

## 广王不留行的化学成分研究

魏伟<sup>1,3</sup>, 范春林<sup>2,3\*</sup>, 王贵阳<sup>2,3</sup>, 唐海姣<sup>1,3</sup>, 王英<sup>2,3</sup>, 叶文才<sup>1,2,3\*</sup>

1. 中国药科大学中药学院 天然药物化学教研室, 江苏南京 210009

2. 暨南大学药学院 中药及天然药物研究所, 广东广州 510632

3. 暨南大学-香港科技大学 神经科学和创新药物研究联合实验室, 广东广州 510632

**摘要:** 目的 对薜荔 *Ficus pumila* 的干燥花序托进行化学成分研究, 为其质量控制提供物质基础。方法 采用硅胶色谱柱、Sephadex LH-20 色谱柱、ODS 色谱柱及制备 HPLC 等技术方法分离并纯化化合物, 根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定其结构。结果 从广王不留行 95%乙醇提取物中共分离得到了 21 个化合物, 分别鉴定为芦丁(1)、山柰酚 3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖(1→6)- $\beta$ -D-葡萄糖苷(2)、异槲皮苷(3)、槲皮苷(4)、二氢山柰酚 5-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(5)、二氢山柰酚 7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(6)、maesopsin 6-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(7)、开环异落叶松脂素 9-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(8)、绿原酸(9)、原儿茶酸(10)、咖啡酸(11)、5-O-咖啡酰基-奎宁酸甲酯(12)、对羟基苯甲酸(13)、香草酸(14)、5-O-咖啡酰基-奎宁酸丁酯(15)、 $\beta$ -香树脂醇乙酸酯(16)、 $\beta$ -胡萝卜苷(17)、红花菜豆酸(18)、吐叶醇(19)、(1'S, 6'R)-8'-hydroxyabscisic acid  $\beta$ -D-glucoside(20) 和 1-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro- $\beta$ -carboline-3-carboxylic acid(21)。结论 化合物 5~15、18、20 和 21 为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 5~8、12、15 和 20~21 首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 广王不留行; 槲皮苷; 二氢山柰酚 5-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷; 绿原酸; 红花菜豆酸; 吐叶醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)05-0615-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.05.004

## Chemical constituents from *Ficus pumila*

WEI Wei<sup>1,3</sup>, FAN Chun-lin<sup>2,3</sup>, WANG Gui-yang<sup>2,3</sup>, TANG Hai-jiao<sup>1,3</sup>, WANG Ying<sup>2,3</sup>, YE Wen-cai<sup>1,2,3</sup>

1. Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China

2. Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632, China

3. JNU-HKUST Joint Laboratory for Neuroscience & Innovative Drug Research, Jinan University, Guangzhou 510632, China

**Abstract: Objective** To investigate the chemical constituents from *Ficus pumila* and to provide the material basis for quality control.

**Methods** The chemical constituents were separated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, ODS, and preparative HPLC column chromatographies. Their structures were determined by physicochemical properties and spectral data analyses. **Results** From 95% ethanol extract of *F. pumila*, 21 compounds were isolated and identified as rutin (1), kaempferol 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1→6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (2), isoquercitrin (3), quercitrin (4), dihydrokaempferol 5-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (5), dihydrokaempferol 7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (6), maesopsin 6-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (7), secoisolariciresinol 9-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (8), chlorogenic acid (9), protocatechuic acid (10), caffeic acid (11), 5-O-caffeyl quinic acid methyl ester (12), *p*-hydroxybenzoic acid (13), vanillic acid (14), 5-O-caffeyl quinic acid butyl ester (15),  $\beta$ -amyrin acetate (16), daucosterol (17), phaseic acid (18), vomifoliol (19), (1'S, 6'R)-8'-hydroxyabscisic acid  $\beta$ -D-glucoside (20), and 1-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro- $\beta$ -carboline-3-carboxylic acid (21). **Conclusion** Compounds 5—15, 18, 20, and 21 are isolated from this plant for the first time, and compound 5—8, 12, 15, 20, and 21 are found in plants of *Ficus* Linn. for the first time.

**Key words:** *Ficus pumila* L.; quercitrin; dihydrokaempferol 5-O- $\beta$ -D-glucopyranoside; chlorogenic acid; phaseic acid; vomifoliol

广王不留行为桑科榕属植物薜荔 *Ficus pumila* L. 的干燥花序托, 又名薜荔果、木馒头, 主要分布于广东、广西、江苏、四川、浙江等地, 北方偶有栽培<sup>[1]</sup>。因其在两广地区经常替代王不留行使用,

收稿日期: 2013-12-05

基金项目: 国家药品标准提高暨 2015 版药典科研任务项目 (YDC-114)

作者简介: 魏伟 (1989—), 女, 在读硕士, 研究方向为中药及天然药物活性成分研究。

\*通信作者 范春林 Tel: (020)85222653 E-mail: jnuchunlin@163.com

叶文才 Tel: (020)85221559 E-mail: chyewc@gmail.com

故称其为广王不留行；其具有补肾固精、清热利湿、活血催乳、解毒消肿之功效<sup>[2]</sup>。广王不留行化学成分种类较多，药理作用及临床应用较为广泛。研究表明广王不留行主要含有三萜、黄酮、倍半萜、香豆素及其他类化合物，现代药理研究发现其具有抑菌、抗氧化、抗肿瘤和提高机体免疫的作用<sup>[2]</sup>。但是文献报道对广王不留行的质量控制研究较少，为了进一步研究其化学成分，并为其质量控制标准提供物质基础，本实验对广王不留行 95%乙醇提取物的正丁醇部分进行了系统研究，从中分离鉴定了 21 个化合物，其中包括 7 个黄酮类化合物：芦丁(rutin, 1)、山柰酚 3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖 (1→6)- $\beta$ -D-葡萄糖苷 [kaempferol 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1→6)- $\beta$ -D-glucopyranoside, 2]、异槲皮苷 (isoquercitrin, 3)、槲皮苷 (quercitrin, 4)、二氢山柰酚 5-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (dihydrokaempferol 5-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, 5)、二氢山柰酚 7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (dihydrokaempferol 7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, 6)、maesopsin 6-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (7)；7 个酚酸类化合物：绿原酸 (chlorogenic acid, 9)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, 10)、咖啡酸 (cafeic acid, 11)、5-O-咖啡酰基-奎宁酸甲酯 (5-O-caffeooyl quinic acid methyl ester, 12)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, 13)、香草酸 (vanillic acid, 14)、5-O-咖啡酰基-奎宁酸丁酯 (5-O-caffeooyl quinic acid butyl ester, 15)；以及 6 个其他类化合物：开环异落叶松脂素 9-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (secoisolariciresinol 9-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, 8)、 $\beta$ -香树脂醇乙酸酯 ( $\beta$ -amyrin acetate, 16)、 $\beta$ -胡萝卜苷 ( $\beta$ -daucosterol, 17)、红花菜豆酸 (phaseic acid, 18)、吐叶醇 (vomifoliol, 19)、(1'S, 6'R)-8'-hydroxyabscisic acid  $\beta$ -D-glucoside (20) 和 1-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro- $\beta$ -carboline-3-carboxylic acid (21)。其中化合物 5~15、18、20 和 21 为首次从该植物中分离得到，化合物 5~8、12、15、20 和 21 为首次从该属植物中分离得到。

## 1 仪器与试剂

X—5 型显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)；JASCO V—550 紫外-可见分光光度仪；JASCO FI/IR—480 Plus Fourier Transform 红外光谱仪；Bruker AV—400 和 AV—300 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司)；Agilent 1100 Series LC/MSD Trap 质谱仪(美国 Agilent 公司)；Agilent 1260 系列高效液相色谱仪；制备用 Agilent 1260 系列制备高效液相

色谱仪；薄层色谱硅胶 GF<sub>254</sub> 薄层预制板(烟台化学工业研究所)；柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂)；Sephadex LH-20(美国 Pharmacia 公司)；RP-18 高效薄层预制板(美国 Merck 公司)；Cosmosil 5C<sub>18</sub>-MS-II 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5  $\mu$ m)；Cosmosil 5 C<sub>18</sub>-MS-II 色谱柱(250 mm×20 mm, 5  $\mu$ m)。甲醇、三氯甲烷、石油醚、醋酸乙酯等均为分析纯(天津市大茂化学试剂厂)；色谱甲醇和色谱乙腈(美国 Merck 公司)；怡宝纯净水，使用时经 Millipore 纯水处理系统(美国 Millipore 公司)处理。

广王不留行药材于 2012 年 10 月采集于广东省清远市，经中国科学院华南植物研究所叶华谷研究员鉴定为桑科(Moraceae)榕属植物薜荔 *Ficus pumila* L. 的干燥花序托，标本(No. 22188)保存于中国科学院华南植物研究所。

## 2 提取与分离

取干燥广王不留行 20 kg，粉碎，加 95%乙醇渗漉提取，渗漉液浓缩至无醇味。浓缩液加水混悬，依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。正丁醇部位减压浓缩至流浸膏状(405 g)。取正丁醇部位流浸膏(400 g)，用 100~200 目硅胶拌样，经硅胶柱色谱，以氯仿-甲醇梯度洗脱(100:0→0:100)，TLC 检识，合并得到 12 个馏份(Fr. 1~12)。Fr. 1 经甲醇重结晶得到化合物 16(8 g)，Fr. 10 经甲醇重结晶得到化合物 1(2 g)；Fr. 5、Fr. 6、Fr. 8 和 Fr. 9 分别经硅胶柱色谱，以氯仿甲醇梯度洗脱(100:0→0:100)，再经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(纯甲醇)、ODS 柱色谱及制备 HPLC 分离得到化合物 2(25 mg)、3(65 mg)、4(12 mg)、5(3 mg)、6(5 mg)、7(12 mg)、8(20 mg)、9(1.5 g)、10(20 mg)、11(75 mg)、12(30 mg)、13(70 mg)、14(12 mg)、15(25 mg)、17(1.5 g)、18(8 mg)、19(70 mg)、20(10 mg) 及 21(8 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1：淡黄色粉末(甲醇)，mp 176~178 °C。FeCl<sub>3</sub>、盐酸-镁粉及 Molish 反应呈阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 204, 259, 358。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm<sup>-1</sup>): 3 435, 2 923, 1 676, 1 617, 1 525, 1 477, 1 379, 1 313, 1 221, 1 111, 1 078, 1 028, 822, 614。ESI-MS *m/z*: 633.5 [M+Na]<sup>+</sup>，结合 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT-135 谱，推测其分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.20 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 7.68 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-2')，6.89

(1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 7.64 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.1$  Hz, H-6'), 5.12 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-1''), 4.54 (1H, d,  $J = 1.1$  Hz, H-1'''), 1.14 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, H-6''');  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 157.9 (C-2), 134.2 (C-3), 178.0 (C-4), 161.5 (C-5), 98.6 (C-6), 164.6 (C-7), 93.5 (C-8), 157.0 (C-9), 104.2 (C-10), 121.7 (C-1'), 114.7 (C-2'), 75.8 (C-3'), 148.4 (C-4'), 116.2 (C-5'), 122.2 (C-6'), 103.4 (C-1''), 74.3 (C-2''), 75.8 (C-3''), 70.8 (C-4''), 76.8 (C-5''), 67.2 (C-6''), 101.0 (C-1'''), 70.7 (C-2'''), 70.0 (C-3'''), 72.5 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 16.5 (C-6''')。以上数据与文献报道一致<sup>[3]</sup>, 故鉴定化合物**1**为芦丁。

**化合物2:** 黄色无定形粉末(甲醇), mp 231~233 °C, 溶于甲醇。FeCl<sub>3</sub>、盐酸-镁粉及 Molish 反应为阳性。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 204, 264, 349。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 438, 2 953, 1 676, 1 620, 1 525, 1 468, 1 382, 1 304, 1 224, 1 197, 1 078, 1 022, 852, 822。ESI-MS  $m/z$ : 593.8 [M-H]<sup>-</sup>, 结合  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR 和 DEPT-135 谱, 推测其分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>。 $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.26 (1H, s, H-6), 6.45 (1H, s, H-8), 8.12 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3', 5'), 5.18 (1H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-1''), 3.88 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-6''), 4.59 (1H, s, H-1'''), 3.71 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-2'''), 1.19 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6''');  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 156.7 (C-2), 133.7 (C-3), 177.5 (C-4), 161.1 (C-5), 98.2 (C-6), 164.1 (C-7), 93.1 (C-8), 157.6 (C-9), 103.8 (C-10), 120.9 (C-1'), 130.6 (C-2', 6'), 114.3 (C-3', 5'), 159.6 (C-4'), 102.8 (C-1''), 73.9 (C-2''), 76.3 (C-3''), 69.6 (C-4''), 75.3 (C-5''), 66.8 (C-6''), 100.6 (C-1'''), 70.2 (C-2'''), 70.5 (C-3'''), 72.1 (C-4'''), 67.9 (C-5'''), 16.1 (C-6''')。以上数据与文献报道一致<sup>[4]</sup>, 故鉴定化合物**2**为山柰酚3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖(1→6)- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

**化合物3:** 黄色结晶性粉末(甲醇), mp 220~222 °C。FeCl<sub>3</sub>、盐酸-镁粉及 Molish 反应为阳性。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 204, 258, 356。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 190, 2 379, 1 678, 1 625, 1 515, 1 460, 1 380, 1 321, 1 289, 1 216, 1 078, 1 030, 610。ESI-MS  $m/z$ : 687.5 [M+Na]<sup>+</sup>, 结合  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR 和 DEPT-135 谱, 推测其分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.64 (1H, s, 5-OH), 6.20 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-6), 6.40 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-8), 6.84 (1H, d,

$J = 9.0$  Hz, H-5'), 7.57~7.60 (2H, m, H-2', 6'), 5.47 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1'');  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 156.4 (C-2), 133.3 (C-3), 177.5 (C-4), 161.3 (C-5), 98.7 (C-6), 164.3 (C-7), 93.6 (C-8), 156.2 (C-9), 104.0 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.9 (C-3'), 148.5 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.2 (C-6'), 100.9 (C-1''), 74.1 (C-2''), 76.5 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.6 (C-5''), 61.0 (C-6'')<sup>5</sup>。以上数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物**3**为异槲皮苷。

**化合物4:** 黄色粉末(甲醇), mp 260~263 °C, 溶于甲醇。盐酸-镁粉、Molish 反应呈阳性。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 205, 258, 350。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 283, 1 672, 1 621, 1 515, 1 474, 1 376, 1 319, 1 289, 1 217, 1 185, 1 161, 1 086, 1 014, 980, 838, 614。ESI-MS  $m/z$ : 471.2 [M+Na]<sup>+</sup>, 结合  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR 和 DEPT-135 谱, 推测其分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.20 (1H, s, H-6), 6.39 (1H, s, H-8), 12.66 (1H, s, 5-OH), 7.30 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 6.86 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 7.25 (1H, dd,  $J = 2.1, 8.4$  Hz, H-6'), 5.25 (1H, s, H-1''), 3.10~3.97 (4H, H-2'', 3'', 4'', 5''), 0.81 (3H, d,  $J = 5.7$  Hz, H-6'');  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 156.5 (C-2), 134.2 (C-3), 177.8 (C-4), 161.3 (C-5), 98.7 (C-6), 164.3 (C-7), 93.7 (C-8), 157.3 (C-9), 104.1 (C-10), 121.1 (C-1'), 115.5 (C-2'), 145.2 (C-3'), 148.5 (C-4'), 115.7 (C-5'), 120.7 (C-6'), 101.8 (C-1''), 70.1 (C-2''), 70.6 (C-3''), 71.2 (C-4''), 70.4 (C-5''), 17.5 (C-6'')<sup>6</sup>。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物**4**为槲皮苷。

**化合物5:** 淡黄色粉末(甲醇), mp 248~250 °C。FeCl<sub>3</sub>、盐酸-镁粉及 Molish 反应为阳性。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 203, 244, 284。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 437, 2 936, 2 378, 1 700, 1 633, 1 559, 1 537, 1 474, 1 424, 1 222, 1 157, 1 093, 858, 819, 740, 617。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 4.98 (1H, d,  $J = 11.4$  Hz, H-2), 4.41 (1H, d,  $J = 11.7$  Hz, H-3), 6.11 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-6), 6.49 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-8), 7.36 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-2', 6'), 6.85 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-3', 5');  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 82.9 (C-2), 73.2 (C-3), 164.5 (C-5), 98.5 (C-6), 165.8 (C-7), 97.7 (C-8), 160.6 (C-9), 103.5 (C-10), 127.8 (C-1'), 157.8 (C-4'), 128.9 (C-2', 6'), 114.8 (C-3', 5'), 102.7 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.0 (C-3''), 69.8 (C-4''), 77.2 (C-5''), 61.1 (C-6'')<sup>7</sup>。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化

合物 5 为二氢山柰酚 5-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 6: 淡黄色粉末(甲醇), mp 218~220 °C。FeCl<sub>3</sub>、盐酸-镁粉及 Molish 反应为阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 213, 285。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 438, 2 911, 2 378, 1 664, 1 537, 1 525, 1 474, 1 190, 1 090, 1 043, 998。ESI-MS *m/z*: 473.3 [M+Na]<sup>+</sup>, 结合 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT-135 谱, 推测其分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.01 (1H, d, *J* = 11.7 Hz, H-2), 4.59 (1H, d, *J* = 11.7 Hz, H-3), 6.19 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 6.22 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 7.35 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 4.95 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 85.2 (C-2), 73.8 (C-3), 199.4 (C-4), 164.8 (C-5), 98.3 (C-6), 167.3 (C-7), 97.0 (C-8), 164.3 (C-9), 103.5 (C-10), 129.1 (C-1'), 130.4 (C-2', 6'), 159.3 (C-4'), 116.1 (C-3', 5'), 101.3 (C-1''), 74.6 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.1 (C-4''), 78.3 (C-5''), 62.3 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 6 为二氢山柰酚 7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 7: 黄色粉末(甲醇), mp 204~206 °C, 易溶于甲醇。FeCl<sub>3</sub>、盐酸-镁粉及 Molish 反应为阴性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 204, 290, 333。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 380, 2 935, 2 376, 1 704, 1 637, 1 533, 1 465, 1 373, 1 329, 1 221, 1 091, 1 002, 843。ESI-MS *m/z*: 473.3 [M+Na]<sup>+</sup>, 结合 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT-135 谱, 推测其分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.90 (1H, brs, H-5), 6.00 (1H, brs, H-7), 3.04 (2H, s, H- $\alpha$ ), 6.94 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.53 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3'), 6.52 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 4.83, 4.81 (各 1H, s, H-1''); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 107.6 (C-2), 196.8 (C-3), 174.5 (C-4), 93.2 (C-5), 171.6 (C-6), 97.2 (C-7), 158.2 (C-8), 103.3 (C-9), 41.9 (C- $\alpha$ ), 125.5 (C-1'), 132.5 (C-2', 6'), 157.2 (C-4'), 115.8, 115.7 (C-3', 5'), 101.5 (C-1''), 73.9 (C-2''), 77.2 (C-3''), 71.1 (C-4''), 78.3 (C-5''), 62.3 (C-6'')。以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 7 为 maesopsin 6-O- $\beta$ -D-glucopyranoside。

化合物 8: 黄色粉末(甲醇), mp 130~132 °C, 易溶于甲醇。FeCl<sub>3</sub> 及 Molish 反应呈阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 218, 245, 296, 330。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 353, 2 377, 1 750, 1 734, 1 715, 1 665, 1 575, 1 559, 1 537, 1 474, 1 050, 686。ESI-MS *m/z*: 523.8 [M-H]<sup>-</sup>, 结合

<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT-135 谱, 推测其分子式为 C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>11</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 4.19 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1''), 6.54~6.68 提示为苯环上的氢信号; <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 133.9 (C-1), 134.0 (C-1'), 113.3 (C-2), 113.5 (C-2'), 148.7 (C-3), 148.8 (C-3'), 145.4 (C-4), 145.4 (C-4'), 115.7 (C-5), 115.7 (C-5'), 122.7 (C-6), 122.8 (C-6'), 35.5 (C-7), 35.5 (C-7'), 44.0 (C-8), 41.5 (C-8'), 62.7 (C-9), 71.7 (C-9'), 104.6 (C-1''), 75.2 (C-2''), 77.9 (C-3''), 70.4 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.8 (C-6''), 56.2 (CH<sub>3</sub>O-), 56.2 (CH<sub>3</sub>O-)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 8 为 secoisolariciresinol 9-O- $\beta$ -D-glucopyranoside。

化合物 9: 白色粉末, mp 207~209 °C, 易溶于甲醇和热水。溴甲酚蓝反应为阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 210, 243, 292, 329。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 375, 2 965, 2 646, 1 736, 1 703, 1 656, 1 617, 1 534, 1 459, 1 304, 1 206, 1 132, 1 099, 989, 837, 620。ESI-MS *m/z*: 353.6 [M-H]<sup>-</sup>, 结合 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT-135 谱, 推测其分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 2.04~2.27 (4H, m, H-2, 6), 5.35 (1H, m, H-3), 4.18 (1H, m, H-5), 7.06 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 3.74 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.8 Hz, H-4'), 6.79 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.97 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-6'), 6.28 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 175.2 (-COOH), 74.4 (C-1), 37.0 (C-2), 69.5 (C-3), 71.7 (C-4), 70.1 (C-5), 36.4 (C-6), 126.0 (C-1'), 114.7 (C-2'), 144.9 (C-3'), 147.7 (C-4'), 113.5 (C-5'), 121.1 (C-6'), 145.2 (C-7'), 113.4 (C-8'), 166.9 (C-9')。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 9 为绿原酸。

化合物 10: 白色晶体(甲醇), mp 199~200 °C, 易溶于甲醇。溴甲酚蓝显色呈阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 212, 258, 294。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 470, 3 215, 1 699, 1 627, 1 464, 1 403, 1 308, 1 267, 1 206, 1 147, 1 112, 990, 958, 783, 571。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.80 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.42~7.44 (2H, m, H-2, 6); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 170.3 (-COOH), 123.2 (C-1), 117.8 (C-2), 146.0 (C-3), 151.5 (C-4), 115.8 (C-5), 123.9 (C-6)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 10 为原儿茶酸。

化合物 11: 淡黄色无定形粉末(甲醇), mp 211~213 °C, 易溶于甲醇。溴甲酚蓝显色呈阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 213, 244, 291, 323。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>):

3 450, 3 251, 1 662, 1 637, 1 467, 1 307, 1 297, 1 235, 1 192, 1 137, 989, 915, 867, 831, 593。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.03 (1H, s, H-2), 6.77 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 6.92 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-6), 7.52 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 6.21 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 127.8 (C-1), 115.6 (C-2), 146.7 (C-3), 149.4 (C-4), 115.1 (C-5), 122.8 (C-6), 147.0 (C-7), 116.5 (C-8), 171.1 (C-9)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 11 为咖啡酸。

**化合物 12:** 白色粉末(甲醇), mp 289~291 °C, 溴甲酚蓝显色呈阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 218, 245, 296, 330。ESI-MS *m/z*: 391.2 [M+Na]<sup>+</sup>, 结合 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT-135 谱, 推测其分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 2.09~2.32 (4H, m, H-2, 6), 5.39 (1H, m, H-3), 3.84 (1H, dd, *J* = 2.8, 7.6 Hz, H-4), 4.24 (1H, m, H-6), 7.15 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 7.04 (1H, dd, *J* = 1.2, 8.0 Hz, H-6'), 3.79 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 75.9 (C-1), 37.9 (C-2), 72.0 (C-3), 72.6 (C-4), 70.4 (C-5), 38.0 (C-6), 175.7 (C-7), 53.0 (-OCH<sub>3</sub>), 147.0 (C-2'), 146.7 (C-3'), 149.5 (C-4'), 116.6 (C-5'), 123.0 (C-6'), 127.6 (C-7'), 115.1 (C-8'), 168.2 (C-9')。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 12 为 5-*O*-咖啡酰基-奎宁酸甲酯。

**化合物 13:** 无色针晶(甲醇), mp 210~211 °C, 溴甲酚蓝显色呈阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 206, 254。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 402, 2 378, 1 700, 1 625, 1 612, 1 559, 1 526, 1 436, 1 334, 1 307, 1 261, 1 186, 1 119, 950, 872, 787, 710, 636, 563, 520。EI-MS *m/z*: 161.3 [M+Na]<sup>+</sup>, 结合 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT-135 谱, 推测其分子式为 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.82 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2, 6), 6.77 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3, 5); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 122.7 (C-1), 163.3 (C-4), 133.0 (C-2, 6), 116.0 (C-3, 5), 170.1 (C-7)。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 13 为对羟基苯甲酸。

**化合物 14:** 白色针晶(甲醇), mp 197~199 °C。溴甲酚蓝显色呈阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 213, 259, 291。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 503, 2 970, 2 378, 1 700, 1 615, 1 541, 1 489, 1 452, 1 299, 1 256, 1 222, 1 129, 1 047, 935, 900, 782, 654, 526。EI-MS *m/z*: 191.0 [M+Na]<sup>+</sup>, 结合 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT-135 谱, 推测其分子式为 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ:

7.57 (2H, m, H-2, 6), 6.85 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5), 3.90 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 123.1 (C-1), 115.8 (C-2), 148.6 (C-3), 152.6 (C-4), 113.8 (C-5), 125.3 (C-6), 6.4 (CH<sub>3</sub>O-), 170.1 (-COOH)。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 14 为香草酸。

**化合物 15:** 淡黄色针状结晶(甲醇), mp 121~122 °C。溴甲酚蓝显色呈阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 215, 246, 294, 330。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 476, 3 177, 2 974, 1 743, 1 716, 1 653, 1 625, 1 610, 1 390, 1 279, 1 262, 1 183, 1 164, 1 102, 996, 948, 768, 570。ESI-MS *m/z*: 433.3 [M + Na]<sup>+</sup>, 结合 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT-135 谱, 推测其分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 4.10 (1H, m, H-3), 3.70 (1H, dd, *J* = 3.0, 7.5 Hz, H-4), 5.24 (1H, m, H-5), 4.01 (2H, m, H-8), 1.54 (2H, m, H-9), 1.28 (2H, m, H-10), 0.88 (3H, m, H-11); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 75.7 (C-1), 37.7 (C-2), 70.3 (C-3), 72.5 (C-4), 72.1 (C-5), 38.0 (C-6), 175.0 (C-7), 66.4 (C-8), 31.5 (C-9), 20.0 (C-10), 14.0 (C-11), 168.2 (C-1'), 115.1 (C-2'), 147.2 (C-3'), 127.6 (C-4'), 115.0 (C-5'), 146.8 (C-6'), 149.6 (C-7'), 116.5 (C-8'), 123.0 (C-9')。以上数据与文献报道一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定为化合物 15 为 5-*O*-咖啡酰基-奎宁酸丁酯。

**化合物 16:** 无色针状结晶(甲醇), mp 238~240 °C。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 247。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 2 965, 2 894, 1 749, 1 480, 1 392, 1 265, 1 037, 995。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.83~1.13 有 8 个甲基氢信号, 提示为 C-23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 位的甲基氢; 2.04 (3H, s, CH<sub>3</sub>COO-), 4.50 (1H, m, H-3), 5.18 (1H, t, *J* = 3.2 Hz, H-12); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 170.5 (C=O), 20.8 (CH<sub>3</sub>C=O), 37.8 (C-1), 23.2 (C-2), 80.5 (C-3), 36.7 (C-4), 54.8 (C-5), 17.8 (C-6), 32.2 (C-7), 39.4 (C-8), 47.1 (C-9), 37.3 (C-10), 23.1 (C-11), 121.2 (C-12), 144.8 (C-13), 41.3 (C-14), 26.5 (C-15), 25.7 (C-16), 32.0 (C-17), 46.8 (C-18), 46.4 (C-19), 30.6 (C-20), 34.3 (C-21), 36.4 (C-22), 27.6 (C-23), 16.4 (C-24), 15.1 (C-25), 16.2 (C-26), 25.5 (C-27), 28.0 (C-28), 32.9 (C-29), 23.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 16 为 β-香树脂醇乙酸酯。

**化合物 17:** 白色粉末(甲醇), mp 290~292 °C。香草醛-浓硫酸反应显红色(TLC)。与 β-胡萝卜苷

对照品共薄层，在3个展开系统中的R<sub>f</sub>值及显色行为一致，且混合熔点不下降，故鉴定化合物**17**为β-胡萝卜昔。

**化合物18：**黄色油状物(甲醇)，mp 219~221 °C。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 259；IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm<sup>-1</sup>): 3 460, 2 917, 2 378, 1 695, 1 646, 1 617, 1 296, 1 271, 1 217, 1 159, 1 040, 1 004, 877, 741。ESI-MS *m/z*: 303.5 [M+Na]<sup>+</sup>，结合<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR和DEPT-135谱，推测其分子式为C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>。<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.77 (1H, s, H-2), 8.09 (1H, d, *J*=15.8 Hz, H-4), 6.44 (1H, d, *J*=15.9 Hz, H-5), 2.45 (1H, dd, *J*=2.0, 18.0 Hz, H-3'), 2.80 (1H, d, *J*=17.8 Hz, H-3'), 2.37 (1H, dd, *J*=2.4, 18.0 Hz, H-5'), 2.69 (1H, dd, *J*=2.5, 18.0 Hz, H-5'), 3.65 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-8'), 3.92 (1H, dd, *J*=2.9, 7.6 Hz, H-8'), 2.05 (3H, d, *J*=10.0 Hz, 6-CH<sub>3</sub>), 1.19 (3H, s, 7'-CH<sub>3</sub>), 0.99 (3H, s, 9'-CH<sub>3</sub>)；<sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 119.8 (C-2), 150.9 (C-3), 129.6 (C-4), 137.4 (C-5), 21.2 (C-6), 79.9 (C-1'), 166.3 (C-2'), 128.2 (C-3'), 200.8 (C-4'), 45.4 (C-5'), 46.6 (C-6'), 19.6 (C-7'), 74.5 (C-8'), 20.3 (C-9'), 104.6 (C-1''), 75.1 (C-2''), 71.5 (C-3''), 78.0 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.7 (C-6'')。

以上数据与文献报道一致<sup>[21]</sup>，故鉴定化合物**20**为(1'S, 6'R)-8'-hydroxyabscisic acid β-D-glucoside。

**化合物21：**无色针状结晶(甲醇)，mp 242~244 °C。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 219, 275。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm<sup>-1</sup>): 2 378, 1 715, 1 664, 1 575, 1 559, 1 525, 1 474, 759, 449。ESI-MS *m/z*: 229.3 [M-H]<sup>-</sup>，结合<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR和DEPT-135谱，推测其分子式为C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 4.73 (1H, d, *J*=6.6 Hz, H-1), 3.99 (1H, dd, *J*=4.5, 12.0 Hz, H-3), 3.05 (1H, m, H-4), 7.51 (1H, d, *J*=7.8 Hz, H-5), 7.08 (1H, t, *J*=7.2 Hz, H-6), 7.17 (1H, t, *J*=7.2 Hz, H-7), 7.38 (1H, d, *J*=7.8 Hz, H-8), 3.47 (1H, dd, *J*=4.5, 15.3 Hz, H-4a), 1.78 (3H, d, *J*=6.6 Hz, CH<sub>3</sub>)；<sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 51.2 (C-1), 59.8 (C-3), 24.4 (C-4), 119.1 (C-5), 120.6 (C-6), 123.3 (C-7), 112.3 (C-8), 107.9 (C-4a), 127.5 (C-4b), 138.6 (C-8a), 131.5 (C-9a), 17.2 (C-10), 173.8 (C-11)。

以上数据与文献报道一致<sup>[22]</sup>，故鉴定化合物**21**为1-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-β-carboline-3-carboxylic acid。

#### 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(第21卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1978.
- [2] 余世荣, 周本宏, 刘芳. 薜荔果本草考证及现代研究概况[J]. 中国药师, 2010, 13(9): 1343-1345.
- [3] Yu X X, Xiao Y, Xu Z J, et al. A New Diarylheptanoid from Barks of *Mangifera indica* [J]. *Chin Herb Med*, 2013, 5(4): 320-322.
- [4] 汪云松, 黄荣, 李良, 等. 潼槁木姜子中黄酮类成分研究[J]. 中草药, 2008, 39(10): 1466-1468.
- [5] 冯萌萌, 张艳侠, 夏兵, 等. 滇虎榛叶的化学成分及其抗氧化活性研究[J]. 中草药, 2013, 44(19): 2650-2656.
- [6] 王洪平, 曹芳, 杨秀伟. 头花蓼地上部分的化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44(1): 24-30.

**化合物19：**白色晶体(甲醇)，mp 150~152 °C。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 236。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm<sup>-1</sup>): 3 388, 2 999, 2 981, 1 680, 1 451, 1 297, 1 140, 1 089, 1 038, 989。ESI-MS *m/z*: 247.3 [M+Na]<sup>+</sup>，结合<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR和DEPT-135谱，推测其分子式为C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.94 (1H, m, H-4), 5.81~5.86 (2H, m, H-7, 8), 4.39 (1H, m, H-9), 1.31 (3H, d, *J*=4.8 Hz, H-10), 1.98 (3H, d, *J*=0.9 Hz, H-11), 1.11 (3H, s, H-12), 1.08 (3H, s, H-13), 2.54 (1H, d, *J*=12.6 Hz, H-2a), 2.23 (1H, d, *J*=12.6 Hz, H-2b)；<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 42.4 (C-1), 50.7 (C-2), 201.2 (C-3), 127.1 (C-4), 167.4 (C-5), 79.9 (C-6), 130.0 (C-7), 136.9 (C-8), 68.6 (C-9), 23.8 (C-10), 19.6 (C-11), 23.5 (C-12), 24.5 (C-13)。

以上数据与文献报道一致<sup>[20]</sup>，故鉴定化合物**19**为吐叶醇。

**化合物20：**白色粉末(甲醇)，mp 167~169 °C。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 252。ESI-MS *m/z*: 465.3 [M+Na]<sup>+</sup>, 441.8 [M-H]<sup>-</sup>，结合<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR和DEPT-135谱，推测其分子式为C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>。<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.74 (1H, s, H-2), 7.78 (1H, d, *J*=

- [7] 邵波, 郭洪祝, 果德安. 菊蓼中黄酮和二苯乙烯类成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(11): 1700-1703.
- [8] Wang L B, Gao H Y, Morikawa T, et al. Flavonones from *Helichrysi flos* syn. [J]. *Chin J Nat Med*, 2009, 7(5): 357-360.
- [9] Li X C, Cai L N, Wu C D. Antimicrobial compounds from *Ceanothus Americanus* against oral pathogens [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(1): 97-102.
- [10] 冯雪松, 许磊, 高慧媛, 等. 关东丁香化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(9): 697-700.
- [11] 翁裕馨, 陈湘宏, 刘占厚, 等. 细毡毛忍冬叶绿原酸类化学成分研究 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(27): 16566-16568.
- [12] 李胜华, 向秋玲. 狹叶落地梅的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 881-883.
- [13] 段营辉, 戴毅, 高昊, 等. 草珊瑚的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 29-32.
- [14] 蒲首丞, 郭远强, 高文远. 天胡荽化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(9): 1440-1442.
- [15] 邵泽艳, 赵娜夏, 夏广萍, 等. 芫花醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(3): 278-281.
- [16] 苑艳光, 王录全, 吴立军, 等. 刺五加茎的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2002, 19(5): 325-327.
- [17] 柴兴云, 窦静, 贺清辉, 等. 山银花中酚酸类成分研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(6): 339-340.
- [18] Huang Y, Aisa H A, Isaev M I. Isoprenoids of *Euphorbia sororia*. I. [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(6): 921-924.
- [19] 杨晓波, 杨盛鑫, 李敏一, 等. 印度红树植物木果楝种子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 846-851.
- [20] 彭冰, 何春年, 许利嘉, 等. 三白草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 41(12): 1950-1952.
- [21] del Refugio R M, Jerz G, Villanueva S, et al. Two glucosylated abscisic acid derivates from avocado seeds [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65: 955-962.
- [22] Kicha A A, Ivanchina N V, Kalinovsky A I, et al. Alkaloidosteroids from the starfish *Lethasterias nanimensis Chelifera* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2003, 44: 1935-1937.