

## 牛大力的化学成分研究

王呈文<sup>1,3</sup>, 陈光英<sup>1</sup>, 宋小平<sup>1</sup>, 陈文豪<sup>1</sup>, 舒火明<sup>1,2\*</sup>, 韩长日<sup>1\*</sup>, 纪明慧<sup>1</sup>

1. 海南师范大学 热带药用植物化学教育部重点实验室, 海南 海口 571127

2. 海南经济贸易职业技术学院, 海南 海口 571158

3. 汕头职业技术学院, 广东 汕头 515078

**摘要:** **目的** 研究牛大力(美丽崖豆藤 *Millettia speciosa* 的干燥根)中的化学成分。**方法** 采用大孔吸附树脂、硅胶柱色谱、葡聚糖凝胶柱色谱和重结晶等分离方法进行分离纯化,综合运用各种波谱手段和理化性质鉴定各化合物的结构。**结果** 从牛大力95%乙醇提取物中分离纯化得到16个化合物,分别鉴定为7-羰基- $\beta$ -谷甾醇(1)、橙黄胡椒酰胺乙酸酯(2)、紫菀酮(3)、顺丁烯二酸(4)、补骨脂素(5)、*N*-甲基金雀花碱(6)、咖啡酸羽扇豆醇酯(7)、双去氧基姜黄素(8)、香草酸(9)、丁香酸(10)、6-甲氧基二氢血根碱(11)、甘草酸(12)、(*E*)-3,3'-二甲氧基-4,4'-二羟基-1,2-二苯乙烯(13)、五味子醇乙(14)、7-羟基千金二萜醇(15)、苷松新酮(16)。**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3、7、8、11、13~16为首次从该科植物中分离得到,化合物2、4~6、9、10为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 美丽崖豆藤; 紫菀酮; 补骨脂素; 咖啡酸羽扇豆醇酯; 丁香酸; 五味子醇乙; 苷松新酮

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)11-1515-06

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.11.003

## Chemical constituents from roots of *Millettia speciosa*

WANG Cheng-wen<sup>1,3</sup>, CHEN Guang-ying<sup>1</sup>, SONG Xiao-ping<sup>1</sup>, CHEN Wen-hao<sup>1</sup>, SHU Huo-ming<sup>1,2</sup>, HAN Chang-ri<sup>1</sup>, JI Ming-hui<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571127, China

2. Hainan College of Economics and Business, Haikou 571158, China

3. Shantou Polytechnic, Shantou 515078, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the roots of *Millettia speciosa* (Leguminosae). **Methods** Compounds in the 95% ethanol extract from the air-dried roots of *M. speciosa* were isolated by chromatography on silica gel column together with recrystallization, and their structures were identified by their physicochemical characteristics and spectral features.

**Results** Sixteen components were isolated from the air-dried roots of *M. speciosa* and identified as 7-oxo- $\beta$ -sitosterol (1), aurantiamide acetate (2), shionone (3), maleic acid (4), psoralen (5), *N*-methylcytisine (6), lupeol caffeate (7), bisdemethoxycurcumin (8), vanillic acid (9), syringic acid (10), 6-methoxydihydrosanguinarine (11), glycyrrhizic acid (12), (*E*)-3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxystilbene (13), schisandrol B (14), 7-hydroxylathyrol (15), and nardosinone (16). **Conclusion** All the compounds are isolated from this plant for the first time, and compounds 3, 7, 8, 11, and 13—16 are isolated from the plants of Leguminosae for the first time, compounds 2, 4—6, 9, 10 are isolated from the plants of *Millettia* Wight et Arn. for the first time.

**Key words:** *Millettia speciosa* Champ.; shionone; psoralen; lupeol caffeate; syringic acid; schisandrol B; nardosinone

牛大力(俗名)是豆科(Leguminosae)崖豆藤属 *Millettia* Wight et Arn. 植物美丽崖豆藤 *Millettia speciosa* Champ. 的干燥根,在我国已有悠久的临床使用历史,牛大力性味甘、平,具有补虚润肺、强

筋活络的功效,临床主要用来治疗肺热咳嗽、风湿性关节炎、腰肌劳损、胃溃疡、慢性肝炎、肺结核等疾病。牛大力为传统药食两用中药材,在我国南方地区被广泛用作煲汤原料,制作药膳、药酒等,

收稿日期: 2014-02-24

基金项目: 科技部“973”计划前期研究专项(2011CB512010); 海南省自然科学基金资助项目(213019)

作者简介: 王呈文(1984—),女,理学硕士,研究方向为天然产物化学。E-mail: 68380967@qq.com

\*通信作者 舒火明,男,教授,研究方向为天然产物化学。E-mail: shuhm2000@sina.com

韩长日,男,教授,研究方向为天然产物化学。E-mail: hchr116@hainnu.edu.cn

补腰肾、强筋骨功效显著。早在 20 世纪 70 年代,牛大力作为壮腰健肾丸、强力健身胶囊的原料已用于中成药的生产<sup>[1-2]</sup>。现有的药理研究表明,牛大力具有免疫调节、降血糖、抗氧化和清除自由基等功效<sup>[2-3]</sup>。目前的研究表明牛大力含有三萜、黄酮、酚类、木脂素等化学成分<sup>[4-7]</sup>。本实验对牛大力的化学成分进行深入的研究,从中分离得到 16 个单体化合物,分别鉴定为 7-羰基- $\beta$ -谷甾醇(7-oxo- $\beta$ -sitosterol, **1**)、橙黄胡椒酰胺乙酸酯(aurantiamide acetate, **2**)、紫菀酮(shionone, **3**)、顺丁烯二酸(maleic acid, **4**)、补骨脂素(pсорalen, **5**)、*N*-甲基金雀花碱(*N*-methyleytisine, **6**)、咖啡酸羽扇豆醇酯(lupeol caffeate, **7**)、双去氧基姜黄素(bisdemethoxy-curcumin, **8**)、香草酸(vanillic acid, **9**)、丁香酸(syringic acid, **10**)、6-甲氧基二氢血根碱(6-methoxy-dihydrosanguinarine, **11**)、甘草酸(glycyrrhizic acid, **12**)、(*E*)-3, 3'-二甲氧基-4, 4'-二羟基-1, 2-二苯乙烯[(*E*)-3, 3'-dimethoxy-4, 4'-dihydroxy-1, 2-stilbene, **13**]、五味子醇乙(schisandrol B, **14**)、7-羟基千金二萜醇(7-hydroxylathyrol, **15**)、苷松新酮(nardosinone, **16**)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到,其中化合物 **3**、**7**、**8**、**11**、**13**~**16** 为首次从该科植物中分离得到,化合物 **2**、**4**~**6**、**9**、**10** 为首次从该属植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

Bruker AV-400 型核磁共振仪(瑞士布鲁克公司); Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司); 薄层硅胶 GF<sub>254</sub>, 柱色谱硅胶(100~200、200~300 目)均青岛海洋化工厂产品; XT5A 显微熔点测定仪(北京市科仪电光仪器厂)。

牛大力 2011 年 5 月采自海南省五指山市,经海南师范大学生命科学院钟琼芯教授鉴定为豆科崖豆藤属植物美丽崖豆藤 *Millettia speciosa* Champ. 的干燥根,样本(20110511MS)保存在海南省热带药用植物化学教育部重点实验室。

### 2 提取与分离

取干燥的牛大力 25 kg, 粉碎得粉末, 用 95% 乙醇浸泡, 加热回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩后得到乙醇提取物。浸膏乙醇提取物用水悬溶, 依次用一定体积的石油醚(60~90 °C)、氯仿、醋酸乙酯反复多次萃取。萃取液减压浓缩, 依次得到石油醚部位 86.9 g、氯仿部位 67.3 g、醋酸乙酯部位 65.4 g。石油醚萃取部位采用硅胶柱色谱分离, 依次

用石油醚-醋酸乙酯(9:1→0:1)梯度洗脱, 浓缩收集的流分, 合并相似流分, 最后得到 12 个组分(S1~S12)。S7 经过重结晶得到化合物 **2** (12 mg)。S7 再通过正相硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(9:1→0:1)梯度洗脱, 合并相似流分, 得到 10 个组分(S7-1~S7-10)。S7-5 经过反复正相硅胶柱色谱以及制备薄层色谱, 得到化合物 **1** (8 mg); S7-6 经过反复正相硅胶柱色谱以及制备薄层板, 得到化合物 **3** (9 mg)。

氯仿部位采用硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(9:1→0:1)梯度洗脱, 再用醋酸乙酯-甲醇(19:1→1:1)梯度洗脱, 浓缩收集的流分, 合并相似流分, 得到 16 个组分(L1~L16)。L5、L6、L7 采用硅胶柱色谱, 分别以石油醚-醋酸乙酯(9:1→0:1)梯度洗脱, 合并相似流分, 最后分别得到 8 个组分(L5-1~L5-8)、7 个组分(L6-1~L6-7)、10 个组分(L7-1~L7-10)。L5-3、L6-3 采用硅胶柱色谱, 分别以石油醚-醋酸乙酯(10:1→0:1)梯度洗脱, 再经制备薄层色谱纯化得到化合物 **16** (5 mg)、**15** (6 mg)。L7-4、L7-6 经硅胶柱色谱, 分别以石油醚-醋酸乙酯(15:1→0:1)梯度洗脱, 再经制备薄层色谱纯化得到化合物 **13** (6 mg)、**14** (5 mg)。

醋酸乙酯部位采用硅胶柱色谱及凝胶柱色谱分离。采用硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(4:1→0:1)梯度洗脱, 然后再用醋酸乙酯-甲醇(19:1→1:1)进行梯度洗脱, 浓缩收集的流分, 合并相似流分, 最后得到 9 个组分(Y1~Y9), 其中 Y2 (15 g) 和 Y6 (13 mg) 的量最多。Y2 采用硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(4:1→0:1)梯度洗脱, 合并相似流分, 最后得到 8 个组分(Y2-1~Y2-8)。Y2-2、Y2-3、Y2-4、Y2-5 分别用 Sephadex LH-20 分离, 合并相似流分, 最后分别得到 7 个组分(Y2-2-1~Y2-2-7)、6 个组分(Y2-3-1~Y2-3-6)、7 个组分(Y2-4-1~Y2-4-7)、7 个组分(Y2-5-1~Y2-5-7)。Y2-2-3、Y2-2-5、Y2-3-4、Y2-3-2、Y2-4-6、Y2-5-3 经制备薄层色谱纯化得到化合物 **5** (7 mg)、**4** (10 mg)、**6** (7 mg)、**7** (5 mg)、**9** (6 mg) 和 **10** (5 mg)、**8** (7 mg) 和 **11** (4 mg)。Y6 用 Sephadex LH-20 分离, 合并相似流分, 最后得到 8 个组分(Y6-1~Y6-8)。Y6-6 经反复 Sephadex LH-20 以及反相硅胶得到化合物 **12** (6 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针状结晶(氯仿), mp 139~140

℃, ESI-MS  $m/z$ : 429  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.70 (1H, s, H-6), 3.68 (1H, m, H-3), 1.20 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d,  $J = 5.8$  Hz, H-21), 0.85 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-27), 0.83 (3H, t,  $J = 10.2$  Hz, H-29), 0.80 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-26), 0.68 (3H, s, H-18);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 202.5 (C-7), 165.3 (C-5), 126.1 (C-6), 70.6 (C-3), 54.7 (C-17), 50.0 (C-9, 14), 45.8 (C-8), 45.4 (C-24), 43.1 (C-13), 41.8 (C-4), 38.7 (C-12), 38.3 (C-10), 36.4 (C-1), 36.1 (C-20), 34.0 (C-22), 31.2 (C-2), 29.1 (C-25), 28.6 (C-16), 26.4 (C-15), 26.1 (C-23), 23.1 (C-28), 21.2 (C-11), 19.9 (C-26), 19.1 (C-27), 19.0 (C-21), 17.4 (C-18), 12.0 (C-19, 29)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为 7-羧基- $\beta$ -谷甾醇。

化合物 **2**: 白色粉末 (氯仿), mp 193~194 °C, TCL 紫外灯 254 nm 下观察有暗斑, ESI-MS  $m/z$ : 445  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.06~7.73 (15H, m, H-2'~6', 2''~6'', 2'''~6'''), 6.86 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-8), 6.09 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 4.79 (1H, m, H-7), 4.34 (1H, m, H-4), 3.93 (1H, dd,  $J = 11.4, 4.0$  Hz, H-3b), 3.82 (1H, dd,  $J = 11.4, 4.0$  Hz, H-3a), 3.22 (1H, dd,  $J = 13.8, 5.8$  Hz, H-10b), 3.07 (1H, dd,  $J = 13.5, 5.8$  Hz, H-10a), 2.77 (1H, dd,  $J = 13.8, 7.0$  Hz, H-11b), 2.73 (1H, dd,  $J = 13.8, 7.0$  Hz, H-11a), 2.02 (3H, s, H-1);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 170.8 (C-2), 170.3 (C-6), 167.1 (C-9), 136.7 (C-1''), 136.6 (C-1'''), 133.6 (C-1'), 131.9 (C-4'), 129.4 (C-3''), 129.3 (C-5''), 129.1 (C-3'''), 129.1 (C-5'''), 128.8 (C-2''), 128.7 (C-6''), 128.6 (C-4''), 128.5 (C-2'), 128.49 (C-6'), 127.1 (C-2'''), 127.1 (C-6'''), 127.0 (C-3', 5'), 126.7 (C-4'''), 64.5 (C-3), 55.0 (C-7), 49.4 (C-4), 38.4 (C-10), 37.4 (C-11), 20.8 (C-1)。以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为橙黄胡椒酰胺乙酸酯。

化合物 **3**: 无色针晶 (醋酸乙酯), mp 161~162 °C, ESI-MS  $m/z$ : 427  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.10 (1H, m, H-21), 2.37 (1H, m, H-2a), 2.30 (1H, m, H-2b), 2.24 (1H, m, H-4), 1.98 (1H, m, H-1a), 1.91 (1H, overlapped, H-16b), 1.74 (1H, m, H-19b), 1.72 (1H, overlapped, H-6b), 1.69 (3H, s, H-29), 1.65 (1H, m, H-20), 1.64 (1H, m, H-1b), 1.61 (3H, s, H-30), 1.57 (1H, overlapped, H-16a), 1.54 (1H, overlapped, H-10), 1.51 (1H, m, H-12b), 1.47 (1H, overlapped, H-11b), 1.43 (1H, overlapped, H-7a), 1.40

(1H, m, H-20), 1.38 (1H, overlapped, H-11a), 1.36 (1H, overlapped, H-8), 1.32 (1H, overlapped, H-7b), 1.30 (1H, overlapped, H-15), 1.28 (1H, m, H-18b), 1.24 (1H, overlapped, H-6a), 1.14 (3H, s, H-27), 1.11 (1H, m, H-19a), 1.06 (1H, m, H-18a), 0.92 (3H, s, H-25), 0.91 (1H, overlapped, H-12a), 0.90 (3H, s, H-28), 0.88 (3H, s, H-26), 0.87 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-23), 0.71 (3H, s, H-24);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 213.3 (C-3), 130.9 (C-22), 125.2 (C-21), 59.6 (C-10), 58.2 (C-4), 49.9 (C-8), 44.5 (C-18), 43.6 (C-19), 42.8 (C-5), 41.5 (C-2), 41.1 (C-6), 38.6 (C-14), 38.5 (C-9), 36.9 (C-13), 35.3 (C-11), 34.7 (C-16), 33.0 (C-28), 32.3 (C-12), 31.8 (C-17), 29.2 (C-15), 25.8 (C-29), 23.2 (C-20), 22.3 (C-1), 20.6 (C-27), 19.6 (C-25), 17.9 (C-7), 17.6 (C-30), 15.2 (C-26), 14.7 (C-24), 6.8 (C-23)。以上数据与文献报道一致<sup>[10-11]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为紫菀酮。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇), mp 134~138 °C, TCL 紫外灯 254 nm 下观察有暗斑, ESI-MS  $m/z$ : 117  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 6.62 (2H, s, H-2, 3);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 166.0 (C-1, 4), 133.9 (C-2, 3)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为顺丁烯二酸。

化合物 **5**: 白色针状晶体 (丙酮), mp 162~163 °C, TCL 紫外灯 254 nm 下观察有暗斑, ESI-MS  $m/z$ : 187  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3COCD_3$ )  $\delta$ : 8.08 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-4), 7.96 (1H, s, H-12), 7.96 (1H, s, H-5), 7.54 (1H, s, H-8), 7.03 (1H, s, H-11), 6.37 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-3);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3COCD_3$ )  $\delta$ : 160.8 (C-2), 157.2 (C-7), 153.1 (C-9), 148.4 (C-12), 145.3 (C-4), 125.8 (C-6), 121.5 (C-5), 116.6 (C-10), 115.3 (C-3), 107.5 (C-11), 100.1 (C-8)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为补骨脂素。

化合物 **6**: 白色针状结晶 (丙酮), mp 134~136 °C, TCL 紫外灯 254 nm 下观察有暗斑, ESI-MS  $m/z$ : 205  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3COCD_3$ )  $\delta$ : 7.27 (1H, dd,  $J = 9.0, 6.8$  Hz, H-4), 6.19 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3), 6.01 (1H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-5), 3.88 (1H, d,  $J = 15.4$  Hz, H-10a), 3.75 (1H, m, H-10b), 3.00 (1H, m, H-7), 2.90 (1H, m, H-11a), 2.82 (1H, m, H-13a), 2.43 (1H, m, H-9), 2.24 (1H, m, H-13b), 2.19 (1H, m, H-11b), 2.08 (3H, s,  $N-CH_3$ ), 1.88 (1H, d,  $J =$

12.8 Hz, H-8a), 1.75 (1H, d,  $J = 12.8$  Hz, H-8b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 163.5 (C-2), 153.1 (C-6), 139.2 (C-4), 116.7 (C-3), 104.2 (C-5), 63.4 (C-13), 63.0 (C-11), 50.6 (C-10), 46.4 ( $N\text{-CH}_3$ ), 36.2 (C-7), 28.9 (C-9), 26.0 (C-8)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 *N*-甲基金雀花碱。

化合物 **7**: 白色粉末 (丙酮), TCL 紫外灯 254 nm 下观察有暗斑, ESI-MS  $m/z$ : 589  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 7.55 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-3'), 7.17 (1H, s, H-2''), 7.05 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-6''), 6.88 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5''), 6.32 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-2'), 4.73 (1H, brs, H-29a), 4.60 (1H, brs, H-29b), 4.56 (1H, m, H-3), 2.39 (1H, m, H-19), 1.71 (3H, s, H-30), 1.05, 0.98, 0.94, 0.92, 0.89, 0.83 (各 3H, s, H-23 ~ 28);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 167.2 (C-1'), 151.7 (C-20), 146.4 (C-4''), 145.4 (C-3'), 144.0 (C-3''), 127.7 (C-1''), 122.5 (C-6''), 116.3 (C-2'), 115.2 (C-2''), 114.6 (C-5''), 110.1 (C-29), 81.0 (C-3), 56.2 (C-5), 51.3 (C-9), 50.0 (C-18), 48.0 (C-19), 43.3 (C-14, 17), 41.6 (C-8), 39.1 (C-22), 39.0 (C-13), 38.7 (C-1), 37.9 (C-4), 37.6 (C-10), 35.6 (C-16), 35.1 (C-7), 31.4 (C-21), 28.4 (C-11), 26.4 (C-23), 25.6 (C-12), 24.6 (C-2), 21.8 (C-15), 19.5 (C-30), 19.0 (C-6), 18.8 (C-28), 17.1 (C-24), 16.7 (C-25), 16.6 (C-26), 15.1 (C-27)。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为咖啡酸羽扇豆醇酯。

化合物 **8**: 黄色粉末 (丙酮), mp 221~222 °C, TCL 紫外灯 254 nm 下观察有暗斑, ESI-MS  $m/z$ : 309  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 7.61 (2H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-7, 7'), 7.58 (4H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2, 6, 2', 6'), 6.91 (4H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-3, 5, 3', 5'), 6.68 (2H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-8, 8'), 5.99 (1H, s, H-10);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 184.6 (C-9, 9'), 160.5 (C-4, 4'), 141.1 (C-1, 1'), 131.0 (C-2, 2', 6, 6'), 127.7 (C-7, 7'), 122.1 (C-8, 8'), 116.8 (C-3, 3', 5, 5'), 101.8 (C-10)。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为双去氧基姜黄素。

化合物 **9**: 白色粉末 (丙酮), mp 177~179 °C, TCL 紫外灯 254 nm 下观察有暗斑, ESI-MS  $m/z$ : 169  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 7.59 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-6), 7.57 (1H, s, H-2), 6.91 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 3.90 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$

(100 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 167.9 (1-COOH), 152.1 (C-3), 148.1 (C-4), 124.9 (C-6), 123.1 (C-1), 115.5 (C-5), 113.5 (C-2), 56.3 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为香草酸。

化合物 **10**: 无色针状结晶 (丙酮), mp 207~208 °C, TCL 紫外灯 254 nm 下观察有暗斑, ESI-MS  $m/z$ : 199  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 7.33 (2H, s, H-2), 3.89 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 167.5 (-COOH), 148.4 (C-3, 5), 141.6 (C-4), 121.5 (C-1), 108.1 (C-2, 6), 56.7 (3, 5-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为丁香酸。

化合物 **11**: 淡黄色粉末 (丙酮), mp 190~192 °C, ESI-MS  $m/z$ : 364  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 7.84 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-11), 7.66 (1H, s, H-4), 7.55 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-12), 7.51 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-10), 7.22 (1H, s, H-1), 6.99 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-9), 6.14 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, 7-OCH<sub>2</sub>O-8), 6.11 (2H, d,  $J = 14.6$  Hz, 2-OCH<sub>2</sub>O-3), 5.50 (1H, d,  $J = 6.3$  Hz, H-6), 2.86 (3H, s, O-CH<sub>3</sub>), 2.76 (3H, s,  $N\text{-CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 149.2 (C-2), 148.8 (C-8), 148.2 (C-3), 146.2 (C-7), 139.5 (C-4b), 132.0 (C-12a), 127.8 (C-10a), 126.7 (C-4a), 124.5 (C-12), 123.9 (C-10b), 120.9 (C-11), 117.0 (C-10), 114.7 (C-6a), 109.3 (C-9), 105.2 (C-1), 102.8 (7-OCH<sub>2</sub>O-8), 102.3 (2-OCH<sub>2</sub>O-3), 101.1 (C-4), 85.1 (C-6), 62.1 (-OCH<sub>3</sub>), 41.0 ( $N\text{-CH}_3$ )。以上数据与文献报道一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为 6-甲氧基二氢血根碱。

化合物 **12**: 白色粉末 (甲醇), mp 170~171 °C, ESI-MS  $m/z$ : 823  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 5.39 (1H, s, H-12), 4.48 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1''), 4.38 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1'), 3.54 (1H, s, H-4', 5'), 3.39 (1H, s, H-5''), 3.28 (3H, s, H-2', 3', 4''), 3.18 (1H, s, H-3''), 3.03 (2H, s, H-3, 2''), 2.33 (1H, s, H-9), 1.34 (3H, s, H-27), 1.10 (3H, s, H-28), 1.03 (6H, s, H-25, 26), 0.94 (3H, s, H-23), 0.75 (3H, s, H-29), 0.71 (3H, s, H-24);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 199.0 (C-11), 177.7 (C-30), 170.5 (C-6'), 170.1 (C-6''), 169.7 (C-13), 127.3 (C-12), 104.6 (C-1''), 103.4 (C-1'), 88.1 (C-3), 82.6 (C-2'), 76.1 (C-5''), 75.9 (C-3'), 75.6 (C-3''), 74.9 (C-5'), 74.8 (C-2''), 71.5 (C-4''), 71.3 (C-4'), 61.0 (C-9), 54.3 (C-5), 48.0

(C-18), 44.8 (C-8), 43.1 (C-20), 42.9 (C-14), 40.6 (C-19), 39.0 (C-4), 38.5 (C-1), 37.5 (C-22), 36.3 (C-10), 32.1 (C-7), 31.5 (C-17), 30.3 (C-21), 28.4 (C-29), 27.8 (C-28), 27.1 (C-23), 26.0 (C-15), 25.8 (C-16), 25.6 (C-2), 22.9 (C-27), 18.3 (C-26), 16.9 (C-6), 16.2 (C-25), 15.9 (C-24)。以上数据与文献报道一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为甘草酸。

化合物 **13**: 白色粉末(氯仿), mp 216~218 °C, TCL 紫外灯 254 nm 下观察有暗斑, ESI-MS  $m/z$ : 273  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.02 (2H, s, H-2, 2'), 7.00 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6, 6'), 6.90 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5, 5'), 6.88 (2H, s, H-7, 7'), 5.64 (2H, brs, 2×-OH), 3.95 (6H, s, 2×-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 146.7 (C-3, 3'), 145.3 (C-4, 4'), 130.2 (C-1, 1'), 126.5 (C-7, 7'), 120.1 (C-6, 6'), 114.6 (C-5, 5'), 108.0 (C-2, 2'), 55.9 (2×-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[21]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为 (*E*)-3, 3'-二甲氧基-4, 4'-二羟基-1, 2-二苯乙烯。

化合物 **14**: 无色透明晶体(丙酮), mp 54~56 °C, TCL 紫外灯 254 nm 下观察有暗斑, ESI-MS  $m/z$ : 401  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.73 (1H, s, H-4), 6.58 (1H, s, H-11), 6.00 (2H, d,  $J = 5.9$  Hz, O-CH<sub>2</sub>-O), 3.98 (1H, s, 8-OH), 3.81 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.72 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.69 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.35 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 2.66 (1H, d,  $J = 13.6$  Hz, H-6a), 2.36 (1H, d,  $J = 13.3$  Hz, H-9a), 2.22 (2H, dd,  $J = 13.6, 13.3$  Hz, H-6b, 9b), 1.66 (1H, m, H-7), 1.11 (3H, s, H-17), 0.69 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 151.1 (C-3), 150.7 (C-1), 147.1 (C-12), 140.7 (C-14), 139.3 (C-2), 134.3 (C-13), 133.9 (C-5), 133.0 (C-10), 122.6 (C-16), 122.1 (C-15), 111.6 (C-4), 105.7 (C-11), 100.7 (O-CH<sub>2</sub>-O), 70.7 (C-8), 60.3 (-OCH<sub>3</sub>), 60.0 (-OCH<sub>3</sub>), 58.9 (-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (-OCH<sub>3</sub>), 40.8 (C-7), 40.6 (C-9), 33.4 (C-6), 30.4 (C-18), 15.5 (C-17)。以上数据与文献报道一致<sup>[22]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为五味子醇乙。

化合物 **15**: 白色晶体(丙酮), ESI-MS  $m/z$ : 351  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.13 (1H, d,  $J = 11.4$  Hz, H-12), 5.04 (1H, s, H-17a), 4.83 (1H, s, H-17b), 4.79 (1H, s, H-5), 4.12 (1H, s, H-3), 4.06 (1H, d,  $J = 3.0$  Hz, H-7), 2.74 (1H, m, H-1a), 2.00 (1H, m, H-4), 1.85 (1H, m, H-8a), 1.69 (2H, m, H-2, 8b), 1.63 (3H, s, H-20), 1.57 (1H, m, H-1b), 1.45

(1H, m, H-11), 1.31 (1H, m, H-9), 1.16 (3H, s, H-18), 1.08 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, d,  $J = 5.9$  Hz, H-16); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 201.4 (C-14), 151.9 (C-6), 146.4 (C-12), 133.3 (C-13), 109.9 (C-17), 87.1 (C-15), 77.1 (C-3), 75.2 (C-7), 65.4 (C-5), 52.8 (C-4), 46.5 (C-1), 37.1 (C-2), 32.0 (C-8), 31.3 (C-9), 28.5 (C-18), 27.5 (C-11), 24.1 (C-10), 16.0 (C-19), 13.9 (C-16), 12.7 (C-20)。以上数据与文献报道一致<sup>[23]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为 7-羟基千金二萜醇。

化合物 **16**: 白色粉末(丙酮), mp 93~95 °C, ESI-MS  $m/z$ : 251  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.87 (1H, s, H-1), 4.87 (1H, t,  $J = 8.3$  Hz, H-7), 3.11 (1H, dd,  $J = 18.6, 7.2$  Hz, H-8b), 2.96 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-6), 2.29 (1H, d,  $J = 18.6$  Hz, H-8a), 2, 24 (2H, m, H-2), 1.89 (1H, m, H-4), 1.48 (2H, m, H-3), 1.29 (3H, s, H-13), 1.09 (3H, s, H-12), 1.05 (3H, s, H-14), 0.96 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-15); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 195.7 (C-9), 139.9 (C-10), 136.7 (C-1), 84.6 (C-11), 77.5 (C-7), 58.5 (C-6), 39.6 (C-8), 37.9 (C-5), 32.4 (C-4), 25.9 (C-14), 25.3 (C-2), 25.2 (C-3), 23.0 (C-13), 21.8 (C-12), 15.8 (C-15)。以上数据与文献报道一致<sup>[24]</sup>, 故鉴定化合物 **16** 为苜蓿新酮。

#### 参考文献

- [1] 陈黄保. 甜牛大力和苦牛大力的生药研究 [J]. 中草药, 2001, 32(9): 843-845.
- [2] 郑元升. 牛大力多糖的提取及其药理活性研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2009.
- [3] 刘丹丹, 唐立海, 王 艳, 等. 牛大力祛痰、镇咳和平喘作用的实验研究 [J]. 广州中医药大学学报, 2009, 26(3): 266-269.
- [4] Uchiyama T, Furukawa M, Isobe S, *et al.* New oleanane type triterpene saponins from *Millettia speciosa* [J]. *Heterocycles*, 2003, 60(3): 655-611.
- [5] Yin T, Tu G Z, Zhang Q Y. Three new phenolic glycosides from the caulis of *Millettia speciosa* [J]. *Magn Reson Chem*, 2008, 46(4): 387-391.
- [6] 宗鑫凯, 赖富丽, 王祝年. 牛大力化学成分研究 [J]. 中药材, 2009, 32(4): 520-521.
- [7] 王春华, 王 英, 王国才, 等. 牛大力的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(7): 972-975.
- [8] 鲁亚苏. 灯油藤茎的化学成分研究 [D]. 北京: 中国协和医科大学, 2006.
- [9] 王明焱, 苏镜娉, 曾陇梅, 等. 用 2D NMR 确定金色酰胺醇酯的结构 [J]. 分析测试学报, 2000, 19(5): 45-47.

- [10] 叶娟. 中药紫菀和天葵子化学成分和抗肿瘤作用研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [11] 周文兵. 中药紫菀化学成分研究 [D]. 武汉: 湖北中医药大学, 2010.
- [12] 汤建国, 邵红军, 刘吉开. 变绿红菇化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(12): 1776-1778.
- [13] 郭江宁. 补骨脂抗氧化与抗癌活性成分的研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2004.
- [14] 丁佩兰. 山豆根和苦参化学成分的比较研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2004.
- [15] Nelson A, Esteban A F. A new lupane caffeoyl ester from *Hippocratea volubilis* [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71: 719-721.
- [16] 刘春艳. 姜黄的化学成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2008.
- [17] Zhu S H, Gao Y H, Wei Z X, *et al.* A new phenylated flavone from *Melicope pteleifolia* [J]. *Chin Herb Med*, 2011, 3(2): 81-83.
- [18] 马麟, 韦炳华, 胡黎. 野艾蒿的化学成分研究 [J]. 广州中医药大学学报, 2012, 29(4): 450-453.
- [19] 李慧梁. 岩黄连活性成分系统研究及藜芦毒性成分研究 [D]. 上海: 第二军医大学, 2006.
- [20] Baltina L A, Kunert O, Fatykhov A A, *et al.* High-resolution  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR of glycyrrhizic acid and its esters [J]. *Chem Nat Compd*, 2005, 41: 432-435.
- [21] 舒诗会. 苏木和土密树化学成分研究 [D]. 北京: 中国协和医科大学, 2007.
- [22] 吴小明. 黄药和北五味子抗癌活性的化学成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2005.
- [23] 张付玉. 半边旗和千金子化学成分研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
- [24] 耿晓萍. 甘松化学成分及质量标准研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2010.