

接骨木根皮的化学成分研究 (I)

杨炳友, 宋丹丹, 韩 华, 杨 柳, 刘 艳, 王秋红, 匡海学*

黑龙江中医药大学北药基础与应用研究省部共建教育部重点实验室, 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 哈尔滨 150040

摘要: 目的 研究接骨木 *Sambucus williamsii* 根皮的化学成分。方法 采用硅胶、ODS、制备液相等分离方法对化合物进行分离, 通过核磁共振和质谱等波谱数据鉴定化合物结构。结果 从接骨木根皮 95%乙醇提取部位中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 7 α -乙氧基莫诺昔 (1)、7 β -乙氧基莫诺昔 (2)、去氢莫诺昔 (3)、马钱子苷 (4)、7-脱氢马钱子苷 (5)、7-甲酸裂环马钱子苷 (6)、獐牙菜苷 (7)、松柏醇-9- O - β -D-葡萄糖苷 (8)、3-甲氧基-4-(2-丙三醇氧基)-苯丙醇 (9)、(7R, 8R)-7,8-二氢-9'-羟基-3'-甲氧基-8-羟甲基-7-(4-羟基-3-愈创木基)-1'-苯并呋喃丙醇-9'- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 (10)、(7R, 8R)-4, 7, 9, 9'-四羟基-3-甲氧基-8- O -4'-新木脂素-3'- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 (苏式) (11)、(7R, 8R)-3-甲氧基-8, 4'-氧新木脂素-3', 4, 7, 9, 9'-戊醇 (苏式) (12)、5-(1'-羟乙基)-烟酸甲酯 (13)、3-(羟乙酰基) 吲哚 (14)、4'-羟基-N-(4-羟基-3-甲氧基苯甲酰基)-3',5'-二甲氧基苯甲酰胺 (15)、3-甲氧基-1H-吡咯 (16)、(1S, 3S)-1-甲基-1, 2, 3, 4-四氢- β -咔琳-3-羧酸 (17)、丁香酸-4- O - α -L-鼠李糖 (18)。

结论 化合物 8~10、13~17 是从忍冬科植物中首次分离得到, 1~4、6、11、18 是首次从接骨木属中分离得到。

关键词: 接骨木; 7 α -乙氧基莫诺昔; 马钱子苷; 獐牙菜苷; 5-(1'-羟乙基)-烟酸甲酯; 3-(羟乙酰基) 吲哚; 丁香酸-4- O - α -L-鼠李糖
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)10-1367-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.10.004

Chemical constituents from roots of *Sambucus williamsii* (I)

YANG Bing-you, SONG Dan-dan, HAN Hua, YANG Liu, LIU Yan, WANG Qiu-hong, KUANG Hai-xue

Key Laboratory of Basic and Applied Research on Northern Medicine, Co-constructed by the Ministry of Education and province, Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine and Natural Medicine Pharmacodynamic Material Bases Research in Heilongjiang Province, Heilongjiang University of Chinese Medicine, Harbin 150040, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the roots of *Sambucus williamsii*. **Methods** Silica gel, ODS, and preparative HPLC were used to isolate the compounds. Their chemical structures were elucidated on the basis of spectral data. **Results** Eighteen compounds were isolated, and they were identified as 7 α -*O*-ethylmorrisonide (1), 7 β -*O*-ethylmorrisonide (2), dehydromorrisonide (3), loganin (4), 7-dehydrologanin (5), 7-formyloxyecologanin (6), sweroside (7), coniferyl alcohol 9- O - β -D-glucopyranoside (8), 3-methoxy-4-(2-glycerol)-phenylpropanol (9), (7R, 8R)-7, 8-dihydro-9'-hydroxyl-3'-methoxyl-8-hydroxymethyl-7-(4-hydroxyl-3-methoxyphenyl)-1'-benzofuranpropanol-9'- O - β -D-glucopyranoside (10), (7R, 8R)-4, 7, 9, 9'-tetrahydroxy-3-methoxy-8- O -4'-neoligan-3'- O - β -D-glucopyranoside (*threo*) (11), (7R, 8R)-3-methoxy-8, 4'-oxyneoligna-3', 4, 7, 9, 9'-pentol (*threo*) (12), 5-(1'-hydroxyethyl)-methyl nicotinate (13), 3-(hydroxyacetyl) indole (14), 4'-hydroxy-N-(4-hydroxy-3-methoxybenzoyl)-3', 5'-dimethoxybenzamide (15), 3-methoxyl-1H-pyrrole (16), (1S, 3S)-1-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro- β -carboline-3-carboxylic acid (17), and syringic acid-4- O - α -L-rhamnopyranoside (18). **Conclusion** Compounds 8—10 and 13—17 are firstly isolated from the plants in Caprofoliaceae, and furthermore, compounds 1—4, 6, 11, and 18 are isolated from the plants of *Sambucus* L. for the first time.

Key words: *Sambucus williamsii* Hance; 7 α -*O*-ethylmorrisonide; loganin; sweroside; 5-(1'-hydroxyethyl)-methyl nicotinate; 3-(hydroxyacetyl) indole; syringic acid-4- O - α -L-rhamnopyranoside

接骨木 *Sambucus williamsii* Hance 为忍冬科 (Caprofoliaceae) 接骨木属 *Sambucus* L. 植物, 又名 续骨木、公道老、扞扞活等^[1], 其野生资源丰富, 广泛分布于我国东北、华北等地。作为一种传统的

收稿日期: 2014-02-12

作者简介: 杨炳友, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为中药及复方药效物质基础研究。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

中药材, 它的药用历史悠久, 由于具有接骨续筋、活血止痛、祛风利湿的功效, 临床上主要用于治疗跌打肿痛、骨折及创伤出血等症。近年来的研究发现, 接骨木根皮提取物对骨折治疗有显著的疗效, 具有疗程短、疗效高、功能恢复快、无毒副作用等优点^[2]。至今, 对于接骨木在促进骨折愈合方面的研究已取得了显著的成果, 但作用机制尚未完全清楚, 为了使其在临床上得到更广泛的应用, 继续开发出安全、有效的新药物, 本课题组对接骨木根皮的化学成分进行深入研究, 从其 95%乙醇提取部位中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 7 α -乙氧基莫诺昔 (7 α -*O*-ethylmorroneiside, **1**)、7 β -乙氧基莫诺昔 (7 β -*O*-ethylmorroneiside, **2**)、去氢莫诺昔 (dehydromorroneiside, **3**)、马钱子昔 (loganin, **4**)、7-脱氢马钱子昔 (7-dehydrologanin, **5**)、7-甲酸裂环马钱子昔 (7-formyloxyecologanin, **6**)、獐牙菜昔 (sweroside, **7**)、松柏醇-9-*O*- β -D-葡萄糖苷 (coniferyl alcohol 9-*O*- β -D-glucopyranoside, **8**)、3-甲氧基-4-(2-丙三醇氧基)-苯丙醇 [3-methoxy-4-(2-glycerol)-phenylpropanol, **9**]、(7*R*, 8*R*)-7, 8-二氢-9'-羟基-3'-甲氧基-8-羟甲基-7-(4-羟基-3-愈创木基)-1'-苯并呋喃丙醇-9'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 [(7*R*, 8*R*)-7, 8-dihydro-9'-hydroxyl-3'-methoxyl-8-hydroxymethyl-7-(4-hydroxyl-3-methoxyphenyl)-1'-benzofuranpropanol-9'-*O*- β -D-glucopyranoside, **10**]、(7*R*, 8*R*)-4, 7, 9, 9'-四羟基-3-甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素-3'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (苏式) [(7*R*, 8*R*)-4, 7, 9, 9'-tetrahydroxy-3-methoxy-8-*O*-4'-neoligan-3'-*O*- β -D-glucopyranoside (*threo*), **11**]、(7*R*, 8*R*)-3-甲氧基-8, 4'-氧新木脂素-3', 4, 7, 9, 9'-戊醇 (苏式) [(7*R*, 8*R*)-3-methoxy-8, 4'-oxyneoligna-3', 4, 7, 9, 9'-pentol (*threo*), **12**]、5-(1'-羟乙基)-烟酸甲酯 [5-(1'-hydroxyethyl)-methyl nicotinate, **13**]、3-(羟乙酰基) 吲哚 [3-(hydroxyl-acetyl) indole, **14**]、4'-羟基-*N*-(4-羟基-3-甲氧基苯甲酰基)-3', 5'-二甲氧基苯甲酰胺 [4'-hydroxy-*N*-(4-hydroxy-3-methoxy-benzoyl)-3', 5'-dimethoxy-benzamide, **15**]、3-甲氧基-1*H*-吡咯 (3-methoxyl-1*H*-pyrrole, **16**)、(1*S*, 3*S*)-1-甲基-1, 2, 3, 4-四氢- β -咔啉-3-羧酸 [(1*S*, 3*S*)-1-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro- β -carboline-3-carboxylic acid, **17**]、丁香酸-4-*O*- α -L-鼠李糖 (syringic acid-4-*O*- α -L-rhamnopyranoside, **18**)。其中, 化合物 **8**~**10**、**13**~**17** 为首次从忍冬科植物中分离得到; **1**~**4**、**6**、**11**、**18** 是首次从接骨木属中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker DPX-400 超导核磁共振光谱仪 (Bruker 公司); ACQUITY Ultra Performance LCTM 液质联用色谱仪; 515 制备型 HPLC 色谱仪 (美国 Waters 公司); 2695-2996 分析型 HPLC 色谱仪 (美国 Waters 公司); 柱色谱用硅胶 (200~300、80~100 目, 青岛海洋化工厂); 柱色谱用 ODS (ODS-A-HG, 50 μ m, 日本 YMC 公司); AB-8 型大孔吸附树脂 (南开大学化工厂); 薄层色谱硅胶板 (Silicagel 60 F₂₅₄, 德国 Merck 公司); 薄层色谱反相板 (Rp-18, 德国 Merck 公司); 分析型色谱柱为 Waters C₁₈ (250 mm \times 4.6 mm, 5 μ m); 半制备型色谱柱为 Waters C₁₈ (250 mm \times 10 mm, 5 μ m); 制备型色谱柱为 Sunfire Prep C₁₈ (250 mm \times 19 mm, 10 μ m); 所用试剂均为分析纯 (天津富宇公司)。

接骨木药材于 2011 年采自黑龙江省哈尔滨市方正县, 经黑龙江中医药大学药学院药用植物教研室樊锐峰讲师鉴定为接骨木 *Sambucus williamsii* Hance 的根皮。样品标本 (2011079) 保存于黑龙江中医药大学药学院。

2 提取与分离

将干燥的接骨木根皮 30 kg, 剪成 4~5 cm 小段, 用 95% EtOH 热回流提取 2 次, 每次 2 h, 滤过。合并乙醇提取液, 减压回收, 得到乙醇提取物 (1.25 kg)。提取物用适量去离子水混悬, 通过 AB-8 型大孔吸附树脂 (1:7), 依次用水及 50%、95%乙醇洗脱, 其中 50%乙醇洗脱部位经减压回收得到提取物 (203 g)。该组分通过正相硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (30:1 \rightarrow 1:1) 梯度洗脱, 得到 8 个洗脱部分。其中二氯甲烷-甲醇 (30:1) 部分, 经正相柱色谱得到 Fr. 1~5, Fr. 2 通过正相硅胶分离和反复的 HPLC 纯化得到化合物 **5** (10 mg)、**14** (9 mg), Fr. 5 通过正相硅胶、反相 ODS 和 HPLC 得到化合物 **15** (8 mg)、**16** (9 mg); 二氯甲烷-甲醇 (20:1) 部分, 经过正相柱色谱得到 Fr. 6~9, Fr. 7 通过反复的正相硅胶柱色谱, 经过制备型 HPLC, 得到化合物 **1** (9 mg)、**2** (24 mg)、**3** (10 mg)、**12** (8 mg)、**13** (11 mg), Fr. 8 通过正相硅胶, 经过 HPLC 纯化得到化合物 **10** (13 mg), Fr. 9 经过硅胶柱色谱, 反复 HPLC 纯化得到化合物 **4** (8 mg)、**7** (7 mg)、**8** (10 mg)、**9** (11 mg); 二氯甲烷-甲醇 (10:1) 部分, 经过正相柱色谱得到 Fr. 10~13, Fr. 10 通过正相硅胶、反相 ODS 分离, HPLC 纯化得到 **6** (11 mg);

二氯甲烷-甲醇(8:1)部分,经过正相硅胶得到Fr. 14~15, Fr. 14通过正相硅胶柱色谱,制备型HPLC得到化合物**11**(8 mg);二氯甲烷-甲醇(5:1)部分,经过正相硅胶得到Fr. 16~17, Fr. 17通过正相硅胶和反相ODS分离,HPLC纯化得到化合物**17**(32 mg)、**18**(11 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:白色无定形粉末,分子式为 $C_{19}H_{30}O_{11}$ 。ESI-MS m/z : 457 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.52 (1H, s, H-3), 5.80 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-1), 4.79 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.59 (1H, dd, $J = 9.5, 2.1$ Hz, H-7), 3.94 (1H, m, H-8), 3.90 (1H, m, $-OCH_2CH_3$), 3.87 (1H, m, H-6'), 3.70 (3H, s, H-12), 3.59 (1H, m, H-6'), 3.57 (1H, m, $-OCH_2CH_3$), 3.41~3.19 (4H, m, H-2'~5'), 2.82 (1H, dt, $J = 12.8, 4.6$ Hz, H-5), 1.99 (1H, ddd, $J = 13.2, 4.2, 2.1$ Hz, H-6), 1.78 (1H, m, H-9), 1.39 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-10), 1.20 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, $-OCH_2CH_3$), 1.19 (1H, m, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 95.8 (C-1), 154.5 (C-3), 110.7 (C-4), 31.9 (C-5), 35.9 (C-6), 103.3 (C-7), 74.2 (C-8), 40.2 (C-9), 19.7 (C-10), 168.7 (C-11), 51.9 (C-12), 65.7 ($-OCH_2CH_3$), 15.5 ($-OCH_2CH_3$), 99.9 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.5 (C-5'), 63.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[3],故鉴定化合物**1**为7 α -乙氧基莫诺昔。

化合物**2**:白色无定形粉末,分子式为 $C_{19}H_{30}O_{11}$ 。ESI-MS m/z : 457 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.51 (1H, s, H-3), 5.88 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-1), 4.86 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-7), 4.78 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 4.33 (1H, m, H-8), 3.90 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'), 3.72 (1H, m, $-OCH_2CH_3$), 3.69 (3H, s, $-COOCH_3$), 3.66 (1H, dd, $J = 12.0, 5.7$ Hz, H-6'), 3.47 (1H, m, $-OCH_2CH_3$), 3.41~3.19 (4H, m, H-2'~5'), 3.07 (1H, dt, $J = 12.8, 4.6$ Hz, H-5), 1.91 (1H, dd, $J = 13.8, 4.6$ Hz, H-6), 1.82 (1H, m, H-9), 1.51 (1H, dt, $J = 13.2, 3.5$ Hz, H-6), 1.33 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-10), 1.23 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, $-OCH_2CH_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 95.7 (C-1), 154.6 (C-3), 111.7 (C-4), 28.1 (C-5), 34.0 (C-6), 98.2 (C-7), 66.4 (C-8), 40.4 (C-9), 19.7 (C-10), 168.8 (C-11), 63.9 ($-OCH_2CH_3$), 51.8 (C-12), 15.5 ($-OCH_2CH_3$), 100.1 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.9 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[3],

故鉴定化合物**2**为7 β -乙氧基莫诺昔。

化合物**3**:无色无定形粉末,分子式为 $C_{17}H_{24}O_{10}$ 。ESI-MS m/z : 411 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.50 (1H, s, H-3), 6.31 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, H-7), 5.51 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-1), 4.78 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 4.72 (1H, dd, $J = 6.1, 3.4$ Hz, H-6), 4.23 (1H, q, $J = 6.8$ Hz, H-8), 3.86 (1H, dd, $J = 11.9, 1.8$ Hz, H-6'), 3.71 (3H, s, $-OCH_3$), 3.68 (1H, dd, $J = 12.0, 5.7$ Hz, H-6'), 3.45 (1H, m, H-5), 3.37 (1H, m, H-3'), 3.31 (1H, m, H-4'), 3.28 (1H, m, H-5'), 3.25 (1H, m, H-2'), 2.09 (1H, m, H-9), 1.49 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 95.6 (C-1), 153.7 (C-3), 109.7 (C-4), 31.1 (C-5), 104.4 (C-6), 143.8 (C-7), 75.2 (C-8), 39.0 (C-9), 19.7 (C-10), 169.0 (C-11), 51.8 ($-OCH_3$), 100.4 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[4],故鉴定化合物**3**为去氢莫诺昔。

化合物**4**:白色结晶粉末,分子式为 $C_{17}H_{26}O_{10}$ 。ESI-MS m/z : 413 $[M+Na]^+$, 429 $[M+K]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.38 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-3), 5.27 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-1), 4.64 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 4.03 (1H, m, H-7), 3.89 (1H, dd, $J = 12.1, 1.9$ Hz, H-6'), 3.68 (3H, s, $-COOCH_3$), 3.64 (1H, dd, $J = 11.9, 5.6$ Hz, H-6'), 3.36 (1H, m, H-5'), 3.29 (1H, m, H-3'), 3.27 (1H, m, H-4'), 3.19 (1H, m, H-2'), 3.11 (1H, m, H-5), 2.22 (1H, ddd, $J = 14.0, 7.8, 1.4$ Hz, H-6b), 2.02 (1H, m, H-9), 1.88 (1H, m, H-8), 1.61 (1H, ddd, $J = 13.7, 7.6, 5.0$ Hz, H-6a), 1.09 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 97.7 (C-1), 152.1 (C-3), 114.1 (C-4), 32.2 (C-5), 42.7 (C-6), 75.1 (C-7), 42.2 (C-8), 46.5 (C-9), 13.4 (C-10), 169.6 (C-11), 51.6 ($-COOCH_3$), 100.1 (C-1'), 74.8 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[5],故鉴定化合物**4**为马钱子昔。

化合物**5**:白色无定形粉末,分子式为 $C_{17}H_{24}O_{10}$ 。ESI-MS m/z : 777 $[2M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.48 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-3), 5.62 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-1), 4.67 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 3.90 (1H, dd, $J = 11.9, 2.0$ Hz, H-6'), 3.69 (3H, s, $-OCH_3$), 3.65 (1H, dd, $J = 11.9, 6.0$ Hz, H-6'), 3.33 (1H, m, H-5'), 3.31 (1H, m, H-3'), 3.29 (1H, m, H-5),

3.28 (1H, m, H-4'), 3.18 (1H, m, H-2'), 2.60 (1H, dd, $J = 19.2, 8.2$ Hz, H-6 β), 2.51 (1H, brddd, $J = 19.0, 2.0, 1.2$ Hz, H-6 α), 2.33 (1H, m, H-9), 2.16~2.06 (1H, m, H-8), 1.15 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 95.3 (C-1), 153.2 (C-3), 111.1 (C-4), 28.2 (C-5), 43.4 (C-6), 220.7 (C-7), 44.6 (C-8), 46.5 (C-9), 13.6 (C-10), 168.8 (C-11), 51.7 (-OCH₃), 100.1 (C-1'), 74.6 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为 7-脱氢马钱子苷。

化合物 **6**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ 。ESI-MS m/z : 427 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.47 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-3), 5.62 (1H, ddd, $J = 17.1, 9.9, 9.8$ Hz, H-8), 5.47 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-1), 5.27 (1H, dd, $J = 9.9, 8.2$ Hz, H-10), 5.23 (1H, dd, $J = 16.0, 8.2$ Hz, H-10), 4.65 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 3.89 (1H, dd, $J = 11.7, 1.7$ Hz, H-6'), 3.67 (3H, s, -COOCH₃), 3.66 (1H, dd, $J = 12.6, 5.6$ Hz, H-6'), 3.38~3.18 (4H, m, H-2'~H-5'), 3.21 (1H, m, H-5), 2.92 (1H, dd, $J = 16.6, 5.0$ Hz, H-6), 2.80 (1H, m, H-9), 2.25 (1H, brdd, $J = 16.6, 9.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 97.6 (C-1), 153.6 (C-3), 110.1 (C-4), 28.5 (C-5), 35.1 (C-6), 176.3 (C-7), 134.5 (C-8), 45.3 (C-9), 120.6 (C-10), 168.9 (C-11), 51.7 (-OCH₃), 99.9 (C-1'), 74.6 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为 7-甲酸裂环马钱子苷。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_9$ 。ESI-MS m/z : 359 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 381 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.59 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3), 5.60~5.50 (1H, m, H-8), 5.55 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-1), 5.31 (1H, dd, $J = 14.0, 1.7$ Hz, H-10b), 5.27 (1H, dd, $J = 8.6, 1.8$ Hz, H-10a), 4.68 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 4.48~4.33 (2H, m, H-7), 3.89 (1H, dd, $J = 11.9, 2.0$ Hz, H-6'b), 3.66 (1H, dd, $J = 11.9, 5.8$ Hz, H-6'a), 3.39~3.12 (5H, m, H-5, 2'~5'), 2.70 (1H, ddd, $J = 9.4, 5.4, 1.4$ Hz, H-9), 1.80~1.66 (2H, m, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 98.0 (C-1), 154.0 (C-3), 106.0 (C-4), 168.5 (C=O), 28.5 (C-5), 25.9 (C-6), 69.7 (C-7), 133.4 (C-8), 43.8 (C-9), 120.8 (C-10), 99.7 (C-1'), 74.7 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.5 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道

基本一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为 獐牙菜苷。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$ 。ESI-MS m/z : 365 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.86 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.58 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 6.20 (1H, dt, $J = 16.0, 6.0$ Hz, H-8), 4.49 (1H, ddd, $J = 7.2, 6.0, 1.2$ Hz, H-9), 4.36 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 4.30 (1H, ddd, $J = 8.0, 5.6, 1.2$ Hz, H-9), 3.90 (1H, m, H-6'), 3.86 (3H, s, -OCH₃), 3.71 (1H, m, H-6'), 3.34 (1H, m, H-3'), 3.27 (2H, m, H-4', 5'), 3.22 (1H, m, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 128.8 (C-1), 109.0 (C-2), 147.5 (C-3), 146.2 (C-4), 114.6 (C-5), 119.6 (C-6), 132.8 (C-7), 122.2 (C-8), 69.5 (C-9), 54.8 (3-OCH₃), 101.6 (C-1'), 73.6 (C-2'), 76.6 (C-3'), 70.2 (C-4'), 76.5 (C-5'), 61.3 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为 松柏醇-9-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5$ 。ESI-MS m/z : 279 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.99 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.85 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.73 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6), 4.14 (1H, m, H-10), 3.83 (3H, s, -OCH₃), 3.77~3.70 (2H, q, $J = 5.1, 2.0$ Hz, H-11), 3.77~3.70 (2H, q, $J = 5.1, 2.0$ Hz, H-12), 3.55 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-9), 2.62 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7), 1.81 (2H, m, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 138.3 (C-1), 114.0 (C-2), 151.9 (C-3), 146.8 (C-4), 119.4 (C-5), 121.9 (C-6), 32.7 (C-7), 35.6 (C-8), 62.2 (C-9), 83.2 (C-10), 62.0 (C-11), 62.0 (C-12), 56.4 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为 3-甲氧基-4-(2-丙三醇氧基)-苯丙醇。

化合物 **10**: 无色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$ 。ESI-MS m/z : 545 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 561 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.95 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 6.82 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.74 (1H, s, H-2'), 5.48 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, H-7), 4.25 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.92 (1H, m, H-9'), 3.86 (1H, m, H-6''), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.81 (1H, m, H-9), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 3.75 (1H, m, H-9), 3.52 (1H, m, H-9'), 3.47 (1H, m, H-8), 3.67 (1H, dd, $J = 11.9, 5.5$ Hz, H-6''), 3.34 (1H, m, H-3''), 3.32 (1H, m, H-4''), 3.27 (1H, m, H-5''),

3.21 (1H, m, H-2''), 2.66 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-7'), 1.90 (2H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 134.8 (C-1), 110.6 (C-2), 149.1 (C-3), 147.5 (C-4), 116.2 (C-5), 119.8 (C-6), 89.0 (C-7), 55.4 (C-8), 65.0 (C-9), 136.9 (C-1'), 114.2 (C-2'), 145.2 (C-3'), 147.5 (C-4'), 129.9 (C-5'), 118.0 (C-6'), 32.9 (C-7'), 33.0 (C-8'), 70.1 (C-9'), 104.5 (C-1''), 75.2 (C-2''), 77.9 (C-3''), 71.7 (C-4''), 78.2 (C-5''), 62.8 (C-6''), 56.4 (3-OCH₃), 56.8 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为 (7*R*, 8*R*)-7, 8-二氢-9'-羟基-3'-甲氧基-8-羟甲基-7-(4-羟基-3-愈创木基)-1'-苯并咪唑丙醇-9'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_{12}$ 。ESI-MS m/z : 549 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.06 (1H, brs, H-2), 7.06 (1H, br. s, H-2'), 6.96 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.86 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6), 6.79 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6'), 6.74 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 4.90 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 4.89 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-7), 4.28 (1H, m, H-8), 3.89 (1H, dd, $J = 11.8, 1.8$ Hz, H-6''), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃), 3.73 (1H, m, H-9), 3.70 (1H, m, H-6''), 3.55 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-9'), 3.55 (1H, m, H-2''), 3.48 (2H, m, H-9, 5''), 3.39 (2H, m, H-3'', 4''), 2.60 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7'), 1.79 (2H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 133.9 (C-1), 111.7 (C-2), 148.9 (C-3), 147.2 (C-4), 115.8 (C-5), 120.8 (C-6), 74.2 (C-7), 87.1 (C-8), 61.6 (C-9), 137.8 (C-1'), 119.6 (C-2'), 149.3 (C-3'), 148.3 (C-4'), 119.1 (C-5'), 124.2 (C-6'), 32.5 (C-7'), 35.4 (C-8'), 62.1 (C-9'), 103.6 (C-1''), 75.2 (C-2''), 78.3 (C-3''), 71.5 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.6 (C-6''), 56.4 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为 (7*R*, 8*R*)-4, 7, 9, 9'-四羟基-3-甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素-3'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (苏式)。

化合物 **12**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7$ 。ESI-MS m/z : 387 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 403 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.00 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.91 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.84 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6), 6.75 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.68 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.56 (1H, dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, H-6'), 4.89 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-7), 4.06 (1H, m, H-8), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.73 (1H, dd, $J = 11.8, 4.1$ Hz, H-9a), 3.54 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-9'), 3.47 (1H, dd,

$J = 11.8, 5.0$ Hz, H-9b), 2.55 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-7'), 1.77 (2H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 134.0 (C-1), 111.4 (C-2), 148.9 (C-3), 147.3 (C-4), 115.9 (C-5), 120.7 (C-6), 74.2 (C-7), 87.8 (C-8), 61.7 (C-9), 138.6 (C-1'), 117.2 (C-2'), 149.3 (C-3'), 146.0 (C-4'), 119.5 (C-5'), 120.6 (C-6'), 32.5 (C-7'), 35.6 (C-8'), 62.3 (C-9'), 56.3 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为 (7*R*, 8*R*)-3-甲氧基-8, 4'-氧新木脂素-3', 4, 7, 9, 9'-戊醇 (苏式)。

化合物 **13**: 无色油状, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ 。ESI-MS m/z : 182 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.96 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 8.73 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 8.38 (1H, dd, $J = 2.0, 1.8$ Hz, H-4), 4.97 (1H, q, $J = 6.5$ Hz, H-1'), 3.95 (3H, s, -OCH₃), 1.48 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 149.7 (C-2), 127.7 (C-3), 135.9 (C-4), 144.0 (C-5), 151.8 (C-6), 68.0 (C-1'), 25.4 (1'-CH₃), 166.9 (C=O), 53.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为 5-(1'-羟乙基)-烟酸甲酯。

化合物 **14**: 无色针状结晶 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$ 。ESI-MS m/z : 176 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 214 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.23 (1H, m, H-6), 8.20 (1H, brs, H-2), 7.45 (1H, m, H-7), 7.24 (1H, m, H-4), 7.21 (1H, m, H-5), 4.73 (2H, s, -CH₂OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 132.4 (C-2), 113.6 (C-3), 122.8 (C-4), 121.7 (C-5), 121.1 (C-6), 111.4 (C-7), 125.5 (C-4a), 136.6 (C-7a), 194.4 (C=O), 64.7 (-CH₂OH)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为 3-(羟乙酰基) 吲哚。

化合物 **15**: 无色黏性固体, 分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_7$ 。ESI-MS m/z : 348 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.55 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 7.54 (1H, dd, $J = 8.6, 2.1$ Hz, H-6), 7.33 (1H, s, H-2'), 7.33 (1H, s, H-6'), 6.83 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃), 3.88 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100-MHz, CD_3OD) δ : 123.2 (C-1), 113.7 (C-2), 148.6 (C-3), 152.6 (C-4), 115.8 (C-5), 125.3 (C-6), 170.1 (C-7), 122.1 (C-1'), 108.3 (C-2'), 148.8 (C-3'), 141.7 (C-4'), 148.8 (C-5'), 108.3 (C-6'), 170.1 (C-7'), 56.4 (3-OCH₃), 56.8 (3'-OCH₃), 56.8 (5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为 4'-羟基-*N*-(4-羟基-3-甲氧基苯甲酰基)-3', 5'-二甲氧

基苯甲酰胺。

化合物 **16**: 白色粉末, 分子式为 C_5H_7NO 。ESI-MS m/z : 217 $[2M + Na]^+$, 233 $[2M + K]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.55 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.54 (1H, s, H-2), 6.83 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-4), 3.89 (3H, s, $-OCH_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 113.8 (C-2), 148.7 (C-3), 115.8 (C-4), 125.3 (C-5), 56.4 ($-OCH_3$)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **16** 为 3-甲氧基-1H-吡咯。

化合物 **17**: 无色针状结晶 (甲醇), 分子式为 $C_{13}H_{14}N_2O_2$ 。ESI-MS m/z : 231 $[M + H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.50 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5), 7.36 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-8), 7.16 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-7), 7.08 (1H, t, $J = 7.1$ Hz, H-6), 4.73 (1H, m, H-1), 3.97 (1H, dd, $J = 11.3, 4.1$ Hz, H-3), 3.46 (1H, m, H-4a), 3.05 (1H, m, H-4b), 1.77 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, $-CH_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 51.1 (C-1), 59.8 (C-3), 24.4 (C-4), 107.9 (C-4a), 127.5 (C-4b), 119.2 (C-5), 120.6 (C-6), 123.3 (C-7), 112.3 (C-8), 138.6 (C-8a), 131.4 (C-9a), 17.2 (C-10), 173.8 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **17** 为 (1S, 3S)-1-甲基-1, 2, 3, 4-四氢- β -咪啉-3-羧酸。

化合物 **18**: 白色无定形粉末, 分子式为 $C_{15}H_{20}O_9$ 。ESI-MS m/z : 367 $[M + Na]^+$, 383 $[M + K]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.36 (2H, brs, H-2, 6), 5.29 (1H, brs, H-1'), 4.27 (1H, m, H-5'), 3.89 (1H, dd, $J = 9.6, 3.2$ Hz, H-3'), 3.83 (6H, s, 3, 5- OCH_3), 3.43 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-4'), 1.20 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 128.0 (C-1), 107.9 (C-2, 6), 154.2 (C-3, 5), 138.6 (C-4), 169.6 (C-7), 103.4 (C-1'), 72.1 (C-2'), 72.3 (C-3'), 73.7 (C-4'), 71.2 (C-5'), 17.9 (C-6'), 56.5 (3, 5- OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **18** 为丁香酸-4-O- α -L-鼠李糖。

参考文献

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典 (下册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
 [2] 严永清, 余传隆, 黄泰康, 等. 中药辞海 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1997.
 [3] 王晓燕. 六味地黄苷糖中糖苷部位的化学成分研究 [D]. 北京: 中国人民解放军军事医学科学院, 2009.
 [4] Li H J, Li P, Wang M C, *et al.* A new secoiridoid

glucoside from *Lonicera japonica* [J]. *Chin J Nat Med*, 2003, 1(3): 132-133.

- [5] Julian G, Albert J C. Loganin and new iridoid glucosides in *Gentiana pedicellata* [J]. *Planta Med*, 1986, 52(4): 327-329.
 [6] Gian-Andrea G, Otto S, Clemens A. Ein neues esteriridoidglycosid aus *Sambucus ebulus* L. (Caprifoliaceae) [J]. *Helv Chim Acta*, 1986, 69(1): 156-162.
 [7] 秦素娟, 李会军, 李萍, 等. 毛花柱忍冬地上部分化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2008, 43(9): 662-664.
 [8] 马俊利, 李金双. 金银忍冬叶的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(4): 476-479.
 [9] 戴忠, 王钢力, 林瑞超. 思茅蛇菰的化学成分研究 (III) [J]. 中草药, 2006, 37(11): 1608-1610.
 [10] Vassilios A M, Max E T, Patrick J W. Lignan and phenylpropanoid glycerol glucosides in wine [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(12): 4307-4312.
 [11] Dong L P, Ni W, Dong J Y, *et al.* A new neolignan glycoside from the leaves of *Acer truncatum* [J]. *Molecules*, 2006, 11(12): 1009-1014.
 [12] Noriko M, Masao K. Studies on the constituents of *Lonicera* species. X. ¹⁾ neolignan glycosides from the leaves of *Lonicera gracilipes* var. *glandulosa* Maxim [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(9): 1676-1679.
 [13] Huang X X, Zhou C C, Li L Z, *et al.* The cytotoxicity of 8-O-4' neolignans from the seeds of *Crataegus pinnatifida* [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2013, 23(20): 5599-5604.
 [14] Bracher F, Papke T. Total syntheses and antimicrobial activities of pyridine alkaloids from Rubiaceae [J]. *Monatsh Chem*, 1995, 126: 805-809.
 [15] Yang S W, Geoffrey A C. Metabolism studies of indole derivatives using a staurosporine producer, *Streptomyces staurosporeus* [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60(1): 44-48.
 [16] Aman K, Itrat F, Saghir H, *et al.* Dimorphamides A-C, new polyphenolic amides from *Atriplex dimorphostagia* [J]. *Helv Chim Acta*, 2011, 94(3): 528-533.
 [17] 梁波, 徐丽珍, 邹忠梅, 等. 川白芷化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(8): 1132-1135.
 [18] Alla A K, Natalia V I, Anatoly I K, *et al.* Alkaloidosteroids from the starfish *Lethasterias nanimensis chelifera* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2003, 44(9): 1935-1937.
 [19] Ran X H, Ni W, Wei G, *et al.* A new phenolic glycoside from *Chloranthus multistachys* (Chloranthaceae) [J]. *Acta Bot Yunnan*, 2010, 32(1): 83-86.