

## 糙叶败酱正丁醇部位化学成分研究

马趣环<sup>1,2</sup>, 石晓峰<sup>1,2\*</sup>, 范彬<sup>1</sup>, 沈薇<sup>1</sup>, 刘东彦<sup>1</sup>, 王新娣<sup>1</sup>

1. 甘肃省医学科学院药物研究所, 甘肃 兰州 730050

2. 甘肃中医学院, 甘肃省中药药理与毒理学重点实验室, 甘肃 兰州 730030

**摘要:** 目的 研究糙叶败酱 *Patrinia scabra* 根及根茎的化学成分。方法 利用大孔吸附树脂、硅胶及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱对其化学成分进行分离、纯化, 根据理化性质及波谱数据进行结构鉴定。结果 从糙叶败酱水提取物的正丁醇萃取部位分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 5-*O*-阿魏酰奎宁酸 (1)、7 $\alpha$ -莫诺昔 (2)、7 $\beta$ -莫诺昔 (3)、白花败酱醇 (4)、原儿茶酸 (5)、 $\beta$ -胡萝卜苷 (6)、isopatriscabroside I (7)、patriscabroside I (8)、patrinioside (9)、松脂醇-4,4'-二-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (10)、落叶松脂醇-4'-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (11)、villosolside (12)。结论 糙叶败酱正丁醇部位以环烯醚萜类化合物居多, 其中, 化合物 2~6 为首次从该植物中分离得到, 化合物 1 为首次从败酱科败酱属植物中分离得到。

**关键词:** 糙叶败酱; 5-*O*-阿魏酰奎宁酸; 7 $\alpha$ -莫诺昔; 白花败酱醇; 原儿茶酸; 落叶松脂醇-4'-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2015)11-1593-04

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.11.005

## Chemical constituents of *n*-butanol fraction from *Patrinia scabra*

MA Qu-huan<sup>1,2</sup>, SHI Xiao-feng<sup>1,2</sup>, FAN Bin<sup>1</sup>, SHEN Wei<sup>1</sup>, LIU Dong-yan<sup>1</sup>, WANG Xin-di<sup>1</sup>

1. Institute of Materia Medica, Gansu Academy of Medical Science, Lanzhou 730050, China

2. Key Laboratory of Chinese Materia Medica Pharmacology and Toxicology of Gansu Province, Gansu College of Traditional Chinese Medicine, Lanzhou 730030, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents of ethyl acetate fraction from *Patrinia scabra*. **Methods** Chemical constituents were isolated and purified by macroporous resin, silica gel, and Sephadex LH-20 column chromatography. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic analysis and chemical evidence. **Results** Twelve compounds were isolated and purified. Their structures were identified as 5-*O*-feruloylquinic acid (1), 7 $\alpha$ -morroneiside (2), 7 $\beta$ -morroneiside (3), villosol (4), protocatechuic acid (5),  $\beta$ -daucosterol (6), isopatriscabroside I (7), patriscabroside I (8), patrinioside (9), pinosresinol-4,4'-di-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (10), lariciresinol-4'-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (11), and villosolside (12). **Conclusion** Compounds 2—6 are isolated from this plant for the first time and the compound 1 is isolated from the plants of *Patrinia* Juss. (Valerianaceae) for the first time.

**Key words:** *Patrinia scabra* Bunge; 5-*O*-feruloylquinic acid; 7 $\alpha$ -morroneiside; villosol; protocatechuic acid; lariciresinol-4'-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside

糙叶败酱 *Patrinia scabra* Bunge 为败酱科 (Valerianaceae) 败酱属 *Patrinia* Juss. 植物, 分布于河北、山西及甘肃等地, 具有清热解毒、消痈排脓、祛瘀止痛等功效, 民间用于治伤寒、温症、跌打损伤、妇女崩中、赤白带下等症。因其治疗崩中带下疗效显著, 有“起死回生之功效”, 故与其同属植物异叶败酱俗称“墓头回”<sup>[1]</sup>。近年来, 国内对糙叶

败酱的药理作用进行了广泛的研究, 发现糙叶败酱具有抑菌、抗肿瘤、止血、免疫调节及镇静等多方面的药理作用<sup>[2]</sup>。为更好地开发和利用我国糙叶败酱植物资源, 本课题组比较了糙叶败酱提取物糙叶败酱粗多糖、糙叶败酱总木脂素、糙叶败酱总皂苷的体外抗肿瘤活性, 结果表明糙叶败酱不同成分有不同的抗肿瘤作用, 且作用显著<sup>[3]</sup>。而将糙叶败酱

收稿日期: 2014-12-19

基金项目: 甘肃省中药药理与毒理学重点实验室开放课题 (ZDSYS-KJ-2013-001); 甘肃省医学科学院中青年科技人才创新工程项目 (ykz-2013-3)

作者简介: 马趣环 (1980—), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为天然药物化学。Tel: 13919334607 E-mail: maquhuan@163.com

\*通信作者 石晓峰 (1964—), 男, 主任药师, 教授, 硕士生导师, 研究方向为天然药物化学及中药剂型。

Tel: (0931)2302664 E-mail: shixiaofeng2005@sina.com

中皂苷量为 48.4% 的大孔吸附树脂提取物作用于荷瘤小鼠, 生命延长率增加, 红细胞自然免疫活性得到改善, 有一定的红细胞免疫调节作用<sup>[4]</sup>。鉴于糙叶败酱良好的抗肿瘤及免疫调节作用, 本实验对其皂苷成分丰富的正丁醇部位进行化学成分研究, 从中分离鉴定出 12 个化合物, 分别鉴定为 5-*O*-阿魏酰奎宁酸 (5-*O*-feruloylquinic acid, **1**)、7 $\alpha$ -莫诺昔 (7 $\alpha$ -morroneiside, **2**)、7 $\beta$ -莫诺昔 (**3**)、白花败酱醇 (villosol, **4**)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, **5**)、 $\beta$ -胡萝卜苷 ( $\beta$ -daucosterol, **6**)、isopatriscabroside I (**7**)、patriscabroside I (**8**)、patrinioside (**9**)、松脂醇-4,4'-二-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (pinoresinol-4,4'-di-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside, **10**)、落叶松脂醇-4'-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (lariciresinol-4'-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside, **11**)、villosolside (**12**)。糙叶败酱正丁醇部位以环烯醚萜类化合物居多, 化合物 **2**~**6** 为首次从该植物中分离得到, 化合物 **1** 为首次从败酱科败酱属植物中分离得到。

### 1 仪器和材料

Varian Inova-600 MHz 核磁共振仪 (TMS 内标, 美国瓦里安公司); Bruker Daltonics Apex II 质谱仪 (美国 Varian 公司); ZF-20D 暗箱式紫外分析仪 (巩义市予华仪器有限责任公司); BSZ-40 自动部分收集仪 (上海沪西分析仪器厂); D-101 净品型大孔吸附树脂 (天津市海光化工有限公司); 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 薄层色谱用硅胶 GF<sub>254</sub>、柱色谱用硅胶 (100~200、200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品。所用试剂均为分析纯。

药材于 2006 年 7 月采自甘肃省兰州市兴隆山区, 植物标本由甘肃省医学科学研究所石长栓研究员鉴定为糙叶败酱 *Patrinia scabra* Bunge 的根及根茎, 标本存放于甘肃省医学科学研究所标本室。

### 2 提取与分离

糙叶败酱根及根茎晾干, 粉碎 (10 目), 取 60 g 加 8 倍量水煎煮 3 次, 每次 2 h。合并提取液, 减压浓缩至小体积, 加入 95% 乙醇, 使其溶液总含醇量达到 70%, 静置, 滤过, 滤液减压浓缩成浸膏。然后将浸膏溶于 4 L 温水中 (低于 60 °C)。依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取。将正丁醇萃取物 (88 g) 分散于水中, 过 D-101 大孔吸附树脂柱, 依次用水、10%~60% 乙醇、70% 丙酮洗脱。其中 D-101 柱的水 (11.39 g)、10% 乙醇 (9.12 g)、20% 乙醇 (2.69 g)、30% 乙醇 (4.1 g) 洗脱部分分

别通过硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇系统反复分离纯化, 从水洗脱部分中分离得到化合物 **2** (8.2 mg)、**3** (8.2 mg)、**9** (11 mg), 从 10% 乙醇洗脱部分中分离得到化合物 **5** (11 mg)、**12** (22 mg), 从 20% 乙醇洗脱部分中分离得到化合物 **4** (24 mg)、**7** (14 mg)、**8** (11.2 mg), 从 30% 乙醇洗脱部分中分离得到化合物 **1** (10.8 mg)、**6** (11 mg)、**10** (13 mg)、**11** (15.8 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, 甲醇溶解, EI-MS *m/z*: 368 [M]<sup>+</sup> (11.96), 350 [M - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (4.10), 181 [M - C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (25), 180 [M - C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub> - H]<sup>+</sup> (90), 163 [M - C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (100), 162 [M - C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O - H]<sup>+</sup> (57.89)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.51 (1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-8'), 7.03 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 6.93 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.19 (1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-7'), 5.25 (1H, m, H-5), 4.11 (1H, m, H-3), 3.71 (1H, dd, *J* = 7.8, 3.0 Hz, H-4), 3.69 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 2.12 (4H, m, H-2, 6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 175.4 (-COOH), 168.3 (C-9'), 149.7 (C-3'), 147.2 (C-8'), 146.9 (C-4'), 127.6 (C-1'), 123.0 (C-6'), 116.5 (C-5'), 115.1 (C-2'), 115.0 (C-7'), 75.8 (C-1), 72.5 (C-5), 72.1 (C-3), 70.3 (C-4), 52.9 (3'-OCH<sub>3</sub>), 38.0 (C-2, 6)。以上数据与文献报道一致<sup>[5-6]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为 5-*O*-阿魏酰奎宁酸。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, ESI-MS *m/z*: 429.137 1 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.83 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H<sub>7 $\alpha$ -1</sub>), 7.51 (2H, d, *J* = 3.0 Hz, H<sub>7 $\alpha$ -3</sub>), 2.82 (1H, dt, *J* = 7.8, 4.8 Hz, H<sub>7 $\alpha$ -5</sub>), 1.18 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H<sub>7 $\alpha$ -6a</sub>), 2.03 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H<sub>7 $\alpha$ -6b</sub>), 4.80 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H<sub>7 $\alpha$ -7</sub>), 3.96 (1H, d, *J* = 6.6 Hz, H<sub>7 $\alpha$ -8</sub>), 1.76 (2H, m, H<sub>7 $\alpha$ -9</sub>), 1.39 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H<sub>7 $\alpha$ -10</sub>), 4.78 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H<sub>7 $\alpha$ -1'</sub>), 3.20~3.40 (8H, m, H<sub>7 $\alpha$ -2'~5'</sub>), 3.66 (2H, dd, *J* = 12.0, 6.0 Hz, H<sub>7 $\alpha$ -6'a</sub>), 3.88 (2H, d, *J* = 12.0 Hz, H<sub>7 $\alpha$ -6'b</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 97.1 (C<sub>7 $\alpha$ -1</sub>), 154.5 (C<sub>7 $\alpha$ -3</sub>), 110.9 (C<sub>7 $\alpha$ -4</sub>), 32.0 (C<sub>7 $\alpha$ -5</sub>), 37.3 (C<sub>7 $\alpha$ -6</sub>), 95.9 (C<sub>7 $\alpha$ -7</sub>), 75.1 (C<sub>7 $\alpha$ -8</sub>), 39.9 (C<sub>7 $\alpha$ -9</sub>), 19.9 (C<sub>7 $\alpha$ -10</sub>), 168.7 (C<sub>7 $\alpha$ -11</sub>), 100.1 (C<sub>7 $\alpha$ -1'</sub>), 74.2 (C<sub>7 $\alpha$ -2'</sub>), 78.0 (C<sub>7 $\alpha$ -3'</sub>), 71.6 (C<sub>7 $\alpha$ -4'</sub>), 78.5 (C<sub>7 $\alpha$ -5'</sub>), 62.8 (C<sub>7 $\alpha$ -6'</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7-9]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 7 $\alpha$ -莫诺昔。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, ESI-MS *m/z*:

429.137 1 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.87 (1H, d,  $J$  = 9.0 Hz, H<sub>7 $\beta$ -1</sub>), 7.51 (2H, d,  $J$  = 3.0 Hz, H<sub>7 $\beta$ -3</sub>), 3.23 (1H, dt,  $J$  = 7.8, 4.8 Hz, H<sub>7 $\beta$ -5</sub>), 1.77 (1H, dd,  $J$  = 11.4, 4.2 Hz, H<sub>7 $\beta$ -6a</sub>), 2.03 (1H, d,  $J$  = 10.8 Hz, H<sub>7 $\beta$ -6b</sub>), 5.24 (1H, d,  $J$  = 3.0 Hz, H<sub>7 $\beta$ -7</sub>), 4.88 (1H, d,  $J$  = 7.2 Hz, H<sub>7 $\beta$ -8</sub>), 1.76 (2H, m, H<sub>7 $\beta$ -9</sub>), 1.32 (3H, d,  $J$  = 6.6 Hz, H<sub>7 $\beta$ -10</sub>), 4.78 (2H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H<sub>7 $\beta$ -1'</sub>), 3.20~3.40 (8H, m, H<sub>7 $\beta$ -2', 3', 4', 5'</sub>), 3.66 (2H, dd,  $J$  = 12.0, 6.0 Hz, H<sub>7 $\beta$ -6'a</sub>), 3.88 (2H, d,  $J$  = 12.0 Hz, H<sub>7 $\beta$ -6'b</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 95.6 (C<sub>7 $\beta$ -1</sub>), 154.5 (C<sub>7 $\beta$ -3</sub>), 110.9 (C<sub>7 $\beta$ -4</sub>), 27.5 (C<sub>7 $\beta$ -5</sub>), 34.6 (C<sub>7 $\beta$ -6</sub>), 92.4 (C<sub>7 $\beta$ -7</sub>), 65.9 (C<sub>7 $\beta$ -8</sub>), 40.6 (C<sub>7 $\beta$ -9</sub>), 19.8 (C<sub>7 $\beta$ -10</sub>), 168.7 (C<sub>7 $\beta$ -11</sub>), 100.1 (C<sub>7 $\beta$ -1'</sub>), 74.2 (C<sub>7 $\beta$ -2'</sub>), 78.0 (C<sub>7 $\beta$ -3'</sub>), 71.7 (C<sub>7 $\beta$ -4'</sub>), 78.5 (C<sub>7 $\beta$ -5'</sub>), 62.9 (C<sub>7 $\beta$ -6'</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7-9]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 7 $\beta$ -莫诺昔。

化合物 **4**: 白色粉末, 氯仿溶解, 碘蒸气显色, mp 139~141 °C。ESI-MS  $m/z$ : 200 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.53 (1H, d,  $J$  = 12.4 Hz, H-1a), 4.30 (1H, dd,  $J$  = 12.4, 5.6 Hz, H-1b), 2.82~2.88 (1H, m, H-4, 5), 1.49~1.67 (2H, m, H-6), 3.76 (1H, t,  $J$  = 4.4 Hz, H-7), 2.28 (1H, q,  $J$  = 6.4 Hz, H-9), 1.23 (3H, s, H-10), 1.03 (3H, d,  $J$  = 6.4 Hz, H-11); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 64.5 (C-1), 175.3 (C-3), 44.9 (C-4), 35.9 (C-5), 33.4 (C-6), 77.7 (C-7), 80.4 (C-8), 37.6 (C-9), 21.5 (C-10), 12.2 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为白花败酱醇。

化合物 **5**: 白色针晶, 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 提示化合物含有酚羟基。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.88 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5), 7.43 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 1.6 Hz, H-6), 7.45 (1H, d,  $J$  = 1.6 Hz, H-2); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 115.5 (C-5), 117.3 (C-2), 122.9 (C-1), 123.5 (C-6), 145.5 (C-3), 150.7 (C-4), 168.1 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为原儿茶酸。

化合物 **6**: 白色粉末, mp 287~289 °C。Molish 和 Libermann-Burchard 反应均呈阳性, 提示该化合物为甾体皂苷类化合物。与  $\beta$ -胡萝卜苷对照品对照, 在多种溶剂体系中展开 R<sub>f</sub> 值均一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **6** 为  $\beta$ -胡萝卜苷。

化合物 **7**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 385 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 4.43 (1H, d,  $J$  = 12.6 Hz, H-1a), 4.31 (1H, dd,  $J$  = 10.8, 6.0 Hz, H-1b),

3.29 (1H, m, H-4), 3.19 (1H, m, H-5), 1.96 (1H, dt,  $J$  = 12.6, 6.6 Hz, H-6a), 2.13 (1H, m, H-6b), 3.85 (1H, m, H-7), 2.41 (1H, dd,  $J$  = 13.5, 6.6 Hz, H-9), 1.36 (3H, s, H-10), 1.13 (3H, t,  $J$  = 6.6 Hz, H-11), 4.32 (1H, d,  $J$  = 6.0 Hz, H-1'), 3.17 (1H, t,  $J$  = 7.8 Hz, H-2'), 3.26~3.36 (3H, m, H-3'~5'), 3.85 (1H, m, H-6'a), 3.67 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 5.4 Hz, H-6'b); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 67.4 (C-1), 179.3 (C-3), 39.9 (C-4), 40.5 (C-5), 37.4 (C-6), 88.7 (C-7), 81.6 (C-8), 46.2 (C-9), 22.7 (C-10), 14.1 (C-11), 105.0 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.7 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7-8]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 isopatriscabroside I。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, ESI-MS  $m/z$ : 385 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 4.40 (1H, m, H-1a), 4.42 (1H, m, H-1b), 2.57 (1H, dq,  $J$  = 12.0, 6.0 Hz, H-4), 2.02 (1H, m, H-5), 1.89 (1H, m, H-6a), 2.02 (1H, d,  $J$  = 4.8 Hz, H-6b), 4.19 (1H, t,  $J$  = 4.8 Hz, H-7), 2.47 (1H, td,  $J$  = 10.2, 7.2 Hz, H-9), 1.36 (3H, s, H-10), 1.11 (3H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-11), 4.47 (1H, d,  $J$  = 4.8 Hz, H-1'), 3.13 (1H, t,  $J$  = 8.4 Hz, H-2'), 3.23~3.34 (3H, m, H-3'~5'), 3.83 (1H, d,  $J$  = 12.6 Hz, H-6'a), 3.63 (1H, dd,  $J$  = 12.6, 6.0 Hz, H-6'b); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 67.6 (C-1), 179.3 (C-3), 39.8 (C-4), 40.0 (C-5), 37.3 (C-6), 88.4 (C-7), 78.4 (C-8), 47.2 (C-9), 18.2 (C-10), 14.2 (C-11), 99.0 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.7 (C-4'), 77.8 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7-8]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 patriscabroside I。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, ESI-MS  $m/z$ : 471.220 9 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 3.40 (1H, m, H-1a), 3.96 (1H, m, H-1b), 4.88 (1H, s, H-3a), 5.24 (1H, s, H-3b), 2.83 (1H, s, H-5), 1.77 (1H, m, H-6a), 2.04 (1H, m, H-6b), 4.45 (1H, m, H-7), 2.52 (1H, m, H-9), 1.51 (3H, s, H-10), 3.96 (1H, m, H-11a), 4.12 (1H, m, H-11b), 2.16 (2H, m, H-2'a), 2.05 (1H, m, H-3'), 0.97 (6H, m, H-4', 5'), 4.11 (1H, m, H-1''), 3.14 (1H, m, H-2''), 3.20~3.38 (3H, m, H-3''~5''), 3.65 (1H, m, H-6''a), 3.86 (1H, m, H-6''b); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 69.7 (C-1), 111.8 (C-3), 154.5 (C-4), 40.2 (C-5), 37.3 (C-6), 77.9 (C-7), 95.6 (C-8), 51.7 (C-9), 19.2 (C-10), 65.9 (C-11), 168.7 (C-1'), 43.8 (C-2'), 25.9 (C-3'), 22.7 (C-4', 5'), 100.1 (C-1''),

75.2 (C-2''), 78.0 (C-3''), 71.5 (C-4''), 77.8 (C-5''), 62.8 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 patrinioside。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 705  $[M+Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.07 (2H, s, H-2, 2'), 6.84 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5, 5'), 7.03 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6, 6'), 4.84 (2H, m, H-7, 7'), 3.23 (2H, m, H-8, 8'), 4.13 (2H, m, H-9), 3.77 (2H, m, H-9'), 3.78 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.87 (2H, d,  $J = 4.8$  Hz, H-1'', 1'''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 135.5 (C-1, 1'), 110.6 (C-2, 2'), 149.2 (C-3, 3'), 146.1 (C-4, 4'), 115.4 (C-5, 5'), 118.4 (C-6, 6'), 85.1 (C-7, 7'), 53.9 (C-8, 8'), 71.3 (C-9, 9'), 55.8 (OCH<sub>3</sub>), 100.4 (C-1'', 1'''), 73.3 (C-2'', 2'''), 77.2 (C-3'', 3'''), 69.8 (C-4'', 4'''), 76.9 (C-5'', 5'''), 60.8 (C-6'', 6'''), 55.8, 53.9 (2  $\times$  OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为松脂醇-4,4'-二-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 545.200 0  $[M+Na]^+$ , 561.194 8  $[M+K]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.80 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-2), 6.68 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.49 (1H, d,  $J = 10.2$  Hz, H-6), 2.48 (1H, dd,  $J = 13.6, 11.6$  Hz, H-7a), 2.78 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-7b), 2.68 (1H, m, H-8), 3.78 (1H, m, H-9a), 3.57 (1H, m, H-9b), 7.00 (1H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-2'), 7.12 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.88 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6'), 4.84 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-7'), 2.48 (1H, m, H-8'), 3.64~3.75 (1H, m, H-9'), 3.78 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.74 (3H, s, 5'-OCH<sub>3</sub>), 4.85 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 132.6 (C-1), 112.3 (C-2), 147.3 (C-3), 144.7 (C-4), 116.5 (C-5), 121.4 (C-6), 32.2 (C-7), 45.3 (C-8), 73.2 (C-9), 136.5 (C-1'), 110.5 (C-2'), 148.8 (C-3'), 145.6 (C-4'), 118.4 (C-5'), 119.1 (C-6'), 83.1 (C-7'), 54.0 (C-8'), 60.7 (C-9'), 55.6, 55.7 (2  $\times$  OCH<sub>3</sub>), 100.1 (C-1''), 73.2 (C-2''), 77.0 (C-3''), 69.5 (C-4''), 76.5 (C-5''), 60.7 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为落叶松脂醇-4'-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 **12**: 白色针状结晶 (丙酮), ESI-MS  $m/z$ : 200  $[M]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.53 (1H, d,  $J = 12.4$  Hz, H-1a), 4.30 (1H, dd,  $J = 12.4, 5.6$

Hz, H-1b), 2.82~2.88 (1H, m, H-4, 5), 1.49~1.67 (2H, m, H-6), 3.76 (1H, t,  $J = 4.4$  Hz, H-7), 2.28 (1H, q,  $J = 6.4$  Hz, H-9), 1.23 (3H, s, H-10), 1.03 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-11); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 65.1 (C-1), 176.2 (C-3), 45.9 (C-4), 35.2 (C-5), 31.1 (C-6), 73.8 (C-7), 85.7 (C-8), 37.8 (C-9), 18.1 (C-10), 13.1 (C-11), 97.4 (C-1'), 74.5 (C-2'), 76.8 (C-3'), 70.3 (C-4'), 76.7 (C-5'), 61.3 (C-6')。以上数据与文献对照基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为 villosolside。

#### 参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 马趣环, 石晓峰, 范彬, 等. 糙叶败酱化学成分及药理活性研究进展 [J]. 中国药师, 2010, 13(6): 879-881.
- [3] 陈茹, 赵健雄, 王学习. 糙叶败酱提取物的体外抗肿瘤活性比较 [J]. 四川中医, 2011, 29(1): 50-52.
- [4] 王学习, 赵健雄, 程卫东, 等. 糙叶败酱大孔吸附树脂提取物对荷瘤小鼠红细胞膜 CD35 和 CD44s 的影响 [J]. 中药材, 2007, 30(11): 1414-1417.
- [5] Morishita H, Iwahashi H, Osaka N, *et al.* Chromatographic separation and identification of naturally occurring chlorogenic acids by <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectroscopy and mass spectrometry [J]. *J Chromatogr*, 1984, 315(12): 253-260.
- [6] Iwai K, Kishimoto N, Kakino Y, *et al.* *In vitro* antioxidative effects and tyrosinase inhibitory activities of seven hydroxycinnamoyl derivatives in green coffee beans [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(15): 4893-4898.
- [7] 邸磊. 糙叶败酱化学成分及其抗肿瘤活性研究 [D]. 合肥: 安徽大学, 2012.
- [8] Kouno I, Yasuda I, Mizoshiri H, *et al.* Two new iridolactones and their glycosides from the roots of *Patrinia scabra* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(2): 467-472.
- [9] 宋丹丹, 杨炳友, 杨柳. 接骨木根皮的化学成分研究 [J]. 中医药信息, 2014, 31(3): 4-6.
- [10] 李娜. 白花败酱草化学成分, 抗炎作用以及总皂苷提取纯化工工艺研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2006.
- [11] 刘东彦, 石晓峰, 李冲, 等. 雪松松针醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(10): 1921-1924.
- [12] 李廷钊, 张卫东, 顾正兵, 等. 糙叶败酱中木脂素成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(3): 338-340.
- [13] 徐成俊, 曾宪仪, 于德泉. 白花败酱的化学成分研究 [J]. 药学学报, 1985, 20(9): 652.