NMR (400 MHz,

$CDCl_3$) δ : 4.22 (1H, dd, $J = 11.6$, 4.7 Hz, H-1a), 4.17 (1H, dd, $J = 11.6$, 6.1 Hz, H-1b), 3.96 (1H, m, H-2), 3.72 (1H, dd, $J = 11.5$, 3.9 Hz, H-3a), 3.59 (1H, dd, $J = 11.5$, 5.8 Hz, H-3b), 2.37 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2'), 1.63 (2H, m, H-3'), 1.28 (24 H, s, H-4'~15'), 0.90 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, -CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 65.1 (C-1), 70.3 (C-2), 63.3 (C-3), 174.4 (C-1'), 34.1 (C-2'), 31.9 (C-3'), 29.0~30.0 (C-4'~13'), 24.9 (C-14'), 22.7 (C-15'), 14.1 (C-16')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **20** 为1-棕榈酸单甘油酯。

化合物 **21**: 白色粉末; 与 β -谷甾醇对照品共薄层色谱, 不同溶剂体系 R_f 值相同, 故鉴定化合物 **21** 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [2] 刘东彦, 石晓峰, 李冲, 等. 雪松松针醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(10): 1921-1924.
- [3] Cai T Z, Qi W, Yang L M, et al. Chemical constituents of *Pseudolarix kaempferi* Gord [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2012, 21(5): 428-435.
- [4] Zhao Z X, Ruan J L, Jin J, et al. A new phenolic acid from rhizomes of *Abacopteris penangiana* [J]. *Chin Herb Med*, 2010, 2(3): 165-167.
- [5] 程智, 王伦, 王明奎, 等. 苍耳子的化学成分 [J]. 应用与环境生物学报, 2011, 17(3): 350-352.
- [6] 吕伟强, 丁宇, 张树军, 等. 银中杨树叶化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(5): 620-623.
- [7] 徐镇平, 宋流东. 芒果苷代谢产物 1, 3, 6, 7-四羟基山酮的全合成 [J]. 昆明医科大学学报, 2012, 33(5): 64-65.
- [8] Castela J, Gottlieb O, Wenkert E, et al. Xanthonolignoids from *Kielmeyera* and *Caraipa* species ^{13}C NMR spectroscopy of xanthenes [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16(6): 735-740.
- [9] Guido R, Olivier P, Stephen M, et al. Xanthenes from *Hypericum roeperanum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(2): 513-520.
- [10] 董建勇, 贾忠建. 赶山鞭中黄酮类化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 60(12): 897-899.
- [11] Berghofer R, Holz J. Biflavonoids in *Hypericum perforatum* [J]. *Planta Med*, 1987, 53(2): 216-217.
- [12] 张晓璐, 彭树林, 丁立生, 等. 单条草化学成分的研究 [J]. 应用与环境生物学报, 1998, 4(2): 145-147.
- [13] 吴慧星, 李晓帆, 王乃利, 等. 番石榴叶中抗氧化活性成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(10): 1593-1597.
- [14] He Z Z, Zhang A J, Ding L S, et al. Chemical composition of the green alga *Codium Divaricatum* Holmes [J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(8): 1125-1128.
- [15] 陆崇玉, 邓赟, 梅玲, 等. 龙须菜化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(6): 1069-1071.