

## 西藏产齿叶玄参低极性化学成分研究

张刘强<sup>1</sup>, 李蕾<sup>1</sup>, 戴一乐<sup>1</sup>, 阳艳<sup>1</sup>, 田函玉<sup>2</sup>, 赵志礼<sup>1</sup>, 李医明<sup>1\*</sup>

1. 上海中医药大学中药学院, 上海 201203

2. 上海市龙华医院, 上海 200032

**摘要:** 目的 研究西藏产齿叶玄参 *Scrophularia dentata* 干燥全草的低极性化学成分。方法 利用溶剂提取和正、反相硅胶柱色谱, Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等技术进行分离纯化, 并通过 MS、NMR 波谱技术鉴定化合物结构。结果 从西藏产齿叶玄参干燥全草 95%乙醇提取物中分离得到 15 个低极性化合物, 分别鉴定为齐墩果酸(1)、乙酰齐墩果酸(2)、豆甾-4-烯-3-酮(3)、豆甾-4, 22-二烯-3-酮(4)、2, 6-二甲氧基苯醌(5)、酵母甾醇(6)、肉桂酸(7)、菠菜甾醇(8)、β-谷甾醇(9)、2-三十三烷酮(10)、2-(4-hydroxyphenyl)-ethyl 1-dodecyloctadecanoate(11)、芹菜素(12)、金圣草黄素(13)、杜仲树脂酚(14)、丁香脂素(15)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 化合物 2~6、10~15 为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 齿叶玄参; 低极性成分; 乙酰齐墩果酸; 2, 6-二甲氧基苯醌; 芹菜素; 杜仲树脂酚; 丁香脂素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)20-2908-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.20.007

## Low-polarity chemical constituents from *Scrophularia dentata* grown in Tibet

ZHANG Liu-qiang<sup>1</sup>, LI Lei<sup>1</sup>, DAI Yi-le<sup>1</sup>, YANG Yan<sup>1</sup>, TIAN Han-yu<sup>2</sup>, ZHAO Zhi-li<sup>1</sup>, LI Yi-ming<sup>1</sup>

1. School of Pharmacy, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

2. Shanghai Longhua Hospital, Shanghai 200032, China

**Abstract: Objective** To study the low-polarity chemical constituents from the whole plants of *Scrophularia dentata* grown in Tibet. **Methods** The compounds were isolated and purified by various column chromatography. Their structures were elucidated by means of spectral analyses (MS, <sup>1</sup>H-NMR, and <sup>13</sup>C-NMR). **Results** Fifteen compounds were isolated and identified as oleanolic acid (1), 3-O-acetyloleanolic acid (2), stigmast-4-en-3-one (3), stigmast-4, 22-dien-3-one (4), 2, 6-dimethoxybenzoquinone (5), cerevisterol (6), cinnamic acid (7), spinasterol (8), β-sitosterol (9), 2-tritriacontanone (10), 2-(4-hydroxyphenyl)-ethyl 1-dodecyloctadecanoate (11), apigenin (12), chrysoeriol (13), medioresinol (14), and syringaresinol (15). **Conclusion** All the compounds are firstly isolated from this plant and compounds 2—6 and 10—15 are isolated from the plants of this genus for the first time.

**Key words:** *Scrophularia dentata* Royle ex Benth.; low-polarity chemical constituents; 3-O-acetyloleanolic acid; 2, 6-dimethoxybenzoquinone; apigenin; medioresinol; syringaresinol

齿叶玄参 *Scrophularia dentata* Royle ex Benth. 为玄参科玄参属植物, 生长于海拔 3 700~4 600 m 的西藏高原, 分布于西藏林芝、山南、亚东等地, 青海等地也有分布。全草入药。《晶珠本草》记载齿叶玄参常作为藏药“叶兴巴”的上品使用, 主清天花之热症<sup>[1]</sup>。其性凉, 味辛、苦; 具有清热解毒的功效, 主治天花、麻疹等高热瘟疫症及中毒症<sup>[2]</sup>。其实多种玄参属植物在世界范围内常作为传统药物

使用, 其拉丁名就取自淋巴结核 (scrofula), 其一直作为现代植物化学和药理学相关研究的热点之一。而国内除了浙玄参、北玄参研究报道较多之外, 齿叶玄参的相关研究则未见报道。本实验对齿叶玄参全草的低极性化学成分进行了研究, 通过各种柱色谱分离鉴定了 15 个化合物, 其中 5 个甾体化合物: 豆甾-4-烯-3-酮 (stigmast-4-en-3-one, 3)、豆甾-4, 22-二烯-3-酮 (stigmast-4, 22-dien-3-one, 4)、酵母甾

收稿日期: 2014-07-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81173518); 上海市教委“东方学者”跟踪计划; 上海高校青年教师培养资助计划 (ZZszy13057); 上海中医药大学预算内项目 (2013JW11)

作者简介: 张刘强 (1982—), 男, 助教, 研究方向为中药活性成分研究。Tel: (021)51322207 E-mail: 04100217@163.com

\*通信作者 李医明 (1966—), 男, 教授, 博士生导师。Tel: (021)51322191 E-mail: ymlius@163.com

醇 (cerevisterol, **6**)、菠菜甾醇 (spinasterol, **8**)、 $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, **9**)；2个五环三萜化合物：齐墩果酸 (oleanolic acid, **1**)、3-O-乙酰齐墩果酸 (3-O-acetyloleanolic acid, **2**)；3个苯丙素类化合物：肉桂酸 (cinnamic acid, **7**)、杜仲树脂酚 (medioresinol, **14**)、丁香脂素 (syringaresinol, **15**)；2个黄酮类化合物：芹菜素 (apigenin, **12**)、金圣草黄素 (chrysoeriol, **13**)；2个脂肪烃的化合物：2-三十三烷酮 (2-tritriacontanone, **10**)、2-(4-hydroxyphenyl)-ethyl 1-dodecylooctadecanoate (**11**)、1个苯醌类化合物：2, 6-二甲氧基苯醌 (2, 6-dimethoxybenzoquinone, **5**)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到，其中化合物 **2~6**、**10~15** 为首次从该属植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

EI-MS 由 Finnigan MAT-95 型质谱仪测定 (德国 Finnigan 公司)；ESI-MS 由 Thermo LCOFLEET 型质谱仪测定 (美国 Thermo 公司)；核磁共振谱由 Bruker AV-400 型核磁共振仪测定 (德国布鲁克公司)。美国 Agilent1200 HPLC 色谱仪，DAD 检测器 (美国安捷伦公司)。薄层色谱和柱色谱硅胶均来自青岛海洋化工产品，Sephadex LH-20 为瑞典 GE Healthcare 产品，反相柱色谱为日本 YMC GEL ODS-A-HG (S-50) 产品，提取分离用石油醚、醋酸乙酯、二氯甲烷、丙酮、甲醇、乙醇等试剂均来自国药集团试剂有限公司。

齿叶玄参全草药材于 2010 年 10 月采自西藏的全草，由上海中医药大学生药教研室赵志礼教授鉴定为齿叶玄参 *Scrophularia dentata* Royle ex Benth.

## 2 提取与分离

齿叶玄参干燥全草 4.3 kg，切小段，经 95% 乙醇回流提取 3 次，每次提取 2 h，滤过，合并提取液，回收溶剂，得乙醇提取物。将乙醇提取物用水悬浮后，依次用石油醚 (60~90 °C)、醋酸乙酯、正丁醇萃取，回收溶剂，得石油醚部位 80 g、醋酸乙酯部位 49 g、正丁醇部位 237 g。石油醚部位经硅胶柱色谱分离，以石油醚-二氯甲烷 (1:0→0:1) 和二氯甲烷-甲醇 (1:0→0:1) 分别梯度洗脱，经 TLC 检验合并相同流分。各流分再反复经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及反相硅胶柱色谱等分离纯化手段，得到化合物 **1** (14.0 mg)、**2** (23.0 mg)、**3** 和 **4** (17.0 mg)、**5** (3.0 mg)、**6** (25.0 mg)、**7** (68.0 mg)。醋酸乙酯部位经硅胶柱色谱，用石油

醚-醋酸乙酯 (1:0→0:1) 梯度洗脱，最后用乙醇洗脱，经 TLC 检测合并相同流分。各流分再反复经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及反相硅胶柱色谱等分离纯化手段，得到化合物 **8** (100.0 mg)、**9** (30.0 mg)、**10** (24.5 mg)、**11** (20.2 mg)、**12** (3.6 mg)、**13** (3.5 mg)、**14** (5.5 mg)、**15** (20.4 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**：白色粉末；ESI-MS  $m/z$ : 457 [M+H]<sup>+</sup>, 911 [2M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.76 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>)，0.77 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>)，0.90 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>)，0.91 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>)，0.93 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>)，0.99 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>)，1.13 (3H, s, 23-CH<sub>3</sub>)，2.82 (1H, dd,  $J$  = 4.0, 13.6 Hz, H-18), 3.22 (1H, dd,  $J$  = 4.5, 11.0 Hz, H-3), 5.28 (1H, t,  $J$  = 3.3 Hz, H-12)。以上数据与文献报道一致<sup>[3]</sup>，故鉴定化合物 **1** 为齐墩果酸。

化合物 **2**：白色粉末；ESI-MS  $m/z$ : 499 [M+H]<sup>+</sup>, 995 [2M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.75 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>)，0.85 (3H, s, 23-CH<sub>3</sub>)，0.87 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>)，0.90 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>)，0.93 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>)，0.94 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>)，1.13 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>)，2.04 (3H, s, OAc)，2.82 (1H, dd,  $J$  = 4.0, 13.0 Hz, H-18), 4.49 (1H, t,  $J$  = 8.2 Hz, H-3), 5.27 (1H, t,  $J$  = 3.3 Hz, H-12)；<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.1 (C-1), 22.9 (C-2), 80.9 (C-3), 37.7 (C-4), 55.3 (C-5), 18.2 (C-6), 33.8 (C-7), 39.3 (C-8), 47.6 (C-9), 37.0 (C-10), 23.4 (C-11), 122.6 (C-12), 143.6 (C-13), 41.6 (C-14), 32.5 (C-15), 23.5 (C-16), 46.5 (C-17), 41.0 (C-18), 45.9 (C-19), 30.7 (C-20), 32.7 (C-21), 27.7 (C-22), 28.0 (C-23), 16.7 (C-24), 15.4 (C-25), 17.2 (C-26), 25.9 (C-27), 183.3 (C-28), 33.1 (C-29), 23.6 (C-30), 21.3 (CH<sub>3</sub>CO), 171.0 (CH<sub>3</sub>CO)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[4]</sup>，故鉴定化合物 **2** 为 3-O-乙酰齐墩果酸。

化合物 **3**：白色粉末；EI-MS  $m/z$ : 412 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.69 (3H, s, H-18), 0.89 (3H, d,  $J$  = 6.5 Hz, H-21), 1.16 (3H, s, H-19), 5.70 (1H, s, H-4)；<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 35.9 (C-1), 34.1 (C-2), 199.9 (C-3), 124.0 (C-4), 172.0 (C-5), 33.2 (C-6), 32.1 (C-7), 36.3 (C-8), 54.0 (C-9), 38.8 (C-10), 21.2 (C-11), 39.7 (C-12), 42.5 (C-13), 56.1 (C-14), 24.4 (C-15), 28.4 (C-16), 56.2 (C-17), 12.4 (C-18), 17.6 (C-19), 35.8 (C-20), 18.9 (C-21), 34.2 (C-22), 26.3 (C-23), 46.0 (C-24), 29.4 (C-25), 20.0 (C-26), 19.2 (C-27), 23.3 (C-28), 12.2 (C-29)。上

述波谱数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 3 为豆甾-4-烯-3-酮。

**化合物 4:** 白色粉末; EI-MS  $m/z$ : 410 [M]<sup>+</sup>;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.71 (3H, s, H-18), 0.91 (3H, d,  $J$  = 6.7 Hz, H-21), 1.16 (3H, s, H-19), 5.13 (1H, dd,  $J$  = 8.5, 15.1 Hz, H-22), 5.00 (1H, dd,  $J$  = 8.5, 15.1 Hz, H-23), 5.70 (1H, s, H-4);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 35.9 (C-1), 34.2 (C-2), 199.9 (C-3), 124.0 (C-4), 172.0 (C-5), 33.2 (C-6), 32.3 (C-7), 36.3 (C-8), 54.0 (C-9), 38.8 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.6 (C-13), 56.1 (C-14), 24.4 (C-15), 29.1 (C-16), 56.2 (C-17), 12.5 (C-18), 17.6 (C-19), 40.7 (C-20), 19.2 (C-21), 138.3 (C-22), 129.7 (C-23), 51.5 (C-24), 29.9 (C-25), 21.4 (C-26), 21.3 (C-27), 25.6 (C-28), 12.2 (C-29)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[6-7]</sup>, 故鉴定化合物 4 为豆甾-4,22-二烯-3-酮。

**化合物 5:** 黄色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 169 [M+H]<sup>+</sup>。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.84 (2H, s, H-3, 5), 3.81 (6H, s, 2, 6-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 176.9 (C-1), 157.5 (C-2, 6), 107.6 (C-3, 5), 187.1 (C-4), 56.7 (2, 6-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 5 为 2,6-二甲氧基对苯醌。

**化合物 6:** 白色粉末; EI-MS  $m/z$ : 430 [M]<sup>+</sup>。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 5.76 (1H, brd,  $J$  = 5.1 Hz, H-7), 5.26 (1H, dd,  $J$  = 15.3, 7.6 Hz, H-23), 5.20 (1H, dd,  $J$  = 15.3, 8.4 Hz, H-22), 4.86 (1H, m, H-3), 4.35 (1H, brd,  $J$  = 5.1 Hz, H-6), 3.06 (1H, t,  $J$  = 13.0 Hz, H-4β), 1.56 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 1.08 (3H, d,  $J$  = 6.6 Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 0.97 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, 28-CH<sub>3</sub>), 0.88 (3H, d,  $J$  = 6.7 Hz, 27-CH<sub>3</sub>), 0.87 (3H, d,  $J$  = 6.7 Hz, 26-CH<sub>3</sub>), 0.68 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 34.2 (C-1), 33.0 (C-2), 67.9 (C-3), 42.3 (C-4), 76.5 (C-5), 74.6 (C-6), 120.8 (C-7), 141.9 (C-8), 44.1 (C-9), 38.4 (C-10), 22.8 (C-11), 40.3 (C-12), 44.1 (C-13), 55.6 (C-14), 23.8 (C-15), 28.8 (C-16), 56.5 (C-17), 12.9 (C-18), 19.2 (C-19), 41.2 (C-20), 21.8 (C-21), 136.5 (C-22), 132.5 (C-23), 43.4 (C-24), 33.7 (C-25), 20.2 (C-26), 20.5 (C-27), 18.2 (C-28)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 6 为酵母甾醇。

**化合物 7:** 白色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 147 [M-H]<sup>-</sup>。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.53 (2H, m, H-2, 6), 7.38 (3H, m, H-3~5), 7.76 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-7),

6.43 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-8)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 7 为肉桂酸。

**化合物 8:** 无色针状结晶 (二氯甲烷-甲醇 1 : 1); EI-MS  $m/z$ : 412 [M]<sup>+</sup>。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.14 (1H, m, H-7), 5.15 (1H, dd,  $J$  = 15.3, 8.4 Hz, H-22/23), 5.02 (1H, dd,  $J$  = 15.3, 8.4 Hz, H-22/23), 3.59 (1H, m, H-3), 1.25 (3H, s, H-19), 1.02 (3H, d,  $J$  = 6.6 Hz, H-21), 0.83 (3H, t,  $J$  = 6.3 Hz, H-29), 0.80 (6H, m, 26, H-27), 0.55 (3H, s, H-18)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 8 为菠菜甾醇。

**化合物 9:** 白色针晶 (二氯甲烷-甲醇 1 : 1); TLC 检测: 通过 3 种展开系统(石油醚-醋酸乙酯 4 : 1、二氯甲烷-甲醇 30 : 1、环己烷-丙酮 4 : 1), 254 nm 无暗斑, 365 nm 无荧光, 浓硫酸-香兰素显紫红色。该化合物在上述 3 种展开系统下其 R<sub>f</sub> 值与对照品 β-谷甾醇一致。故确定化合物 9 为 β-谷甾醇。

**化合物 10:** 白色粉末; EI-MS  $m/z$ : 478 [M]<sup>+</sup>。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.88 (3H, t,  $J$  = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.25 (58H, m, CH<sub>2</sub>), 2.13 (3H, s, COCH<sub>3</sub>), 2.41 (2H, t,  $J$  = 7.5 Hz, COCH<sub>2</sub>)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 10 为 2-三十三烷酮。

**化合物 11:** 白色无定形粉末; EI-MS  $m/z$ : 572 [M]<sup>+</sup>。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.08 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.76 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3', 5'), 4.24 (2H, t,  $J$  = 7.1 Hz, H-8'), 2.86 (2H, t,  $J$  = 7.1 Hz, H-7'), 2.28 (2H, t,  $J$  = 7.5 Hz, H-2), 1.56 (2H, m, H-3), 1.25 (52H, brs, H-4~29), 0.88 (3H, t,  $J$  = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 130.3 (C-1', 2', 6'), 115.5 (C-3', 5'), 154.4 (C-4'), 34.6 (C-7'), 65.1 (C-8'), 174.1 (C-1), 34.5 (C-2), 25.2 (C-3), 32.2 (C-28), 22.9 (C-29), 14.3 (C-30)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 11 为 2-(4-hydroxyphenyl)-ethyl 1-dodecyloctadecanoate。

**化合物 12:** 浅黄色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 271 [M+H]<sup>+</sup>, 269 [M-H]<sup>-</sup>。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.84 (1H, s, 7-OH), 10.36 (1H, s, 4'-OH), 7.91 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-8), 6.17 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 12 为芹菜素。

**化合物 13:** 黄色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 301 [M+

$\text{H}]^+$ , 299 [ $\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 9.96 (1H, s, 4'-OH), 7.57 (1H, dd,  $J=2.0, 9.0$  Hz, H-6'), 7.56 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2'), 6.93 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-5'), 6.51 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-6), 3.89 (3H, s, 3'- $\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 163.6 (C-2), 103.2 (C-3), 181.8 (C-4), 161.4 (C-5), 98.8 (C-6), 164.1 (C-7), 94.0 (C-8), 157.3 (C-9), 103.7 (C-10), 121.5 (C-1'), 110.2 (C-2'), 148.0 (C-3'), 150.7 (C-4'), 115.8 (C-5'), 120.3 (C-6'), 56.0 (3'- $\text{OCH}_3$ )。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 13 为金圣草黄素。

化合物 14: 淡黄色油状物; ESI-MS  $m/z$ : 411 [ $\text{M}+\text{Na}]^+$ , 387 [ $\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.89 (2H, m, H-2'', 6''), 6.82 (1H, dd,  $J=8.2, 1.8$  Hz, H-5''), 6.58 (2H, s, H-2', 6'), 5.61 (1H, s, 4'/4''-OH), 5.51 (1H, s, 4'/4''-OH), 4.75 (1H, d,  $J=4.1$  Hz, H-2), 4.72 (1H, d,  $J=4.6$  Hz, H-6), 4.26 (2H, m, H-4a, 8a), 3.90 (9H, s, 3', 5', 5''- $\text{OCH}_3$ ), 3.88 (2H, m, H-4b, 8b), 3.10 (2H, m, H-1, 5);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 147.3 (C-3', 5'), 146.9 (C-3''), 145.4 (C-4''), 134.4 (C-4'), 133.1 (C-1''), 132.3 (C-1'), 119.1 (C-6''), 114.5 (C-5''), 108.8 (C-2''), 102.9 (C-2', 6'), 86.4 (C-2), 86.0 (C-6), 72.1 (C-8), 71.8 (C-4), 56.6 (3', 5'- $\text{OCH}_3$ ), 56.2 (3''- $\text{OCH}_3$ ), 54.6 (C-1), 54.3 (C-5)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 14 为杜仲树脂酚。

化合物 15: 白色无定形粉末; ESI-MS  $m/z$ : 417 [ $\text{M}-\text{H}]^-$ , 441 [ $\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.57 (4H, s, H-2', 6', 2'', 6''), 5.51 (2H, s, 4'', OH), 4.73 (2H, d,  $J=4.4$  Hz, H-2, 6), 4.27 (2H, m, H-4a, 8a), 3.89 (12H, s, C-3', 5', 3'', 5''- $\text{OCH}_3$ ), 3.09 (2H, m, H-1, 5);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 147.3 (C-3', 5', 3'', 5''), 134.4 (C-1', 1''), 132.2 (C-4', 4''), 102.8 (C-2', 6', 2'', 6''), 86.3 (C-2, 6), 72.0 (C-4, 8), 56.6 (3', 5', 3'', 5''- $\text{OCH}_3$ ), 54.3 (C-1, 5)。上述波谱数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 15 为丁香脂素。

## 参考文献

- [1] 宇妥·元丹贡布著, 马世林, 罗达尚, 毛继祖等译注. 四部医典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.

- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草·藏药卷 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002.
- [3] 郭夫江, 林 绥, 李援朝. 鹅掌藤中三萜类化合物的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(5): 294-296.
- [4] 崔保松, 李 帅. 青钱柳叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(11): 2132-2136.
- [5] Seca A M L, Silva A M S, Silvestre A J D, et al. Chemical composition of the light petroleum extract of *Hibiscus cannabinus* bark and core [J]. *Phytochem Anal*, 2000, 11(6): 345-350.
- [6] Gavagnin M, Ungur N, Mollo E, et al. Structure and synthesis of a progesterone homologue from the skin of the dorid nudibranch *Aldisa smaragdina* [J]. *Eur J Org Chem*, 2002, 9: 1500-1504.
- [7] Shu Y, Jones S R, Kinney W A, et al. The synthesis of spermine analogs of the shark aminosterol squalamine [J]. *Steroids*, 2002, 67: 291-304.
- [8] Li J J, Yang J, Lu F, et al. Chemical constituents from the stems of *Celastrus orbiculatus* [J]. *Chin J Nat Med*, 2012, 10(4): 279-283.
- [9] 王 飞, 张 凌, 董泽军, 等. 绿盖粉孢牛肝菌中一个新的甾体糖苷 [J]. 云南植物研究, 2006, 28(3): 315-318.
- [10] DellaGreca M, Previtera L, Purcaro R, et al. Phytotoxic aromatic constituents of *Oxalis pes-caprae* [J]. *Chem Biodivers*, 2009, 6(4): 459-465.
- [11] Villasenor I M, Domingo A P. Anticarcinogenicity potential of spinasterol isolated from squash flowers [J]. *Teratog Carcinog Mutagen*, 2000, 20(3): 99-105.
- [12] 丁智慧, 和韵萍, 丁靖培. 小果香草的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1993, 15(2): 201-204.
- [13] Ali R M, Houghton P J. A new phenolic fatty acid ester with lipoxygenase inhibitory activity from *Jacaranda filicifolia* [J]. *Planta Med*, 1999, 65(6): 455-457.
- [14] Imbenzi P S, He Y Z, Yan Z X, et al. Chemical constituents in extracts from leaves of *Lantana trifolia* and their *in vitro* anti-oxidative activity [J]. *Chin Herb Med*, 2014, 6(3): 242-246.
- [15] Park Y, Moon B H, Yang H J, et al. Complete assignments of NMR data of 13 hydroxymethoxy flavones [J]. *Magn Reson Chem*, 2007, 45(12): 1072-1075.
- [16] Nakasone Y, Takara K, Wada K J, et al. Antioxidative compounds isolated from Kokuto, non-centrifugal cane sugar [J]. *Biosci Biotech Biochem*, 1996, 60(10): 1714-1716.