

• 化学成分 •

东北岩高兰化学成分研究

张玉莲^{1,2}, 梅任强^{1*}, 刘熙², 刘光明², 吴滨^{1*}

1. 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

2. 大理学院药学与化学学院, 云南 大理 671000

摘要: 目的 研究东北岩高兰 *Empetrum nigrum* var. *japonicum* 全草的化学成分。方法 采用硅胶、MCI、Sephadex LH-20、半制备 HPLC 等柱色谱方法进行了分离纯化, 并根据化合物的理化性质和波谱分析等方法鉴定其结构。结果 从东北岩高兰 95%乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 3 β -羟基-21-烯-岩高兰三萜 (1)、4'-羟基- α , β -二氢查耳酮-2'-O- β -D-葡萄糖苷 (2)、5-(2-苯乙基)-间苯二酚-1-O- β -D-葡萄糖苷 (3)、2', 4'-二羟基查耳酮 (4)、2'-甲氧基-4'-羟基- α , β -二氢查耳酮 (5)、苯丙酸 (6)、肉桂醇 (7)、槲皮素 (8)、(-)-表儿茶素 (9)、槲皮素-3-O- α -L-阿拉伯糖苷 (10)、金丝桃苷 (11)、8-甲氧基槲皮素-3-葡萄糖苷 (12)。结论 化合物 1 为 1 个新的三萜, 化合物 2 为 1 个新的二氢查耳酮, 化合物 3、4、6~12 为首次从岩高兰属植物中分离得到。

关键词: 岩高兰科; 东北岩高兰; 三萜; 二氢查耳酮; 3 β -羟基-21-烯-岩高兰三萜; 4'-羟基- α , β -二氢查耳酮-2'-O- β -D-葡萄糖苷; 肉桂醇; 槲皮素; 金丝桃苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)16-2293-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.16.002

Chemical constituents of *Empetrum nigrum* var. *japonicum*ZHANG Yu-lian^{1,2}, MEI Ren-qiang¹, LIU Xi², LIU Guang-ming², WU Bin¹

1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

2. College of Pharmacy and Chemistry, Dali University, Dali 671000, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the herbs of *Empetrum nigrum* var. *japonicum*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel, MCI gel, Sephadex LH-20 column chromatographies, semi-preparative HPLC, and their structures were mainly elucidated on the basis of physicochemical characteristics and spectral analysis. **Results** Twelve compounds were isolated from 95% EtOH extract of *E. nigrum* var. *japonicum*, and were identified as 3 β -hydroxy-nigrum-21-en (1), 4'-hydroxy- α , β -dihydrochalcone-2'-O- β -D-glucopyranoside (2), 5-(2-phenylethyl)-3-hydroxyphenol-1-O- β -D-glucopyranoside (3), 2', 4'-dihydroxy-chalcone (4), 2'-methoxy-4'-hydroxy- α , β -dihydrochalcone (5), phenylpropionic acid (6), cinnamyl alcohol (7), quercetin (8), (-)-epicatechin (9), quercetin-3-O- α -L-arabinoside (10), hyperoside (11), and 8-methoxyquercetin-3-glucoside (12), respectively. **Conclusion** Compound 1 is a new triterpenoid and compound 2 is a new dihydrochalcone.

Key words: Empetraceae; *Empetrum nigrum* L. var. *japonicum* K. Koch; triterpenoids; dihydrochalcone; 3 β -hydroxy-nigrum-21-en; 4'-hydroxy- α , β -dihydrochalcone-2'-O- β -D-glucopyranoside; cinnamyl alcohol; quercetin; hyperoside

东北岩高兰 *Empetrum nigrum* L. var. *japonicum* K. Koch 为岩高兰科 (Empetraceae) 岩高兰属 *Empetrum* L. 珍稀植物, 是岩高兰科在中国仅有的 1 个变种, 在我国主要分布于东北大兴安岭地区^[1]。

东北岩高兰全株均可入药, 枝叶补脾和胃, 能治疗肚腹胀满和消化不良, 果能滋阴养肝明目, 全株亦可作茶饮, 具有助消化提精神的养生功效^[2-4]。但国内有关该变种药学与化学成分方面的研究和报道较

收稿日期: 2014-05-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81260632)

作者简介: 张玉莲 (1988—), 女, 硕士研究生。

*通信作者 梅任强 E-mail: meirenqiang@mail.kib.ac.cn

吴滨 E-mail: wubin@mail.kib.ac.cn

少。为深入明确东北岩高兰中的活性成分,本实验对其进行了系统的次生代谢产物研究,从其全草 95%乙醇提取物中分离鉴定了 12 个化合物,分别为 3 β -羟基-21-烯-岩高兰三萜 (3 β -hydroxy-nigrum-21-en, 1)、4'-羟基- α , β -二氢查耳酮-2'-O- β -D-葡萄糖苷 (4'-hydroxy- α , β -dihydrochalcone-2'-O- β -D-glucopyranoside, 2)、5-(2-苯乙基)-间苯二酚-1-O- β -D-葡萄糖苷 [5-(2-phenylethyl)-3-hydroxyphenol-1-O- β -D-glucopyranoside, 3]、2', 4'-二羟基查耳酮 (2', 4'-dihydroxy-chalcone, 4)、2'-甲氧基-4'-羟基- α , β -二氢查耳酮 (2'-methoxy-4'-hydroxy- α , β -dihydrochalcone, 5)、苯丙酸 (phenylpropionic acid, 6)、肉桂醇 (cinnamyl alcohol, 7)、槲皮素 (quercetin, 8)、(-)-表儿茶素 [(-)-epicatechin, 9]、槲皮素-3-O- α -L-阿拉伯糖苷 (quercetin-3-O- α -L-arabinoside, 10)、金丝桃苷 (hyperoside, 11)、8-甲氧基槲皮素-3-葡萄糖苷 (8-methoxyquercetin-3-glucoside, 12)。经 SciFinder 数据库查询,发现化合物 1 为 1 个新的三萜,化合物 2 为 1 个新的二氢查耳酮,分别命名为 3 β -羟基-21-烯-岩高兰三萜 (3 β -hydroxy-nigrum-21-en) 和 4'-羟基- α , β -二氢查耳酮-2'-O- β -D-葡萄糖苷 (4'-hydroxy- α , β -dihydrochalcone-2'-O- β -D-glucopyranoside)。化合物 3、4、6~12 为首次从岩高兰属植物中分离得到。

1 仪器与材料

JASCO P-1020 型数字式旋光仪 (大连华洋科学仪器有限公司); Shimadzu UV-2401PC 型紫外光谱仪 (日本岛津公司); Tensor 27 型红外光谱仪 KBr 压片 (德国布鲁克公司); VG Auto Spec 3000 (英国 VG 公司) 及 Finnigan MAT 90 质谱仪 (德国 Finnigan 公司); Bruker AM-400 和 DRX-500 核磁共振光谱仪 (德国布鲁克公司)。半制备 HPLC 用 Agilent 1200 HPLC 完成,色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈ (Agilent, 250 mm $\times$ 9.4 mm, 5 μ m, 3 mL/min), 检测器为多波长检测器; 柱色谱硅胶 (200~300 目) 和薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋集团有限公司生产; MCI 填充材料为 MCI-gel CHP-20P; Sephadex LH-20 为 GE healthcare 生产。

东北岩高兰全草 (包括根、茎和叶) 于 2011 年 8 月采自大兴安岭北部高山林带,由中国科学院昆明植物研究所何俊博士鉴定为东北岩高兰 *Empetrum nigrum* L. var. *japonicum* K. Koch, 标本 (KIB-2011-P-457) 保存于昆明植物研究所植物化学

与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

干燥的东北岩高兰全草 8 kg, 粉碎, 用 95%乙醇室温提取 48 h, 再在 80 $^{\circ}$ C 下回流提取 2 次, 每次 3 h, 回收溶剂得乙醇浸膏, 该浸膏用 80%丙酮冷提 48 h 后旋转蒸干得丙酮浸膏, 再依次用石油醚、氯仿和正丁醇萃取, 回收溶剂分别得到各萃取物 64、87、138 g。

石油醚萃取物经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (50:1、30:1、15:1、10:1、1:1) 梯度洗脱得到 7 个流分 (Fr. A~G)。Fr. C 和 Fr. E 析出结晶, 析出结晶反复经丙酮重结晶得到化合物 1 (500 mg), Fr. F 和 Fr. G 经过硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (10:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 再经凝胶 Sephadex LH-20 色谱 (流动相为纯甲醇), 经反复硅胶柱色谱得到化合物 5 (200 mg)。氯仿萃取物析出沉淀, 经反复甲醇重结晶得化合物 4 (425 mg), 剩余样品经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (99:1、98:2、10:1、1:1) 梯度洗脱得到 5 个流分 (Fr. H~L)。Fr. J (19 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (30:1、20:1、15:1) 梯度洗脱得流分 Fr. J1~J6; Fr. J6 经反复硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯洗脱, 得到化合物 6 (50 mg) 和 7 (75 mg)。正丁醇部位经硅胶柱色谱, 水饱和氯仿-甲醇 (99:1、95:5、93:7、90:10、80:20、70:30、1:1) 梯度洗脱, 得到流分 Fr. M~P。Fr. N 经 MCI (甲醇-水 2:8、3:7、4:6、6:4、8:2、10:0), 以及凝胶 Sephadex LH-20 (流动相为纯甲醇)、硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 10:1) 分离纯化, 得到化合物 2 (200 mg), 剩余样品通过半制备 HPLC (甲醇-水 65:35) 得到化合物 3 (7 mg)、8 (222 mg)、9 (220 mg) 和 10 (15 mg)。Fr. O 经 MCI (甲醇-水 2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、8:2、10:0)、硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 10:1、8:1, 加 2 滴水) 得到化合物 11 (1.77 g) 和 12 (7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末, 15%硫酸乙醇溶液显粉色。mp 113~114 $^{\circ}$ C。[α]_D²⁰ -7.6 $^{\circ}$ (c 0.12, CHCl₃)。IR 光谱给出羟基 (3 442 cm⁻¹) 特征吸收峰。EI-MS 显示分子离子峰 *m/z*: 428 [M]⁺, 结合 HR-EI-MS *m/z*: 428.400 9 [M]⁺ (计算值 428.401 8) 可以确定化合物 1 的分子式为 C₃₀H₅₂O。在 ¹H-NMR 谱 (表 1) 中显示出 6 个单峰甲基 δ _H 0.79, 1.01, 1.02, 1.04, 1.60 和

表 1 化合物 1 的 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR (400/100 MHz, CDCl_3) 数据及 HMBC、ROESY 相关
Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR (400/100 MHz, CDCl_3) data, HMBC and ROESY correlations of compound 1

碳位	δ_{H}	δ_{C} (DEPT)	HMBC (H $\rightarrow$ C)	ROESY
1	1.62 (1H, m)	18.1, t	C-2, 3, 10	
	1.55 (1H, m)			
2	1.90 (1H, m)	36.0, t	C-1, 3, 4, 23	
	1.35 (1H, m)			
3	3.75 (1H, brs)	73.1, d	C-1, 2, 4, 5, 23	H-4, 10
4	1.28 (1H, m)	49.9, d		H-3
5		37.2, s		
6	1.36 (1H, m)	36.4, t	C-5, 7, 24	
	1.20 (1H, m)			
7	1.87 (1H, m)	19.3, t	C-6, 8	
	1.39 (1H, m)			
8	1.63 (1H, t, $J = 5.1$ Hz)	45.2, d	C-7, 9, 10, 14, 25	25, 27-CH ₃
9		35.6, s		
10	1.56 (1H, t, $J = 6.5$ Hz)	50.6, d	C-1, 5, 9	H-3
11	1.96 (1H, m)	34.4, t	C-9, 12, 25	
	1.30 (1H, m)			
12	1.55 (1H, m)	31.2, t	C-11, 13, 27	
	1.45 (1H, m)			
13		45.1, s		
14		50.9, s		
15	1.92 (1H, m)	35.7, t	C-14, 16, 26	
	1.31 (1H, m)			
16	1.86 (1H, m)	28.0, t	C-15, 17	
	1.25 (1H, m)			
17	1.39 (1H, m)	50.8, d	C-13, 16, 28	26, 28-CH ₃
18	1.34 (1H, m)	36.3, d	C-17, 19, 28	
19	1.38 (1H, m)	36.7, t	C-18, 20, 28	
	1.00 (1H, m)			
20	2.02 (1H, m)	25.1, t	C-18, 19, 21, 22	
	1.84 (1H, m)			
21	5.09 (1H, t, $J = 7.2$ Hz)	125.4, d	C-19, 20, 29, 30	
22		131.2, s		
23	0.93 (3H, d, $J = 7.1$ Hz)	11.7, q	C-3, 4, 5	24-CH ₃
24	1.04 (3H, s)	16.7, q	C-4, 5, 6, 10	23-CH ₃
25	1.01 (3H, s)	29.3, q	C-8, 9, 10, 11	H-8
26	1.02 (3H, s)	22.6, q	C-8, 13, 14, 15	H-17
27	0.79 (3H, s)	15.5, q	C-12, 13, 14, 17	H-8
28	0.88 (3H, d, $J = 6.4$ Hz)	18.8, q	C-17, 18, 19	H-17
29	1.69 (3H, s)	26.0, q	C-21, 22, 30	
30	1.60 (3H, s)	17.9, q	C-21, 22, 29	

1.69, 以及 2 个双峰甲基 δ_{H} 0.88 (3H, d, $J = 6.4$ Hz) 和 0.93 (3H, d, $J = 7.1$ Hz)。 ^1H -NMR 谱 (表 1) 中还显示出 1 个烯氢质子 δ_{H} 5.09 (1H, t, $J = 7.2$ Hz), 提示分子中存在 1 个三取代的双键。 ^1H -NMR 谱图还显示出 1 个次甲基或羟基单峰质子位于 δ_{H} 3.75 (1H, brs)。其余信号全部位于高场 δ_{H} 1.00~2.02, 提示这些质子为亚甲基或次甲基的信号。 ^{13}C -NMR 和

DEPT 谱图 (表 1) 显示该分子含有 30 个碳, 分别为 8 个甲基、10 个亚甲基、7 个次甲基 (包括 1 个低场次甲基位于 δ_{C} 73.1, 1 个双键次甲基位于 δ_{C} 125.4), 还有 5 个季碳。 ^{13}C -NMR 结合 ^1H -NMR 数据提示该化合物为 1 个氧化度较低的三萜化合物。与岩高兰 *E. nigrum* L. 中已分离得到的三萜化合物 nigrum-21-en-3-one^[5] 的 NMR 数据比较, 结构非常

相似。2个化合物主要的区别在于, *nigrum-21-en-3-one* 中的1个羰基 (δ_{C} 212.9) 在化合物 **1** 中被替换为1个含氧次甲基 (δ_{C} 73.1), 提示 C-3 在化合物 **1** 中被羟基取代。从化合物 **1** 的 HMBC 谱(表1)中发现, δ_{H} 3.75 与 C-1, 2, 4, 5 和 23-Me 都有相关, 表明这个次甲基质子为 H-3。化合物 **1** 的 ROESY 谱图数据(表1)和 *nigrum-21-en-3-one* 也非常相似, 说明化合物 **1** 中手性碳的立体化学仍未改变。化合物 **1** 的 ROESY 谱中显示 23-Me 与 24-Me, H-8 与 25-Me 和 27-Me 的相关点, 表明这些质子为相同取向(β 构型)。此外, 也观察到 H-17 与 26-Me 和 28-Me 的 ROESY 相关, 由此也确定了这些质子均为 α -构型。化合物 **1** 的 ROESY 谱图中还显示 H-3 与 H-4 和 H-10 的相关, 表明 H-3 质子为 α 构型。因此, 化合物 **1** 的结构被最终确定(图1), 并命名为 3 β -羟基-21-烯-岩高兰三萜。

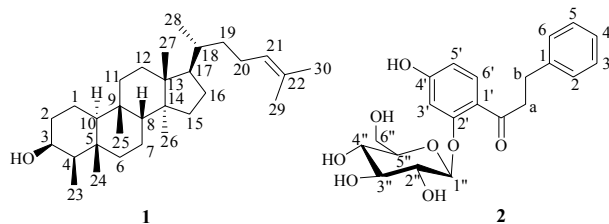


图1 化合物 **1** 和 **2** 的结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds **1** and **2**

化合物 **2**: 白色粉末。mp 90~91 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -66.9° (c 0.10, MeOH)。IR 光谱显示羟基 (3 439 cm^{-1}) 和羰基 (1 648 cm^{-1}) 特征吸收峰。HR-EI-MS m/z : 404.149 7 $[\text{M}]^+$ (计算值 404.147 1), 给出其分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_8$ 。在 ^1H -NMR 谱图(表2)中的芳氢质子 δ_{H} 7.22~7.23 (4H, overlapped) 和 7.13 (1H, m) 显示分子中存在1个单取代的苯环, 而芳氢质子 δ_{H} 6.50 (1H, dd, $J = 8.7, 2.2$ Hz), 6.70 (1H, d, $J = 2.2$ Hz) 和 7.60 (1H, d, $J = 8.7$ Hz) 推测分子中含有1个 ABX 三取代的苯环。在 ^1H -NMR 谱图(表2)中还存在1组吡喃葡萄糖基质子信号 (δ_{H} 3.40~5.01), 以及2个亚甲基质子信号 (δ_{H} 3.38 和 2.96)。结合 ^{13}C -NMR 谱图, 推测化合物 **2** 为吡喃葡萄糖取代的二氢查耳酮。化合物 **2** 的 HSQC 谱图将氢谱质子信号与碳谱碳信号相连接起来。根据化合物 **2** 的 ^1H - ^1H COSY 谱图中5个稀氢质子之间的相关, 推测结构中存在1个单取代的苯环; 而 H-1''~6'' 的 ^1H - ^1H COSY 相关, 推测化合物 **2** 的结构中存在1个吡喃葡萄糖基。上述谱图数据结合 HMBC 谱图数据进一步证实化

合物 **2** 为吡喃葡萄糖取代的二氢查耳酮。化合物 **2** 的 HMBC 谱图中, δ_{H} 6.70 (1H, d, $J = 2.2$ Hz) 与 δ_{C} 121.6 (C-1'), 160.2 (C-2'), 164.3 (C-4'), 110.9 (C-5') 和羰基碳 (δ_{C} 202.6) 相关, 表明 C-2' 和 4' 被氧化。而糖端基质子信号 δ_{H} 5.01 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1'') 与 δ_{C} 160.2 (C-2') 相关, 说明吡喃葡萄糖基连接在 C-2' 位。因此最终确定了化合物 **2** 的结构, 见图1, 并命名为 4'-羟基- α, β -二氢查耳酮-2'- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **3**: 白色粉末。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.19 (2H, m, H-5', 7'), 7.12 (2H, m, H-4', 8'), 7.10 (1H, m, H-6'), 6.37 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6), 6.33 (1H, t, $J = 1.4$ Hz, H-2), 6.25 (1H, s, H-4), 4.73 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''), 3.85 (1H, d, $J = 11.9$ Hz, H-6''a), 3.66 (1H, dd, $J = 11.9, 4.1$ Hz, H-6''b), 3.39 (1H, m, H-3''), 3.38 (1H, m, H-2''), 3.36 (1H, m, H-5''), 3.34 (1H, m, H-4''), 2.81 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-2'), 2.74 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 160.1 (C-1), 159.3 (C-3), 145.4 (C-5), 143.1 (C-3'), 129.5 (C-4', 8'), 129.3 (C-5', 7'), 126.9 (C-6'), 110.7 (C-4), 109.1 (C-6), 102.6 (C-2), 102.2 (C-1''), 78.1 (C-5''), 77.9 (C-3''), 74.9 (C-2''), 71.3 (C-4''), 62.5 (C-6''), 39.2 (C-1'), 38.8 (C-2')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 5-(2-苯乙基)-间苯二酚-1- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **4**: 黄色块晶(甲醇)。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.40 (1H, s, 2'-OH), 10.79 (1H, s, 4'-OH), 8.20 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-6'), 7.98 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H- β), 7.88 (2H, m, H-3, 5), 7.80 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H- α), 7.44 (3H, m, H-2, 4, 6), 6.43 (1H, dd, $J = 8.8, 1.8$ Hz, H-5'), 6.30 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-3'); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 191.5 (C=O), 165.8 (C-2'), 165.2 (C-4'), 143.6 (C- β), 134.6 (C-1), 133.1 (C-6'), 130.6 (C-4), 128.9 (C-2, 6), 128.8 (C-3, 5), 121.3 (C- α), 113.0 (C-1'), 108.3 (C-5'), 102.6 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 2', 4'-二羟基查耳酮。

化合物 **5**: 黄色针晶(甲醇)。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.73 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 6.49 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'), 6.47 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-5'), 7.24~7.25 (5H, overlapped, H-2~6), 3.45 (3H, s, -OCH₃), 3.41 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H- α), 2.89 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H- β); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 201.0

表2 化合物2的 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR (500/125 MHz, CD_3OD) 数据和 HMBC 相关
Table 2 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR (500/125 MHz, CD_3OD) data and HMBC correlations of compound 2

碳位	δ_{H}	δ_{C} (DEPT)	HMBC (H $\rightarrow$ C)
1		142.9, s	
2	7.22 (1H, overlapped)	129.5, d	
3	7.23 (1H, overlapped)	129.4, d	
4	7.13, (1H, m)	126.9, d	C-2, 3, 5, 6
5	7.23 (1H, overlapped)	129.4, d	
6	7.22 (1H, overlapped)	129.5, d	
α	3.38 (2H, t, $J = 7.8$ Hz)	45.7, t	C- β , 1, C=O
β	2.96 (2H, t, $J = 7.6$ Hz)	31.6, t	C- α , 1, 2, 6, C=O
1'		121.6, s	
2'		160.2, s	
3'	6.70 (1H, d, $J = 2.2$ Hz)	104.0, d	C-1', 2', 4', 5', C=O
4'		164.3, s	
5'	6.50 (1H, dd, $J = 8.7, 2.2$ Hz)	110.9, d	C-1', 3', 4'
6'	7.60 (1H, d, $J = 8.7$ Hz)	133.4, d	C-2', 4', 5', C=O
1''	5.01 (1H, d, $J = 7.1$ Hz)	102.5, d	C-2'', 2'', 3''
2''	3.50 (1H, m)	74.8, d	C-1'', 3''
3''	3.41 (1H, m)	78.1, d	C-2'', 4''
4''	3.40 (1H, m)	71.1, d	C-3'', 5'', 6''
5''	3.47 (1H, m)	78.2, d	C-4'', 6''
6''	3.92 (1H, d, $J = 8.1$ Hz), 3.71 (1H, dd, $J = 8.1, 3.7$ Hz)	62.5, t	C-4'', 5''
C=O		202.6, s	

(C=O), 162.2 (C-2'), 161.5 (C-4'), 141.6 (C-1), 133.0 (C-6'), 128.4 (C-2, 6), 128.3 (C-3, 5), 125.9 (C-4), 119.9 (C-1'), 108.1 (C-5'), 99.1 (C-3'), 55.4 (-OCH₃), 45.1 (C- β), 30.8 (C- α)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 2'-甲氧基-4'-羟基- α, β -二氢查耳酮。

化合物 **6**: 白色蜡状物。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.30 (2H, m, H-2', 6'), 7.22 (3H, m, H-3'~5'), 2.97 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-2), 2.69 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 178.2 (C-1), 140.3 (C-1'), 128.4 (C-3', 5'), 128.3 (C-2', 6'), 126.3 (C-4'), 35.6 (C-2), 30.6 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为苯丙酸。

化合物 **7**: 无色油状物。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.39 (2H, d, $J = 7.3$ Hz, H-3', 5'), 7.32 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2', 6'), 7.26 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4'), 6.64 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3), 6.37 (1H, dt, $J = 15.9, 4.6$ Hz, H-2), 4.33 (2H, d, $J = 4.6$ Hz, H-1); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 136.6 (C-1'), 130.1 (C-3', 5'), 129.2 (C-4'), 127.7 (C-2', 6'), 131.2 (C-3), 128.5 (C-2), 63.6 (C-1)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为肉桂醇。

化合物 **8**: 黄色粉末。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.72 (1H, s, H-2'), 7.62 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.36 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 177.0 (C-4), 165.0 (C-7), 162.0 (C-5), 157.9 (C-9), 148.3 (C-4'), 147.7 (C-2), 145.8 (C-3'), 137.0 (C-3), 123.9 (C-1'), 121.6 (C-6'), 116.0 (C-5'), 115.8 (C-2'), 104.4 (C-10), 99.1 (C-6), 94.4 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为槲皮素。

化合物 **9**: 无色固体。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 4.78 (1H, brs, H-2), 4.15 (1H, brs, H-3), 2.73 (1H, dd, $J = 16.7, 2.8$ Hz, H-4a), 2.87 (1H, dd, $J = 16.7, 4.3$ Hz, H-4b), 5.95 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.90 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.99 (1H, s, H-2'), 6.78 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5'), 6.82 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 157.8 (C-7), 157.3 (C-5), 157.2 (C-9), 145.7 (C-3'), 145.5 (C-4'), 132.1 (C-1'), 119.4 (C-6'), 115.9 (C-5'), 115.2 (C-2'), 100.0 (C-10), 96.3 (C-8), 95.8 (C-6), 79.6 (C-2), 67.3 (C-3), 29.1 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为 (-)-表儿茶素。

化合物 **10**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.75 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 7.55 (1H, dd, J = 8.4, 1.6 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-6), 5.16 (1H, d, J = 6.6 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 179.5 (C-4), 166.1 (C-7), 161.4 (C-5), 158.7 (C-9), 158.4 (C-2), 150.0 (C-4'), 146.0 (C-3'), 135.7 (C-3), 123.1 (C-6'), 122.9 (C-1'), 117.5 (C-5'), 116.2 (C-2'), 105.6 (C-1''), 104.7 (C-10), 100.0 (C-6), 94.8 (C-8), 74.2 (C-3''), 72.9 (C-2''), 68.6 (C-4''), 67.0 (C-5'')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为槲皮素-3-*O*- α -L-阿拉伯糖苷。

化合物 **11**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.64 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 7.51 (1H, s, H-2'), 6.81 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.39 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6), 5.36 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 3.14~3.63 (6H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.5 (C-4), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 156.3 (C-9), 156.2 (C-2), 148.5 (C-4'), 144.9 (C-3'), 133.5 (C-3), 122.0 (C-6'), 121.1 (C-1'), 116.0 (C-2'), 115.2 (C-5'), 104.1 (C-10), 103.9 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.6 (C-8), 75.9 (C-5''), 73.2 (C-3''), 71.2 (C-2''), 68.0 (C-4''), 60.2 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为金丝桃苷。

化合物 **12**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.79 (1H, s, H-2'), 7.67 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.26 (1H, s, H-6), 3.90 (3H, s, -OCH₃), 5.28 (1H, m, Glc-H-1''), 3.23~3.90 (6H, m, Glc-H-2''~6''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 179.7 (C-4), 158.6 (C-7), 157.9 (C-2), 156.6 (C-5), 150.1 (C-4'), 149.5 (C-9), 145.9 (C-3'), 135.7 (C-3), 129.1 (C-8), 123.0 (C-6'), 122.9 (C-1'), 117.7 (C-5'), 116.1 (C-2'), 105.6 (C-1''), 105.3 (C-10), 100.1 (C-6), 77.3 (C-5''), 77.2 (C-3''), 75.1 (C-2''), 70.0 (C-4''), 62.0 (-OCH₃), 61.9 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为 8-甲氧基槲皮素-3-葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 任玉昌, 张桂表. 我国珍稀植物——东北岩高兰 [J]. 中国野生植物, 1991(1): 32-33.
- [2] 陈 辉. 东北岩高兰的分布及保护利用价值 [J]. 内蒙古林业调查设计, 2011, 34(6): 119-121.
- [3] 李瑞明, 王振月, 康毅华, 等. 岩高兰生药学研究 [J]. 中南药学, 2005, 3(3): 175-177.
- [4] 满志宏, 杨玉新, 张春雨. 黑龙江省东北岩高兰现状及开发利用 [J]. 黑龙江科技信息, 2007(1): 122.
- [5] Toiron C, Rumero A, Wollenweber E, *et al.* A new skeletal triterpenoid isolated from *Empetrum nigrum* [J]. *Tetrahedron Lett*, 1995, 36(36): 6559-6562.
- [6] Tang W, Lu W, Cao X, *et al.* Two new dihydrostilbenoid glycosides isolated from the leaves of *Litsea coreana* and their anti-inflammatory activity [J]. *Nat Prod Commun*, 2013, 8(4): 479-480.
- [7] 杨 欢, 王 栋, 童 丽, 等. 镰形棘豆的化学成分研究 (I) [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(5): 338-340.
- [8] Krasnov E, Ermilova E, Kadyrova T, *et al.* Phenolic components of *Empetrum nigrum* extract and the crystal structure of one of them [J]. *Chem Nat Comp*, 2000, 36(5): 493-496.
- [9] 吴 霞, 于志斌, 叶蕴华, 等. 葎苈化学成分的研究 (I) [J]. 中草药, 2008, 39(2): 178-180.
- [10] 于建婷, 林均明, 邹晓楠, 等. 海洋生物卤虫卵化学成分分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 29(5): 248-351.
- [11] Boligon A A, Feltrin A C, Machado M M, *et al.* HPLC analysis and phytoconstituents isolated from ethyl acetate fraction of *Scutia buxifolia* Reiss. leaves [J]. *Lat Am J Pharm*, 2009, 28(1): 121-124.
- [12] Lopes L, Marques R, Pereira S, *et al.* Antinociceptive effect on mice of the hydroalcoholic fraction and (-) epicatechin obtained from *Combretum leprosum* Mart & Eich [J]. *Braz J Med Biol Res*, 2010, 43(12): 1184-1192.
- [13] 李路军, 杜 鹏, 张 鹏, 等. 榕叶冬青叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(5): 519-523.
- [14] 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.
- [15] Wu T S, Furukawa H. Flavonol glycosides from *Humata pectinata* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(4): 1061-1062.