绵枣儿化学成分研究

任福才[1,2]，王丽霞[2]，王　飞[2,3]，李宝才[1*]

1. 昆明理工大学生命科学与技术学院，云南 昆明　650500
2. 云南西力生物技术有限公司，云南 昆明　650201
3. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室，云南 昆明　650201

摘　要：目的　研究绵枣儿 *Scilla scilloides* 全草的化学成分。**方法**　利用硅胶柱色谱及制备液相等技术进行分离纯化，并利用波谱技术鉴定其结构。**结果**　从绵枣儿全草 95%乙醇提取物中分离得到 18 个化合物，分别鉴定为绵枣儿素（**1**）、2-羟基-7-*O*-甲基绵枣儿素（**2**）、4′-demethyleucomin（**3**）、5-羟基-7-甲氧基-3-(4-羟基苯亚甲基) 色原-4-酮（**4**）、4′-demethyl-3, 9-dihydroeucomin（**5**）、3′-hydroxy-3, 9-dihydroeucomin（**6**）、8-*O*-demethyl-7-*O*-methyl-3, 9-dihydropunctatin（**7**）、芹菜素（**8**）、木犀草素（**9**）、金圣草黄素（**10**）、3-脱氢-15-脱氧尤可甾醇（**11**）、15-脱氧尤可甾醇（**12**）、4-烯丙基儿茶酚（**13**）、norlichexanthone（**14**）、drimiopsin C（**15**）、6-阿魏酰梓醇（**16**）、梓苷（**17**）、黄金树苷（**18**）。**结论**　首次从绵枣儿属中分离得到环烯醚萜类化合物（**16**～**18**）；化合物 **4**、**7**～**10** 和化合物 **13**～**18** 为首次从该属植物中分离得到。

关键词：绵枣儿；绵枣儿素；芹菜素；木犀草素；金圣草黄素；4-烯丙基儿茶酚；黄金树苷

中图分类号：R284.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2014)14 - 1984 - 05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.14.004

Chemical constituents from *Scilla scilloides*

REN Fu-cai[1,2], WANG Li-xia[2], WANG Fei[2,3], LI Bao-cai[1]

1. Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China
2. BioBioPha Co., Ltd., Kunming 650201, China
3. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

Abstract: Objective　To study the chemical constituents from *Scilla scilloides*. **Methods**　The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography and their structures were identified by spectral data. **Results**　Eighteen compounds were isolated from *S. scilloides*. Their structures were identified as scillascillin (**1**), 2-hydroxy-7-*O*-methylscillascillin (**2**), 4′-demethyleucomin (**3**), 5-hydroxy-7-methoxy-3-(4-hydroxybenzylidene) chroman-4-one (**4**), 4′-demethyl-3, 9-dihydroeucomin (**5**), 3′-hydroxy-3, 9-dihydroeucomin (**6**), 8-*O*-demethyl-7-*O*-methyl-3, 9-dihydropunctatin (**7**), apigenin (**8**), luteolin (**9**), chrysoeriol (**10**), 3-dehydro-15-deoxoeucosterol (**11**), 15-deoxoeucosterol (**12**), 4-allylpyrocatechol (**13**), norlichexanthone (**14**), drimiopsin C (**15**), 6-feruloylcatalpol (**16**), catalposide (**17**), and specioside (**18**). **Conclusion**　Iridoids (**16**—**18**) are isolated from the genus *Scilla* L. for the first time. Compounds **4**, **7**—**10**, and **13**—**18** are isolated from the plants of this genus for the first time.

Key words: *Scilla scilloide*s (Lindl.) Druce; scillascillin; apigenin; luteolin; chrysoeriol; 4-allylpyrocatechol; specioside

绵枣儿 *Scilla scilloides* (Lindl.) Druce 为百合科（Liliaceae）绵枣属 *Scilla* L. 植物，在较新的分类系统中将绵枣儿编于风信子科（Hyacinthaceae）[1]。而用作中药材的绵枣儿则是绵枣儿属多种植物的干燥鳞茎或全草，绵枣儿在我国古代医学著作中记载比较早，异名较多，如天蒜、地兰、地枣儿、催生草、独叶芹、药狗蒜、地枣等。绵枣儿在全球分布广泛，我国除新疆、西藏、青海、宁夏、贵州和海南外，其他各省均有分布，生长于山坡、草地、路旁或林缘[2]。绵枣儿的干燥鳞茎或全草，可以用作

收稿日期：2014-04-02

基金项目：国家自然科学基金资助项目（30960042）

作者简介：任福才（1984—），男，硕士在读，研究方向为天然药物化学。Tel: 13700633061　Fax: (0871)65215563　E-mail: sdjxrfc@163.com

***通信作者**　李宝才，男，博士，教授，硕士生导师，研究方向为天然药物化学、腐殖酸化学。Tel: 15912531421　E-mail: baocaili@hotmail.com

食物，也是一种传统的中药，主要用于治疗心力衰竭及某些心律失常，对心脏具有正性肌力作用，抑制肿瘤细胞等[3]。近些年对绵枣儿的研究较多，并且发现其提取物中化学成分显现出较大的生物活性，绵枣儿中的主要化学成分类型有高异黄酮、三萜及其糖苷、氧杂蒽醌、木脂素等[4-6]。为进一步研究该属植物化学成分，开发利用该属植物资源及明确其生物活性的物质基础，本实验对绵枣儿的化学成分进行了较系统的研究，从其全草 95%乙醇提取物中共分离得到了 18 个化合物，分别鉴定为绵枣儿素（scillascillin，**1**）、2-羟基-7-*O*-甲基绵枣儿素（2-hydroxy-7-*O*-methylscillascillin，**2**）、4′-demethyl-eucomin（**3**）、5-羟基-7-甲氧基-3-(4-羟基苯亚甲基) 色原-4-酮 [5-hydroxy-7-methoxy-3-(4-hydroxy-benzylidene) chroman-4-one，**4**]、4′-demethyl-3, 9-dihydroeucomin（**5**）、3′-hydroxy-3, 9-dihydroeucomin（**6**）、8-*O*-demethyl-7-*O*-methyl-3, 9-dihydropunctatin（**7**）、芹菜素（apigenin，**8**）、木犀草素（luteolin，**9**）、金圣草黄素（chrysoeriol，**10**）、3-脱氢-15-脱氧尤可甾醇（3-dehydro-15-deoxoeucosterol，**11**）、15-脱氧尤可甾醇（15-deoxoeucosterol，**12**）、4-烯丙基儿茶酚（4-allylpyrocatechol，**13**）、norlichexanthone（**14**）、drimiopsin C（**15**）、6-阿魏酰梓醇（6-feruloylcatalpol，**16**）、梓苷（catalposide，**17**）、黄金树苷（specioside，**18**）。化合物 **4**、**7**～**10** 和化合物 **13**～**18** 为首次从该属植物中分离得到；首次从绵枣儿属中分离得到环烯醚萜类化合物（**16**～**18**）。

1 仪器与材料

Bruker AM—400 MHz 和 Bruker DRX—500 MHz 核磁共振光谱仪；Bruker HCT Esquire 3000 液相色谱/质谱联用仪；Büchi 中压制备色谱系统（MPLC）；Agilent 1200 型高效液相色谱仪；Büchi 旋转蒸发仪；SHB—3 循环式多用真空泵（巩义市予华仪器有限责任公司）；ZF—1 型三用紫外仪（上海精科实业有限公司）；柱色谱硅胶（80～100、200～300 目，青岛美高集团有限公司），Sephadex LH-20（瑞典 Amersham Biosciences 公司），RP_{18}（40～63 μm，德国 Merck 公司）；MCI GEL（CHP 20P，日本三菱化学公司）。

绵枣儿全草 2009 年 8 月采于云南思茅，原植物由中国科学院昆明植物研究所陈渝研究员鉴定为百合科植物绵枣儿 *Scilla scilloides* (Lindl.) Druce，样品标本（BBP0208）储存在云南西力生物技术有限公司。

2 提取与分离

干燥的绵枣儿全草粉末用 95%工业乙醇室温提取 3 次，每次 3 d，得到约 1 936 g 浸膏，经硅胶柱色谱分离，以石油醚-丙酮洗脱得 10 片段（Fr. 1～10），Fr. 3（石油醚-丙酮 90∶10）经反复硅胶柱色谱（石油醚-丙酮 95∶5）结合 Sephadex LH-20（氯仿-甲醇 1∶1）得到化合物 **1**（323 mg）、**3**（45 mg）、**4**（12 mg）；Fr. 4（石油醚-丙酮 85∶15）经反复硅胶柱色谱（氯仿-甲醇 100∶0→95∶5）、制备 TLC 结合 Sephadex LH-20（氯仿-甲醇 1∶1）得到化合物 **2**（179 mg）、**5**（1 221 mg）、**6**（253 mg）、**11**（181 mg）；Fr. 5（石油醚-丙酮 80∶20）经硅胶柱色谱（石油醚-丙酮 90∶10）、Sephadex LH-20（氯仿-甲醇 1∶1 洗脱）分离得到化合物化合物 **7**（47 mg）、**8**（24 mg）、**9**（22 mg）、**12**（474 mg）；Fr. 6（石油醚-丙酮 70∶30）经硅胶柱色谱（氯仿-甲醇 90∶10）、制备 TLC、Sephadex LH-20（甲醇-氯仿 1∶1）、重结晶分离得到化合物 **10**（7 mg）、**13**（193 mg）、**14**（45 mg）、**15**（116 mg）。Fr. 7（石油醚-丙酮 50∶50）组分经反复硅胶柱色谱（氯仿-甲醇 85∶15）、Sephadex LH-20（甲醇-氯仿 1∶1）、RP_{18} 色谱（水-甲醇 85∶15）得化合物 **16**（29 mg）、**17**（55 mg）、**18**（14 mg）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色粉末。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.05 (1H, s, 5-OH), 10.98 (1H, brs, OH-7), 6.86 (1H, s, H-2′), 6.68 (1H, s, H-5′), 5.93 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.92 (2H, s, O-CH_2-O), 5.90 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 4.61 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-2a), 4.51 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-2b), 3.31 (1H, d, J = 13.5 Hz, H-9a), 3.02 (1H, d, J = 13.5 Hz, H-9b)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 72.8 (C-2), 52.8 (C-3), 195.8 (C-4), 100.9 (C-4a), 163.9 (C-5), 96.1 (C-6), 166.7 (C-7), 94.9 (C-8), 163.0 (C-8a), 35.2 (C-9), 134.6 (C-1′), 105.7 (C-2′), 146.6 (C-3′), 147.8 (C-4′), 104.1 (C-5′), 135.5 (C-6′), 100.0 (O-CH_2-O)。上述数据与文献报道一致[7]，故鉴定化合物 **1** 为绵枣儿素。

化合物 **2**：白色粉末。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 11.92 (1H, s, 5-OH), 7.92 (1H, d, J = 5.5 Hz, 2-OH), 6.86 (1H, s, H-2′), 6.47, 6.66 (1H, s, H-5′), 6.12 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-6), 6.08 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-8), 5.90 (2H, s, O-CH_2-O), 5.66 (1H, d, J = 5.5 Hz, H-2), 3.80 (3H, s, OCH_3), 3.29, 3.09 (2H, d, J = 13.5 Hz, H-9)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 103.3

(C-2), 57.8 (C-3), 195.3 (C-4), 100.5 (C-4a), 163.4 (C-5), 96.0 (C-6), 166.8 (C-7), 99.0 (C-8), 159.7, 159.8 (C-8a), 31.1, 36.5 (C-9), 133.4 (C-1′), 105.7 (C-2′), 146.7 (C-3′), 147.9 (C-4′), 105.2 (C-5′), 135.6 (C-6′), 100.0 (O-CH_2-O)。上述数据与文献报道一致[8]，故鉴定化合物 **2** 为 2-羟基-7-*O*-甲基绵枣儿素。

化合物 **3**：黄色粉末。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.85 (1H, s, 5-OH), 10.88 (1H, brs, 7-OH), 10.15 (1H, brs, 4′-OH), 7.66 (1H, s, H-9), 7.31 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2′, 6′), 6.87 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3′, 5′), 5.89 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.85 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.33 (2H, d, J = 1.3 Hz, H-2)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 67.2 (C-2), 126.1 (C-3), 184.3 (C-4), 101.7 (C-4a), 164.4 (C-5), 96.2 (C-6), 166.8 (C-7), 94.8 (C-8), 161.9 (C-8a), 136.6 (C-9), 124.7 (C-1′), 132.8 (C-2′), 115.8 (C-3′), 159.4 (C-4′), 115.8 (C-5′), 132.8 (C-6′)。上述数据与文献报道一致[8]，故鉴定化合物 **3** 为 4′-demethyleucomin。

化合物 **4**：黄色粉末。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.83 (1H, s, 5-OH), 10.21 (1H, s, 4′-OH), 7.69 (1H, s, H-9), 7.33 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2′, 6′), 6.87 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3′, 5′), 6.09 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.05 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.38 (2H, d, J = 1.0 Hz, H-2), 3.78 (3H, s, -OCH_3)。上述数据与文献报道一致[9]，故鉴定化合物 **4** 为 5-羟基-7-甲氧基-3-(4-羟基苯亚甲基) 色原-4-酮。

化合物 **5**：白色粉末。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.16 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, brs, 7-OH), 9.27 (1H, brs, 4′-OH), 7.01 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2′, 6′), 6.68 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3′, 5′), 5.86 (1H, s, H-6), 5.84 (1H, s, H-8), 4.23 (1H, dd, J = 11.4, 4.4 Hz, H-2a), 4.05 (1H, dd, J = 11.4, 7.9 Hz, H-2b), 2.99 (1H, dd, J = 13.8, 4.9 Hz, H-9a), 2.93 (1H, dddd, J = 9.7, 7.9, 4.9, 4.4 Hz, H-3), 2.57 (1H, dd, J = 13.8, 9.7 Hz, H-9b)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ: 69.3 (C-2), 46.2 (C-3), 197.9 (C-4), 101.7 (C-4a), 164.8 (C-5), 95.4 (C-6), 168.2 (C-7), 94.8 (C-8), 163.7 (C-8a), 31.8 (C-9), 129.3 (C-1′), 130.4 (C-2′), 115.7 (C-3′), 156.4 (C-4′), 115.7 (C-5′), 130.4 (C-6′)。上述数据与文献报道一致[10]，故鉴定化合物 **5** 为 4′-demethyl-3, 9-dihydroeucomin。

化合物 **6**：白色粉末。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.16 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, brs, 7-OH), 8.92 (1H, brs, 3′-OH), 6.82 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5′), 6.64 (1H, brs, H-2′), 6.59 (1H, brd, J = 8.3 Hz, H-6′), 5.86 (1H, s, H-6), 5.85 (1H, s, H-8), 4.23 (1H, dd, J = 11.4, 4.1 Hz, H-2a), 4.06 (1H, dd, J = 11.4, 8.0 Hz, H-2b), 3.72 (3H, s, -OCH_3), 2.97 (1H, m, H-9a), 2.94 (1H, m, H-3), 2.54 (1H, m, H-9b)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 68.9 (C-2), 45.5 (C-3), 197.7 (C-4), 101.3 (C-4a), 163.8 (C-5), 95.9 (C-6), 166.6 (C-7), 94.7 (C-8), 162.8 (C-8a), 31.3 (C-9), 130.6 (C-1′), 116.3 (C-2′), 146.3 (C-3′), 146.4 (C-4′), 112.4 (C-5′), 119.6 (C-6′), 55.7 (-OCH_3)。上述数据与文献报道一致[11]，故鉴定化合物 **6** 为 3′-hydroxy-3, 9-dihydroeucomin。

化合物 **7**：白色粉末。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 11.80 (1H, s, 5-OH), 9.29 (1H, s, 4′-OH), 8.22 (1H, s, 8-OH), 7.02 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2′, 6′), 6.68 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3′, 5′), 6.18 (1H, s, H-6), 4.26 (1H, dd, J = 11.3, 4.2 Hz, H-2a), 4.09 (1H, dd, J = 11.4, 7.7 Hz, H-2b), 3.81 (3H, s, -OCH_3), 2.99 (1H, dd, J = 13.5, 5.4 Hz, H-9a), 2.95 (1H, dddd, J = 9.3, 7.7, 5.4, 4.2 Hz, H-3), 2.59 (1H, dd, J = 13.5, 9.3 Hz, H-9b)。上述数据与文献报道一致[12]，故鉴定化合物 **7** 为 8-*O*-demethyl-7-*O*-methyl-3, 9-dihydropunctatin。

化合物 **8**：黄色针晶（甲醇）。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.85 (1H, brs, 7-OH), 10.37 (1H, brs, 4′-OH), 7.92 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2′, 6′), 6.91 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3′, 5′), 6.78 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 163.8 (C-2), 102.6 (C-3), 181.8 (C-4), 103.7 (C-4a), 161.1 (C-5), 98.8 (C-6), 164.1 (C-7), 94.0 (C-8), 157.3 (C-8a), 121.3 (C-1′), 128.4 (C-2′), 116.8 (C-3′), 161.5 (C-4′), 116.8 (C-5′), 128.4 (C-6′)。上述数据与文献报道一致[13]，故鉴定化合物 **8** 为芹菜素。

化合物 **9**：黄色针晶（醋酸乙酯）。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.84 (1H, brs, 7-OH), 9.41, 9.43 (各 1H, brs, 3′, 4′-OH), 7.40 (1H, dd, J = 8.3, 2.0 Hz, H-6′), 7.38 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2′), 6.87 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5′), 6.67 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 164.0 (C-2), 103.0 (C-3), 181.7 (C-4), 103.8 (C-4a), 161.6 (C-5), 98.9 (C-6), 164.2 (C-7), 93.9 (C-8), 157.4 (C-8a), 119.1 (C-1′),

113.5 (C-2′), 145.8 (C-3′), 149.8 (C-4′), 116.1 (C-5′), 121.7 (C-6′)。上述数据与文献报道一致[14]，故鉴定化合物 **9** 为木犀草素。

化合物 **10**：黄色针晶（甲醇）。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.84 (1H, brs, 7-OH), 9.97 (1H, brs, 4′-OH), 7.55 (1H, dd, J = 8.5, 2.1 Hz, H-6′), 7.54 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2′), 6.92 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5′), 6.89 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6)；^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 163.6 (C-2), 103.2 (C-3), 181.8 (C-4), 103.7 (C-4a), 161.4 (C-5), 98.8 (C-6), 164.1 (C-7), 94.0 (C-8), 157.3 (C-8a), 121.5 (C-1′), 110.2 (C-2′), 148.0 (C-3′), 150.7 (C-4′), 115.7 (C-5′), 120.3 (C-6′), 55.9 (-OCH_3)。上述数据与文献报道一致[15]，故鉴定化合物 **10** 为金圣草黄素。

化合物 **11**：白色粉末。^{1}H-NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ: 0.93 (3H, s, H-18), 1.03 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 1.04 (3H, t, J = 7.3 Hz, H-26), 1.28 (3H, s, H-19), 1.48 (3H, s, H-30), 1.50 (3H, s, H-32), 1.40 (1H, t, J = 10.4 Hz, H-12a), 1.48 (1H, overlapped, H-1α), 1.57～1.82 (6H, overlapped, H-5, 6, 15, 16a), 1.91 (1H, m, H-1β), 1.94～2.13 (6H, overlapped, H-7, 11, 12b), 2.19 (1H, m, H-20), 2.35～2.45 (2H, overlapped, H-2, 16b), 2.52 (2H, q, J = 7.3 Hz, H-25), 2.86 (1H, td, J = 14.3, 5.8 Hz, H-2β), 3.85 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-31), 4.41 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-31), 4.62 (1H, dd, J = 10.4, 7.4 Hz, H-23), 6.23 (1H, brs, OH)。上述数据与文献报道一致[6]，故鉴定化合物 **11** 为 3-脱氢-15-脱氧尤可甾醇。

化合物 **12**：白色粉末。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.89 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-19), 1.05 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-21), 1.06 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-26), 1.22 (3H, s, H-32), 1.24 (3H, s, H-30), 1.22 (2H, overlapped, H-1α, 5), 1.31～1.47 (3H, overlapped, H-12a, 15), 1.64 (2H, overlapped, H-6), 1.70～1.86 (5H, overlapped, H-7, 11, 12b), 1.91～2.12 (6H, overlapped, H-2, 16, 20), 2.13～2.26 (2H, overlapped, H-22), 2.55 (2H, q, J = 7.4 Hz, H-25), 2.62 (1H, d, J = 3.9 Hz, 3-OH), 2.90 (1H, dd, J = 8.8, 2.2 Hz, 31-OH), 3.34 (1H, t, J = 9.4 Hz, H-31), 3.46 (1H, m, H-3), 4.24 (1H, dd, J = 11.0, 2.2 Hz, H-31), 4.53 (1H, dd, J = 10.7, 7.4 Hz, H-23)。上述数据与文献报道一致[6]，故鉴定化合物 **12** 为 15-脱氧尤可甾醇。

化合物 **13**：无色油状物。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 3.27 (2H, d, J = 6.6 Hz, H-1′), 5.04 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-3′), 5.06 (1H, d, J = 16.7 Hz, H-3′), 5.47 (2H, brs, -OH), 5.93 (1H, ddt, J = 16.7, 9.9, 6.6 Hz, H-2′), 6.63 (1H, dd, J = 8.1, 1.8 Hz, H-5), 6.72 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-3), 6.80 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-3)。上述数据与文献报道一致[16]，故鉴定化合物 **13** 为 4-烯丙基儿茶酚。

化合物 **14**：黄色粉末。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 2.70 (3H, s, H-11), 6.10 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.25 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-4), 6.62 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-7), 6.63 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-5)。上述数据与文献一致[17]，故鉴定化合物 **14** 为 norlichexanthone。

化合物 **15**：黄色粉末。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 2.70 (3H, s, H-11), 3.71 (3H, s, OCH_3), 6.34 (1H, s, H-4), 6.62 (2H, s, H-5, 7), 13.50 (1H, s, 1-OH)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 154.6 (C-1), 130.6 (C-2), 158.0 (C-3), 93.3 (C-4), 151.8 (C-4a), 100.5 (C-5), 163.0 (C-6), 116.3 (C-7), 142.8 (C-8), 110.6 (C-8a), 181.9 (C-9), 102.4 (C-9a), 159.0 (C-10a)。上述数据与文献报道一致[18]，故鉴定化合物 **15** 为 drimiopsin C。

化合物 **16**：白色粉末。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 5.16 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-1), 6.37 (1H, d, J = 5.9 Hz, H-3), 4.98 (1H, dd, J = 6.0, 4.0 Hz, H-4), 2.60 (1H, m, H-5), 5.02 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-6), 3.70 (1H, brs, H-7), 2.60 (1H, m, H-9), 3.83 (1H, d, J = 13.3 Hz, H-10a), 4.17 (1H, d, J = 13.3 Hz, H-10b), 3.89 (3H, s, -OCH_3), 4.79 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1′), 3.20～3.44 (4H, m, H-2′, 3′, 4′, 5′), 3.65 (1H, dd, J = 11.9, 6.3 Hz, H-6′a), 3.92 (1H, dd, J = 11.9, 2.0 Hz, H-6′b), 7.21 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2″), 7.10 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-5″), 6.80 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6″), 7.66 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7″), 6.42 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8″)。上述数据与文献报道一致[19]，故鉴定化合物 **16** 为 6-阿魏酰梓醇。

化合物 **17**：白色粉末。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 5.19 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-1), 6.37 (1H, dd, J = 5.9, 1.3 Hz, H-3), 4.99 (1H, dd, J = 5.9, 4.0 Hz, H-4), 2.65 (1H, m, H-5), 5.10 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-6), 3.74 (1H, brs, H-7), 2.65 (1H, m, H-9), 3.84 (1H, d, J = 13.1 Hz, H-10a), 4.18 (1H, d, J = 13.1 Hz, H-10b), 4.79 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1′), 3.20～3.44

(4H, m, H-2′, 3′, 4′, 5′), 3.64 (1H, dd, *J* = 12.0, 6.5 Hz, H-6′a), 3.93 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.0 Hz, H-6′b), 7.91 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-2″, 6″), 6.84 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-3″, 5″)；^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) *δ*: 95.1 (C-1), 142.4 (C-3), 102.9 (C-4), 36.7 (C-5), 81.6 (C-6), 60.3 (C-7), 66.9 (C-8), 43.2 (C-9), 61.3 (C-10), 99.7 (C-1′), 74.8 (C-2′), 78.7 (C-3′), 71.8 (C-4′), 77.7 (C-5′), 62.9 (C-6′), 121.8 (C-1″), 133.0 (C-2″), 116.3 (C-3″), 163.8 (C-4″), 116.3 (C-5″), 133.0 (C-6″), 167.9 (C-7″)。上述数据与文献报道一致[20]，故鉴定化合物 **17** 为梓苷。

化合物 **18**：白色粉末。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) *δ*: 5.17 (1H, d, *J* = 8.9 Hz, H-1), 6.36 (1H, dd, *J* = 5.9, 1.3 Hz, H-3), 4.98 (1H, dd, *J* = 5.9, 4.0 Hz, H-4), 2.59 (1H, m, H-5), 5.02 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-6), 3.69 (1H, brs, H-7), 2.59 (1H, m, H-9), 3.82 (1H, d, *J* = 13.1 Hz, H-10a), 4.17 (1H, d, *J* = 13.1 Hz, H-10b), 4.78 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-1′), 3.20～3.44 (4H, m, H-2′, 3′, 4′, 5′), 3.63 (1H, dd, *J* = 12.0, 6.5 Hz, H-6′a), 3.92 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.0 Hz, H-6′b), 7.48 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-2″, 6″), 6.80 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-3″, 5″) 7.67 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7″), 6.38 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8″)。上述数据与文献报道一致[21]，故鉴定化合物 **18** 为黄金树苷。

参考文献

[1] 丁开宇, 王 伟, 孙静贤, 等. Giemsa-C 带揭示的绵枣儿多倍体复合体染色体变异 [J]. 武汉植物学研究, 2007, 25(5): 421-426.

[2] 邵建章, 张定成, 聂刘旺, 等. 绵枣儿两个不同居群的核型研究 [J]. 安徽师范大学学报: 自然科学版, 1995, 18(4): 40-44.

[3] 李 娜, 赵稳操, 申万祥, 等. 绵枣儿属药学研究概况 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(33): 20385-20386.

[4] Lee S M, Chun H K, Lee C H, *et al*. Eucosterol oligoglycosides isolated from *Scilla scilloides* and their anti-tumor activity [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(9): 1245-1249.

[5] Ono M, Toyohisa D, Morishita T, *et al*. Three new nortriterpene glycosides and two new triterpene glycosides from the bulbs of *Scilla scilloides* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2011, 59(11): 1348-1354.

[6] Sholichin M, Miyahara K, Kawasakiet T. Spirocyclic nortriterpenes from bulbs of *Scilla scilloides* II. New spirocyclic furanoid nortriterpenes and related tetranortriterpene spirolactones [J]. *Heterocycles*, 1982, 17(1): 251-257.

[7] Barone G, Corsaro M M, Lanzetta R, *et al*. Homoisoflavanones from *Muscari neglectum* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(3): 921-923.

[8] Nishida Y, Eto M, Miyashita H, *et al*. A new homostilbene and two new homoisoflavones from the bulbs of *Scilla scilloides* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56(7): 1022-1025.

[9] Silayo A, Ngadjui B T, Abegaz B M. Homoisoflavonoids and stilbenes from the bulbs of *Scilla nervosa subsp*. *Rigidifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(5): 947-955.

[10] Mutanyatta J, Matapa B G, Shushu D D, *et al*. Homoisoflavonoids and xanthones from the tubers of wild and in vitro regenerated *Ledebouria graminifolia* and cytotoxic activities of some of the homoisoflavonoids [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(5): 797-804.

[11] Adinolfi M, Barone G, Lanzetta R, *et al*. Three 3-benzyl-4-chromanones from *Muscari comosum* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(3): 624-626.

[12] Borgonovo G, Caimi S, Morini G, *et al*. Taste-active compounds in a traditional Italian food: "*Lampascioni*" [J]. *Chem Biodivers*, 2008, 5(6): 1184-1194.

[13] 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.

[14] 徐小花, 钱士辉, 卞美广, 等. 枸树叶的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(3): 190-192.

[15] Tai B H, Cuong N M, Huong T T, *et al*. Chrysoeriol isolated from the leaves of *Eurya ciliata* stimulates proliferation and differentiation of osteoblastic MC3T3-E1 cells [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2009, 11(9): 817-823.

[16] Rathee J S, Patro B S, Mula S, *et al*. Antioxidant activity of *Piper betel* leaf extract and its constituents [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(24): 9046-9054.

[17] Abdel-Lateff A, Klemke C, Konig G M, *et al*. Two new xanthone derivatives from the algicolous marine fungus *Wardomyces anomalus* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(5): 706-708.

[18] Mulholland D A, Koorbanally C, Crouch N R, *et al*. Xanthones from *Drimiopsis maculate* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(10): 1726-1728.

[19] Stuppner H, Wagner H. Minor iridoid and phenol glycosides of *Picrorhiza kurrooa* [J]. *Planta Med*, 1989, 55(5): 467-469.

[20] El-Naggar S F, Doskotch R W. Specioside: a new iridoid glycoside from *Catalpa speciosa* [J]. *J Nat Prod*, 1980, 43(4): 524-526.

[21] Kwak J H, Kim H J, Lee K H, *et al*. Antioxidative iridoid glycosides and phenolic compounds from *Veronica peregrina* [J]. *Arch Pharm Res*, 2009, 32(2): 207-213.