

• 化学成分 •

牡荆叶中 1 个新黄酮苷类化合物

李曼曼^{1,2}, 李月婷^{1,2}, 黄正^{1,2}, 张静^{1,2}, 霍会霞^{1,2}, 庞道然^{1,2}, 郑姣¹, 张倩¹, 赵云芳¹, 李军^{1*}, 屠鹏飞^{1*}

1. 北京中医药大学 中药现代研究中心, 北京 100029

2. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102

摘要: 目的 研究牡荆 *Vitex negundo* var. *cannabifolia* 叶中黄酮苷类化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 和 ODS 等柱色谱技术, 对牡荆叶的化学成分进行分离、纯化, 通过其理化性质及 MS、NMR 等谱学数据鉴定化合物的结构。结果 从牡荆叶 95%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位分离得到 7 个黄酮苷类化合物, 分别鉴定为木犀草素-4'-O-(6"-O-对羟基苯甲酰基)- β -D-葡萄糖苷 (1)、木犀草素-7-O-(6"-O-对羟基苯甲酰基)- β -D-葡萄糖苷 (2)、木犀草素-6-C-(6"-O-反式-咖啡酰基)- β -D-葡萄糖苷 (3)、木犀草素-6-C-(2"-O-反式-咖啡酰基)- β -D-葡萄糖苷 (4)、perfoliatumin A (5)、异牡荆素 (6)、木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷 (7)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为牡荆宁 G; 化合物 2~4、7 为首次从该植物中分离得到, 化合物 5 为首次从牡荆属植物中分离得到。

关键词: 马鞭草科; 牡荆; 黄酮苷; 牡荆宁 G; 异牡荆素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)12-1723-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.12.002

A new flavonoid glycoside from leaves of *Vitex negundo* var. *cannabifolia*

LI Man-man^{1,2}, LI Yue-ting^{1,2}, HUANG Zheng^{1,2}, ZHANG Jing^{1,2}, HUO Hui-xia^{1,2}, PANG Dao-ran^{1,2}, ZHENG Jiao¹, ZHANG Qian¹, ZHAO Yun-fang¹, LI Jun¹, TU Peng-fei¹

1. Modern Research Center for Traditional Chinese Medicine, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China

2. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China

Abstract: Objective To investigate the flavonoid glycosides from the leaves of *Vitex negundo* var. *cannabifolia*. **Methods** Column chromatography including silica gel, Sephadex LH-20, and ODS was used to separate and purify the chemical constituents, and their structures were elucidated by physicochemical properties, MS, and NMR spectroscopic data. **Results** Seven flavonoid glycosides were obtained from the ethyl acetate layer of 95% EtOH extract of the leaves of *V. negundo* var. *cannabifolia*, and identified as luteolin-4'-O-(6"-O-*p*-hydroxybenzoyl)- β -D-glucoside (1), luteolin-7-O-(6"-O-*p*-hydroxybenzoyl)- β -D-glucoside (2), luteolin-6-C-(6"-O-*trans*-caffeoyl)- β -D-glucoside (3), luteolin-6-C-(2"-O-*trans*-caffeoyl)- β -D-glucoside (4), perfoliatumin A (5), isovitexin (6), and luteolin-7-O- β -D-glucoside (7). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named cannabifolin G; Compounds 2—4 and 7 are obtained from this plant for the first time; Compound 5 is firstly isolated from the plants in *Vitex* L.

Key words: Verbenaceae; *Vitex negundo* L. var. *cannabifolia* (Sieb. et Zucc.) Hand. -Mazz.; flavonoid glycoside; cannabifolin G; isovitexin

牡荆叶为马鞭草科 (Verbenaceae) 牡荆属 *Vitex* L. 植物牡荆 *Vitex negundo* L. var. *cannabifolia* (Sieb. et Zucc.) Hand. -Mazz. 的叶, 在全国各地均有分布。牡荆的新鲜叶具有祛痰、止咳、平喘的功效, 主要

用于咳嗽痰多, 鲜叶提取的挥发油可用于治疗慢性支气管炎^[1]。牡荆的干燥叶具有解表化湿、祛痰平喘、解毒等功效, 主要用于伤风感冒、咳嗽哮喘、胃痛、腹痛、暑湿泻痢、脚气肿胀、风疹瘙痒、脚

收稿日期: 2015-03-18

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目 (NCET-13-0693); 国家“重大新药创制”科技重大专项资助项目 (2013ZX09402201001)

作者简介: 李曼曼 (1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药活性成分和质量评价研究。Tel: (010)64286490 E-mail: limanman00@163.com

*通信作者 李军 Tel: (010)64286350 E-mail: drlj666@163.com

屠鹏飞 Tel: (010)82802750 E-mail: pengfeitu@163.com

癣、乳痈肿痛、蛇虫咬伤等^[2]。文献报道, 牡荆主要含有二萜^[3-4]、黄酮^[3-6]、环烯醚萜苷^[3,5]、木脂素^[5]、酚苷^[4-5]及挥发性成分。目前, 对牡荆叶的化学和药理活性研究多集中于其挥发油部分, 而对其非挥发性成分研究报道较少。本课题组前期对牡荆干燥叶 95%乙醇提取物的醋酸乙酯部位进行了系统的化学研究^[7]。本实验从牡荆叶醋酸乙酯部位中分离得到 7 个黄酮苷类化合物, 分别鉴定为木犀草素-4'-O-(6''-O-对羟基苯甲酰基)- β -D-葡萄糖苷 [luteolin-4'-O-(6''-O-*p*-hydroxybenzoyl)- β -D-glucoside, **1**]、木犀草素-7-O-(6''-O-对羟基苯甲酰基)- β -D-葡萄糖苷 [luteolin-7-O-(6''-O-*p*-hydroxybenzoyl)- β -D-glucoside, **2**]、木犀草素-6-C-(6''-O-反式-咖啡酰基)- β -D-葡萄糖苷 [luteolin-6-C-(6''-O-*trans*-caffeoyl)- β -D-glucoside, **3**]、木犀草素-6-C-(2''-O-反式-咖啡酰基)- β -D-葡萄糖苷 [luteolin-6-C-(2''-O-*trans*-caffeoyl)- β -D-glucoside, **4**]、perfoliatumin A (**5**)、异牡荆素 (isovitexin, **6**) 和木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷 (luteolin-7-O- β -D-glucoside, **7**)。化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **5** 为首次从牡荆属植物中分离得到, 化合物 **2~4**、**7** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

高效液相-离子阱-飞行时间质谱仪 (日本岛津公司); Varian 500 核磁共振仪 (美国 Varian 公司); Sephadex LH-20 填料 (Amersham Biosciences, 瑞典); ODS 柱色谱填料 (40~63 μ m, 德国 Merck); 硅胶 GF₂₅₄ 薄层预制板 (烟台化学工业研究所); 柱色谱用硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工厂生产, 其他试剂均为分析纯。

牡荆叶于 2012 年 9 月采自河南省信阳市, 由北京大学药学院屠鹏飞教授鉴定为牡荆 *Vitex negundo* L. var. *cannabifolia* (Sieb. et Zucc.) Hand. -Mazz. 的叶。植物标本 (编号 JLI-VNC-201209) 存放于北京中医药大学中药现代研究中心。

2 提取与分离

牡荆叶 (10.0 kg) 用 95%乙醇回流提取 (3 \times 100 L, 每次 3 h), 提取液减压回收溶剂, 得到总浸膏 (3.6 kg), 加适量水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到石油醚部位 (310 g)、醋酸乙酯部位 (350 g)、正丁醇部位 (1 300 g)。

醋酸乙酯部位 (290 g) 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (20:1 \rightarrow 0:1) 梯度洗脱得到 12 个流分 (Fr. 1~12)。Fr. 8 经硅胶柱色谱 (200~300 目)

分离, 得 9 个流分 (Fr. 8A~8I)。Fr. 8E 经 Sephadex LH-20、硅胶柱色谱纯化, 得到化合物 **1** (4 mg) 和 **2** (2 mg)。Fr. 10 经硅胶柱色谱 (200~300 目) 分离, 氯仿-甲醇 (20:1 \rightarrow 0:1) 梯度洗脱, 得 9 个流分 (Fr. 10A~10I)。Fr. 10F 经反复硅胶、ODS 和 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 得化合物 **3** (200 mg)、**4** (50 mg) 和 **5** (20 mg)。Fr. 10G 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 得化合物 **6** (55 mg) 和 **7** (15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 比旋光度 $[\alpha]_D^{21}$ -83° (c 0.1, MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 326, 261, 211。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 567.112 6 [M-H]⁻, 计算值 567.114 4, 结合 ¹³C-NMR 谱数据确定该化合物的分子式为 C₂₈H₂₄O₁₃。IR 谱显示该化合物含羟基 (3 440 cm⁻¹)、羰基 (1 658 cm⁻¹) 及苯基 (1 619 cm⁻¹ 和 1 508 cm⁻¹) 等官能团。在化合物 **1** 的 1D NMR 中, 出现 1 组对羟基苯甲酰基信号 δ_{H} 7.83 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2'', 6'''), 6.88 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3''', 5'''); δ_{C} 165.8 (C=O), 162.5 (C-4'''), 131.9 (C-2''', 6'''), 115.8 (C-3''', 5'''), 1 组葡萄糖残基信号 δ_{H} 4.98 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1''), δ_{C} 101.4 (C-1''), 73.7 (C-2''), 76.2 (C-3''), 70.7 (C-4''), 74.5 (C-5''), 64.1 (C-6'') 和 1 组木犀草素的信号 δ_{H} 6.73 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 7.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.25 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 7.18 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5')。提示化合物 **1** 是 1 个木犀草素葡萄糖苷类化合物^[8]。将化合物 **1** 和木犀草素-7-O-(6''-O-对羟基苯甲酰基)- β -D-葡萄糖苷 (**2**) 的 NMR 数据^[8]进行比较, 发现二者数据接近。在化合物 **1** 的 HMBC 谱中, 葡萄糖的 H-1'' (δ_{H} 4.98) 与木犀草素的 C-4' (δ_{C} 148.7) 存在氢-碳远程相关; 在 NOE 实验中, 照射葡萄糖的 H-1'' (δ_{H} 4.98) 时, 木犀草素的 H-5' (δ_{H} 7.18) 信号发生明显增益。上述数据证明化合物 **1** 中葡萄糖的 1 位连接在木犀草素的 C-4' 位而不是 C-7 位。在 1D NMR 谱中, 葡萄糖的 H-6'' (δ_{H} 4.54, 4.25) 和 C-6'' (δ_{C} 64.1) 明显向低场位移, 推测葡萄糖的 6-OH 被酰化, 由此推断对羟基苯甲酰基连接在葡萄糖的 6 位; 根据 HMBC 谱中葡萄糖 H-6''b (δ_{H} 4.25) 与对羟基苯甲酰基的羰基 C-7''' (δ_{C} 165.8) 的氢-碳远程相关信号进一步证实了上述推断。综上所述, 化合物 **1** 的结构鉴定为木犀草素-4'-O-(6''-O-对羟基苯甲酰基)- β -D-葡萄糖苷, 命名为牡荆宁 G。结构见图 1, 其核磁数据归属见表 1。

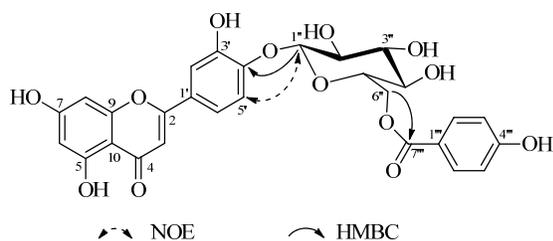


图 1 化合物 1 的结构式和关键的 NOE、HMBC 相关
Fig. 1 Structure and key NOE and HMBC correlations of compound 1

表 1 化合物 1 和 2 的 NMR 数据

Table 1 NMR spectroscopic data of compounds 1 and 2

| 碳位 | δ_H | | δ_C | | 碳位 | δ_H | | δ_C | |
|----|------------------------------|---|------------|-----------|------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|--|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | | 1 | 1 | 2 | |
| 2 | | | 163.6, C | 164.6, C | 1'' | 4.98 (d, $J = 7.0$ Hz) | 101.4, CH | 99.2, CH | |
| 3 | 6.73 (s) | | 104.3, CH | 103.1, CH | 2'' | 3.39 (m) | 73.7, CH | 72.9, CH | |
| 4 | | | 182.1, C | 181.9, C | 3'' | 3.38 (m) | 76.2, CH | 76.2, CH | |
| 5 | | | 161.9, C | 156.9, C | 4'' | 3.31 (m) | 70.7, CH | 70.1, CH | |
| 6 | 6.21 (d, $J = 2.0$ Hz) | | 99.4, CH | 99.3, CH | 5'' | 3.81 (dt, $J = 8.5, 1.5$ Hz) | 74.5, CH | 73.8, CH | |
| 7 | | | 164.8, C | 162.7, C | 6''a | 4.54 (dd, $J = 12.0, 1.5$ Hz) | 64.1, CH ₂ | 64.0, CH ₂ | |
| 8 | 6.49 (d, $J = 1.5$ Hz) | | 94.5, CH | 94.8, CH | 6''b | 4.25 (dd, $J = 12.0, 7.0$ Hz) | | | |
| 9 | | | 157.8, C | 161.3, C | 1''' | | 120.8, C | 121.4, C | |
| 10 | | | 104.5, C | 105.3, C | 2''' | 7.83 (d, $J = 8.0$ Hz) | 131.9, CH | 131.5, CH | |
| 1' | | | 125.3, C | 120.2, C | 3''' | 6.88 (d, $J = 8.0$ Hz) | 115.8, CH | 115.3, CH | |
| 2' | 7.46 (d, $J = 2.0$ Hz) | | 114.2, CH | 113.6, CH | 4''' | | 162.5, C | 162.0, C | |
| 3' | | | 147.4, C | 145.8, C | 5''' | 6.88 (d, $J = 8.0$ Hz) | 115.8, CH | 115.3, CH | |
| 4' | | | 148.7, C | 150.0, C | 6''' | 7.83 (d, $J = 8.0$ Hz) | 131.9, CH | 131.5, CH | |
| 5' | 7.18 (d, $J = 8.5$ Hz) | | 116.4, CH | 116.0, CH | 7''' | | 165.8, C | 165.5, C | |
| 6' | 7.25 (dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz) | | 118.5, CH | 119.2, CH | | | | | |

(1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-5''), 3.45 (1H, m, H-2''), 3.45 (1H, m, H-3''), 3.32 (1H, m, H-4''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 2 为木犀草素-7-*O*-(6''-*O*-对羟基苯甲酰基)- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 3: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 609 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.51 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'''), 7.23 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.21 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.96 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.84 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'''), 6.81 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'''), 6.72 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.37 (1H, s, H-3), 6.34 (1H, s, H-8), 6.23 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'''), 4.96 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1''), 4.57 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-6''a), 4.41 (1H, dd, $J = 12.0, 5.5$ Hz, H-6''b), 4.27 (1H, m, H-2''), 3.73 (1H, brs, H-5''), 3.58 (1H, m, H-4''), 3.58 (1H, m, H-3''); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 183.8 (C-4), 169.4

化合物 2: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 567 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.02 (1H, s, 5-OH), 7.79 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2''', 6'''), 7.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.41 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.75 (1H, s, H-3), 6.71 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3''', 5'''), 6.51 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.20 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.56 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-6''a), 4.13 (1H, dd, $J = 12.0, 7.5$ Hz, H-6''b), 3.91

(C-9'''), 166.0 (C-2), 164.8 (C-7), 162.0 (C-5), 158.6 (C-9), 150.8 (C-4'), 149.5 (C-4'''), 147.2 (C-7'''), 146.8 (C-3'''), 146.6 (C-3'), 127.8 (C-1'''), 123.5 (C-1'), 123.1 (C-6'''), 120.5 (C-6'), 116.8 (C-5'), 116.5 (C-5'''), 115.3 (C-2'''), 114.9 (C-8'''), 114.2 (C-2''), 108.6 (C-6), 105.2 (C-10), 103.9 (C-3), 95.4 (C-8), 79.9 (C-3''), 79.9 (C-5''), 75.5 (C-1''), 72.6 (C-2''), 72.0 (C-4''), 65.1 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 3 为木犀草素-6-*C*-(6''-*O*-反式-咖啡酰基)- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 4: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 609 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.36 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7'''), 7.25 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.22 (1H, dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'''), 6.82 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'''), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'''), 6.68 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.38 (1H, s, H-3), 6.04 (1H, d, $J =$

15.5 Hz, H-8'''), 5.66 (1H, brs, H-2''), 5.12 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1''), 3.96 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6''a), 3.82 (1H, dd, $J = 12.0, 5.5$ Hz, H-6''b), 3.77 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-3''), 3.63 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-4''), 3.53 (1H, m, H-5'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 183.9 (C-4), 168.4 (C-9'''), 166.3 (C-2), 164.6 (C-7), 161.5 (C-5), 158.8 (C-9), 151.0 (C-4'), 149.5 (C-4'''), 147.1 (C-7'''), 146.9 (C-3'), 146.7 (C-3'''), 128.0 (C-1'''), 123.6 (C-1'), 123.0 (C-6'''), 120.5 (C-6'), 116.8 (C-5'), 116.6 (C-5'''), 115.2 (C-2'''), 115.0 (C-8'''), 114.3 (C-2'), 107.9 (C-6), 105.1 (C-10), 104.0 (C-3), 95.5 (C-8), 82.9 (C-5''), 78.1 (C-3''), 74.0 (C-2''), 73.3 (C-1''), 71.9 (C-4''), 62.9 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为木犀草素-6-*C*-(2''-*O*-反式-咖啡酰基)- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 567 [M-H]⁻. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.59 (1H, s, 5-OH), 7.80 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2''', 6'''), 7.40 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.39 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.84 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3''', 5'''), 6.65 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, s, H-8), 4.65 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-1''), 4.43 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-6''a), 4.25 (1H, dd, $J = 11.5, 4.5$ Hz, H-6''b), 4.13 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-2''), 3.50 (1H, brs, H-5''), 3.32 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-4''), 3.26 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, H-3''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 181.8 (C-4), 165.5 (C-7'''), 163.6 (C-2), 163.3 (C-7), 161.9 (C-4'''), 160.8 (C-5), 156.2 (C-9), 149.7 (C-4'), 145.7 (C-3'), 131.4 (C-2''', 6'''), 121.3 (C-1'), 120.4 (C-1'''), 118.9 (C-6'), 116.0 (C-5'), 115.3 (C-3''', 5'''), 113.2 (C-2'), 108.6 (C-6), 103.3 (C-10), 102.7 (C-3), 93.5 (C-8), 78.7 (C-3''), 78.1 (C-5''), 73.2 (C-1''), 70.2 (C-2''), 70.0 (C-4''), 64.2 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为 *perfoliatum*in A。

化合物 **6**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 431 [M-H]⁻. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.58 (1H, s, 5-OH), 7.87 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.73 (1H, s, H-8), 6.54 (1H, s, H-3), 4.66 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-1''), 4.10 (1H, m, H-2''), 3.74 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-6''a), 3.50 (1H, dd, $J = 10.5, 4.5$ Hz, H-6''b), 3.29~3.18 (3H, m, H-3''~5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 182.1 (C-4), 163.8 (C-2), 163.5 (C-7), 161.3 (C-4'), 160.8 (C-5),

156.5 (C-9), 128.6 (C-2', 6'), 121.3 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 108.9 (C-6), 103.7 (C-10), 103.0 (C-3), 94.0 (C-8), 81.7 (C-5''), 79.1 (C-3''), 73.3 (C-1''), 70.8 (C-2''), 70.5 (C-4''), 61.7 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **6** 为异牡荊素。

化合物 **7**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 447 [M-H]⁻. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.44 (1H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-6'), 7.41 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 6.91 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 6.74 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6), 5.08 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.72~3.19 (6H, m, H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 181.9 (C-4), 164.5 (C-2), 162.9 (C-7), 161.1 (C-5), 156.9 (C-9), 150.0 (C-4'), 146.0 (C-3'), 121.3 (C-1'), 119.2 (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.5 (C-2'), 105.3 (C-10), 103.1 (C-3), 99.9 (C-6), 99.5 (C-1''), 94.7 (C-8), 77.2 (C-3''), 76.4 (C-5''), 73.1 (C-2''), 69.6 (C-4''), 60.6 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为木犀草素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草 (第 18 卷) [M]. 上海: 上海科技出版社, 1999.
- [3] Taguchi H. Studies on the constituents of *Vitex cannabifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1976, 24(7): 1668-1670.
- [4] Chen Y J, Li C M, Ling W W, et al. A rearranged labdane-type diterpenoid and other constituents from *Vitex negundo* var. *cannabifolia* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2012, 40(2): 98-102.
- [5] Yamasaki T, Kawabata T, Masuoka C, et al. Two new lignan glucosides from the fruit of *Vitex cannabifolia* [J]. *J Nat Med*, 2008, 62(1): 47-51.
- [6] Ling T J, Ling W W, Chen Y J, et al. Antiseptic activity and phenolic constituents of the aerial parts of *Vitex negundo* var. *cannabifolia* [J]. *Molecules*, 2010, 15(11): 8469-8477.
- [7] Li M M, Su X Q, Sun J, et al. Anti-inflammatory ursane- and oleanane-type triterpenoids from *Vitex negundo* var. *cannabifolia* [J]. *J Nat Prod*, 2014, 77(10): 2248-2254.
- [8] Hirobe C, Qiao Z S, Takey K, et al. Cytotoxic flavonoids from *Vitex agnus-castus* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(3): 521-524.
- [9] Zhu G H, Wang D Y, Jurrcal M. New compounds from *Polygonum perfoliatum* L. [J]. *Indian J Heterocycl Chem*, 2000, 10(1): 41-44.
- [10] 徐燕, 梁敬钰. 苦苣菜的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2005, 36(5): 411-413.