

• 化学成分 •

地桃花中黄酮类成分研究

苏 聪^{1,2}, 杨万青^{1,2}, 蒋 丹³, 张 旭^{1,2}, 郑 姣¹, 史社坡^{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

3. 辽宁出入境检验检疫局, 辽宁 大连 116001

摘要: 目的 研究地桃花 *Urena lobata* 的化学成分。方法 利用硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱及半制备液相色谱等方法分离纯化, 根据理化性质及 MS、NMR 等光谱数据鉴定化合物的结构。结果 从地桃花醋酸乙酯提取部位分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为芹菜素-6-C-(6"-O-反式咖啡酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷(1)、银锻苷(2)、山柰酚-3-O-(6"-O-顺式对香豆酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷(3)、山柰酚-3-O- β -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃半乳糖苷(4)、芦丁(5)、紫云英苷(6)、黄芩苷(7)、杨梅苷(8)、异槲皮苷(9)、黄芩素(10)、木犀草素(11)、芹菜素(12)、山柰酚(13)、槲皮素(14)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为地桃花苷 A; 化合物 3、4、7、8 为首次从锦葵科植物中分离得到, 化合物 10 为首次从肖梵天花属植物中分离得到。

关键词: 地桃花; 黄酮; 芹菜素-6-C-(6"-O-反式咖啡酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷; 地桃花苷 A; 黄芩苷; 杨梅苷

中图分类号: R284.13 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)14-2034-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.14.002

Flavonoids from *Urena lobata*SU Cong^{1,2}, YANG Wan-qing^{1,2}, JIANG Dan³, ZHANG Xu^{1,2}, ZHENG Jiao¹, SHI She-po¹, TU Peng-fei¹

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

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

3. Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian 116001, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Urena lobata*. **Methods** Compounds were isolated and purified using various column chromatographies such as silica gel, Sephadex LH-20, and prep HPLC. Their structures were identified by physicochemical properties and various spectroscopic experiments, including HRESIMS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HSQC, and HMBC. **Results** Fourteen flavonoids were obtained from the ethyl acetate extract of *U. lobata*, including apigenin-6-C-(6"-O-trans-caffeoyl)- β -D-glucopyranoside (1), tiliroside (2), kaempferol-3-O-(6"-O-cis-p-coumaroyl)- β -D-glucopyranoside (3), kaempferol-3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-galactopyranoside (4), rutin (5), astragalin (6), baicalin (7), myricitrin (8), isoquercitrin (9), baicalein (10), luteolin (11), apigenin (12), kaempferol (13), and quercetin (14). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named urenalobside A, compounds 3, 4, 7, and 8 are firstly obtained from the family Malvaceae, and compound 10 is firstly isolated from genus *Urena* Linn.

Key words: *Urena lobata* L.; flavonoids; apigenin-6-C-(6"-O-trans-caffeoyl)- β -D-glucopyranoside; urenalobside A; baicalin; myricitrin

地桃花为锦葵科(Malvaceae)梵天花属*Urena* L. 植物地桃花*Urena lobata* L. 的干燥地上部分, 具有祛风利湿、清热解毒的功效。民间用于感冒发热、风湿痹痛、水肿、淋病、白带、吐血、外伤出血等^[1]。药理研究表明, 地桃花具有显著的抗菌、抗氧

化等作用^[2-6]。地桃花中含有黄酮、香豆素、木脂素等成分, 其中以黄酮类成分为主^[7]。为进一步阐明地桃花的药效物质基础, 本实验对地桃花的醋酸乙酯提取部位进行了系统的化学成分研究, 分离得到 14 个黄酮类化合物, 分别鉴定为芹菜素-6-C-

收稿日期: 2015-05-07

基金项目: 国家工信部中药材扶持项目; 国家药典委员会“2015年版《中国药典》科研课题资助项目”

作者简介: 苏 聪, 男, 硕士研究生, 主要从事中药活性成分及新药开发。E-mail: suerzong@163.com

*通信作者 史社坡 Tel/Fax: (010)64286350 E-mail: shishepo@163.com

(6"-*O*-反式咖啡酰基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [apigenin-6-*C*-(6"-*O*-*trans*-caffeoyl)- β -*D*-glucopyranoside, **1**]、银槲苷 (tiliroside, **2**)、山柰酚-3-*O*-(6"-*O*-顺式对香豆酰基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*-(6"-*O*-*cis*-*p*-coumaroyl)- β -*D*-glucopyranoside, **3**]、山柰酚-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-吡喃半乳糖苷 [kaempferol-3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-galactopyranoside, **4**]、芦丁 (rutin, **5**)、紫云英苷 (astragalin, **6**)、黄芩苷 (baicalin, **7**)、杨梅苷 (myricitrin, **8**)、异槲皮苷 (isoquercitrin, **9**)、黄芩素 (baicalein, **10**)、木犀草素 (luteolin, **11**)、芹菜素 (apigenin, **12**)、山柰酚 (kaempferol, **13**)、槲皮素 (quercetin, **14**)。其中化合物**1**为新化合物,命名为地桃花苷A;化合物**3**、**4**、**7**、**8**为首次从锦葵科植物中分离得到,化合物**10**为首次从梵天花属植物中分离得到。

1 仪器与材料

高效液相-离子阱-飞行时间质谱分析系统:UFLC SIL-20AC 自动进样器,CTO-20AC 柱温箱,SPD-20AC 紫外检测器,LC-20ADXR 泵,LC-20ADXR IT-TOF-MS (日本岛津公司);Varian 500 核磁共振仪 (美国 Varian 公司);Waters 2998 半制备型高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司);Sephadex LH-20 填料 (Amersham Biosciences 公司,瑞典);LiChroprep RP₁₈ ODS 柱色谱填料 (40~63 μ m,德国 Merck 公司);柱色谱用硅胶 (200~300 目)及薄层色谱用 GF₂₅₄ 硅胶预制板均为青岛海洋化工厂生产。有机溶剂均为分析纯或色谱纯。

地桃花药材采自广西梧州,经北京中医药大学屠鹏飞教授鉴定为锦葵科植物地桃花 *Urena lobata* L. 的干燥地上部分。

2 提取与分离

干燥地桃花药材 13 kg,粉碎,95%乙醇回流提取 3 次,每次 1 h。减压回收溶剂得总提取物 1 350 g,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。得到石油醚部位 154 g、醋酸乙酯部位 126 g、正丁醇部位 158 g。醋酸乙酯提取物 105 g 经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇 (20:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱,得到 15 个流分 (Fr. 1~15)。Fr. 7 经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇 (10:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱,得到 15 个流分 (Fr. 7a~7o)。Fr. 7n 经 Sephadex LH-20 柱色谱,甲醇洗脱,得到 11 个流分 (Fr. 7n1~7n11)。Fr. 7n11 经半制备高效液相色谱分离纯化 (乙腈-水 37:63) 得到化合物 **2**

(3 g)、**3** (15 mg)。Fr. 8 经 ODS 柱色谱,甲醇-水 (40:60 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱,得到 11 个流分 (Fr. 8a~8k)。Fr. 8e 经 Sephadex LH-20 柱色谱,甲醇等度洗脱,得到 6 个流分 (Fr. 8n1~8n6)。Fr. 8n6 经半制备高效液相色谱分离纯化 (乙腈-水 20:80) 得到化合物 **6** (4 mg)。Fr. 9~Fr. 11 合并,经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇 (10:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱,得到 11 个流分 (Fr. 10a~10k)。Fr. 10g 经 ODS 柱色谱,甲醇-水 (40:60 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱得到 10 个流分 (Fr. 10g1~10g10)。Fr. 10g4 经 Sephadex LH-20 柱色谱,甲醇等度洗脱纯化得到化合物 **7** (10 mg),Fr. 10g2 经 Sephadex LH-20 柱色谱,甲醇等度洗脱纯化得到化合物 **8** (20 mg)。Fr. 10j 经反复硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇 (10:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱,最后用 Sephadex LH-20 柱色谱,甲醇等度洗脱纯化得到化合物 **9** (3 mg)。Fr. 14 经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇 (6:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱,得到 10 个流分 (Fr. 14a~14j),Fr. 14i 经 Sephadex LH-20 柱色谱,甲醇等度洗脱纯化得到化合物 **5** (9 mg),Fr. 14e 经反复硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇 (10:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱,最后用 Sephadex LH-20 柱色谱,甲醇等度洗脱纯化得到化合物 **1** (3 mg),Fr. 14g 经反复硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇 (10:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱,最后用 Sephadex LH-20 柱色谱,甲醇等度洗脱纯化得到化合物 **4** (1 mg)。Fr. 5 和 Fr. 6 合并后,经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯 (10:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱,得到 11 个流分 (Fr. P1~P11)。Fr. P3 经甲醇纯化得到 **11** (3 mg)。Fr. P6 经甲醇纯化得到 **12** (3 mg)。Fr. P3 经 ODS 柱色谱,甲醇-水 (60:40 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱,得到 13 个流分 (Fr. P3a~P3m),Fr. P3a 经 Sephadex LH-20 柱色谱,甲醇等度洗脱纯化得到化合物 **10** (10 mg),Fr. P3 经半制备高效液相色谱法 (甲醇-水 60:40) 进行分离得到化合物 **13** (8 mg)、**14** (10 mg)。

3 结构鉴定

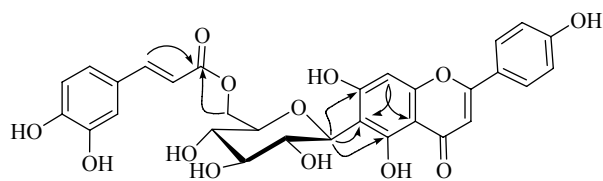
化合物 **1**: 黄色粉末,HR-ESI-MS m/z : 595.144 3 $[M+H]^+$,确定分子式为 C₃₀H₂₆O₁₃ (C₃₀H₂₇O₁₃,计算值 595.145 2)。¹H-NMR 中,芳香区出现 1 组 ABX 系统的质子信号 δ_H 7.02 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2''), 6.67 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5''), 6.92 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6''), 2 个反式双键质子信号 δ_H 7.55 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7''), 6.29 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8''),提示化合物 **1** 结构中可能含有 1 个咖啡酰基; 1 组

AA'BB'系统的质子信号 δ_{H} 7.82 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 2 个单氢单峰 δ_{H} 6.58 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, s, H-8), 结合化合物 **1** 的理化性质, 提示化合物 **1** 可能为黄酮类化合物。此外, ^1H -NMR 中在 δ 3.5~5.0 还出现多个含氧碳上的质子信号, 推测化合物 **1** 可能为糖苷类化合物。 ^{13}C -NMR 及 DEPT 谱中, 出现 1 组咖啡酰基上的特征碳信号和 1 组吡喃糖上的碳信号, 其余碳信号与芹菜素的碳化学位移非常相似, 提示化合物 **1** 的苷元可能为芹菜素。利用 ^1H - ^1H COSY、HSQC 和 HMBC 谱对化合物 **1** 的氢信号和碳信号进行详细归属 (表 1), 将化合物 **1** 的 NMR 数据与已知化合物木犀草素-6-*C*-(6''-*O*-反式咖啡酰基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷的 NMR 数据进行比较^[8], 两者非常相似, 提示两者有相似的结构, 为黄酮碳苷, 不同的是化

合物 **1** 在结构中少了 1 个羟基, 苷元变为芹菜素。在 HSQC 谱中, 糖的端基碳出现在 δ_{C} 75.4, 端基氢出现在 δ_{H} 4.94 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1''), 结合 HMBC 谱 (图 1), 糖的端基氢与苷元的 C-5、C-6 和 C-7 均有相关, 证明葡萄糖以碳苷键的形式连在苷元的 C-6 上。端基氢的耦合常数 $J = 8.0$ Hz 说明糖的端基碳为 β 构型。葡萄糖的 6 位氢明显处于相对低场 δ_{H} 4.37 (1H, dd, $J = 12.0, 5.5$ Hz, H-6a''), 4.53 (1H, brd, $J = 12.0$ Hz, H-6b''), 提示咖啡酰基可能与葡萄糖的 C-6 相连。HMBC 谱中, 葡萄糖的 6-CH₂ 与咖啡酰基的羰基碳 δ_{C} 169.2 之间有明显的相关信号, 进一步证明咖啡酰基连接在葡萄糖的 C-6。综上, 化合物 **1** 的结构鉴定为芹菜素-6-*C*-(6''-*O*-反式咖啡酰基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷, 为一新化合物, 命名为地桃花苷 A。结构见图 1。

表 1 化合物 **1** 的 NMR 数据Table 1 NMR data (500 MHz for ^1H and 125 MHz for ^{13}C , in CD_3OD) of compound **1**

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
2		166.1, C	2''	4.22 (t, $J = 9.0$ Hz)	72.5, CH
3	6.58, s	103.9, CH	3''	3.53, m	79.9, CH
4		184.0, C	4''	3.53, m	71.8, CH
5		162.1, C	5''	3.68, m	79.9, CH
6		108.9, C	6''a	4.37 (dd, $J = 12.0, 5.5$ Hz)	65.0, CH ₂
7		164.8, C	6''b	4.53 (brd, $J = 12.0$ Hz)	
8	6.49, s	95.2, CH	caffeoyl		
9		158.8, C	1'''		127.7, C
10		105.2, C	2'''	7.02 (d, $J = 2.0$ Hz)	115.1, CH
1'		123.1, C	3'''		146.7, C
2'	7.82 (d, $J = 8.0$ Hz)	129.4, CH	4'''		149.6, C
3'	6.91 (d, $J = 8.0$ Hz)	117.0, CH	5'''	6.67 (d, $J = 8.0$ Hz)	116.5, CH
4'		162.7, C	6'''	6.92 (dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz)	123.1, CH
5'	6.91 (d, $J = 8.0$ Hz)	117.0, CH	7'''	7.55 (d, $J = 16.0$ Hz)	147.1, CH
6'	7.82 (d, $J = 8.0$ Hz)	129.4, CH	8'''	6.29 (d, $J = 16.0$ Hz)	114.9, CH
Glc			9'''		169.2, C
1''	4.94 (d, $J = 8.0$ Hz)	75.4, CH			

图 1 化合物 **1** 的结构及关键的 HMBC 相关Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound **1**

合物 **2**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 595 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。

^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.11 (1H, brs, H-6), 6.27 (1H, brs, H-8), 7.97 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.24 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Glc-H-1''), 3.33~3.50 (4H, m, Glc-H-2''~5''), 4.20 (1H, brd, $J = 11.5$ Hz, Glc-H-6a''), 4.31 (1H, dd, $J = 11.5, 1.5$ Hz, Glc-H-6b''), 7.28 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2''', 6'''), 6.79 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3''', 5'''), 7.39

(1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7'''), 6.29 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 159.3 (C-2), 135.2 (C-3), 179.4 (C-4), 163.0 (C-5), 100.0 (C-6), 165.9 (C-7), 94.8 (C-8), 158.4 (C-9), 105.6 (C-10), 122.7 (C-1'), 132.2 (C-2'), 116.8 (C-3'), 161.5 (C-4'), 116.8 (C-5'), 132.2 (C-6'), 104.0 (Glc-C-1''), 75.8 (Glc-C-2''), 78.0 (Glc-C-3''), 71.7 (Glc-C-4''), 75.7 (Glc-C-5''), 64.3 (Glc-C-6''), 127.1 (C-1'''), 131.2 (C-2'''), 116.0 (C-3'''), 161.1 (C-4'''), 116.0 (C-5'''), 131.2 (C-6'''), 146.5 (C-7'''), 114.7 (C-8'''), 168.8 (C-9'''). 以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为银锻苷。

化合物 **3**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 595 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.12 (1H, brs, H-6), 6.29 (1H, brs, H-8), 7.95 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.68 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 5.18 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 3.30~3.50 (4H, m, Glc-H-2''~5''), 4.21 (1H, dd, $J = 12.0, 2.5$ Hz, H-6a''), 4.16 (1H, dd, $J = 12.0, 6.5$ Hz, H-6b''), 7.50 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2''', 6'''), 6.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3''', 5'''), 6.69 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-7'''), 5.52 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-8'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 159.6 (C-2), 135.4 (C-3), 179.5 (C-4), 161.6 (C-5), 100.1 (C-6), 166.1 (C-7), 95.1 (C-8), 158.5 (C-9), 105.8 (C-10), 122.8 (C-1'), 133.8 (C-2'), 116.2 (C-3'), 160.0 (C-4'), 116.2 (C-5'), 133.8 (C-6'), 104.3 (Glc-C-1''), 75.8 (Glc-C-2''), 78.1 (Glc-C-3''), 71.8 (Glc-C-4''), 75.7 (Glc-C-5''), 64.2 (Glc-C-6''), 127.0 (C-1'''), 132.4 (C-2'''), 115.9 (C-3'''), 159.6 (C-4'''), 115.9 (C-5'''), 132.4 (C-6'''), 145.5 (C-7'''), 116.0 (C-8'''), 167.9 (C-9'''). 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为山柰酚-3-*O*-(6''-*O*-顺式对香豆酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 611 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 8.09 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.28 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Gal-H-1''), 4.76 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Glc-H-1'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 158.5 (C-2), 135.0 (C-3), 179.9 (C-4), 161.6 (C-5), 99.9 (C-6), 165.9 (C-7), 94.7 (C-8), 159.0 (C-9), 105.7 (C-10), 122.6 (C-1'), 132.4 (C-2'), 116.3 (C-3'), 161.6 (C-4'), 116.3 (C-5'), 132.4 (C-6'), 101.6 (Gal-C-1''),

80.4 (Gal-C-2''), 74.8 (Gal-C-3''), 70.1 (Gal-C-4''), 76.8 (Gal-C-5''), 62.5 (Gal-C-6''), 104.9 (Glc-C-1'''), 75.5 (Glc-C-2'''), 77.9 (Glc-C-3'''), 71.3 (Glc-C-4'''), 78.2 (Glc-C-5'''), 62.0 (Glc-C-6''')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物 **5**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 611 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.39 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.67 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.63 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 5.11 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-H-1''), 4.52 (1H, brs, Rha-H-1''), 1.12 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, Rha-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 159.3 (C-2), 135.6 (C-3), 179.4 (C-4), 162.9 (C-5), 99.9 (C-6), 166.0 (C-7), 94.8 (C-8), 158.5 (C-9), 105.6 (C-10), 123.5 (C-1'), 116.0 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.8 (C-4'), 117.7 (C-5'), 123.1 (C-6'), 104.7 (Glc-C-1''), 75.7 (Glc-C-2''), 78.2 (Glc-C-3''), 72.2 (Glc-C-4''), 77.2 (Glc-C-5''), 68.5 (Glc-C-6''), 102.4 (Rha-C-1'''), 72.2 (Rha-C-2'''), 72.1 (Rha-C-3'''), 73.9 (Rha-C-4'''), 69.7 (Rha-C-5'''), 17.9 (Rha-C-6''')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为芦丁。

化合物 **6**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 449 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 8.06 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 5.25 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1''), 3.53 (1H, dd, $J = 12.0, 5.5$ Hz, Glc-H-6a''), 3.69 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, Glc-H-6b''), 3.18~3.46 (4H, m, Glc-H-2''~5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 158.5 (C-2), 135.5 (C-3), 179.5 (C-4), 163.1 (C-5), 99.9 (C-6), 166.0 (C-7), 94.7 (C-8), 159.1 (C-9), 105.8 (C-10), 122.8 (C-1'), 132.3 (C-2'), 116.1 (C-3'), 161.6 (C-4'), 116.1 (C-5'), 132.3 (C-6'), 104.1 (C-1''), 75.7 (C-2''), 78.1 (C-3''), 71.4 (C-4''), 78.4 (C-5''), 62.7 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为紫云英苷。

化合物 **7**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 447 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.78 (1H, s, H-3), 7.00 (1H, s, H-8), 8.00 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-2', 6'), 7.56 (3H, m, H-3'~5'), 5.19 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1''), 4.16 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, H-5'), 3.56~3.69 (6H, m, Glc-H-2'', 3'', 4'', 5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD)

δ : 164.8 (C-2), 104.2 (C-3), 183.1 (C-4), 149.9 (C-5), 131.6 (C-6), 151.2 (C-7), 94.2 (C-8), 146.7 (C-9), 106.4 (C-10), 131.1 (C-1'), 126.1 (C-2'), 128.8 (C-3'), 130.6 (C-4'), 128.8 (C-5'), 126.1 (C-6'), 100.8 (C-1''), 72.9 (C-2''), 75.2 (C-3''), 71.3 (C-4''), 75.4 (C-5''), 170.6 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为黄芩苷。

化合物 **8**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 465 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.69 (1H, s, 5-OH), 6.20 (1H, s, H-6), 6.37 (1H, s, H-8), 6.89 (2H, s, H-2', 6'), 5.20 (1H, brs, Rha-H-1''), 0.84 (3H, d, J = 6.0 Hz, Rha-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.5 (C-2), 134.3 (C-3), 178.2 (C-4), 161.3 (C-5), 98.6 (C-6), 164.2 (C-7), 93.5 (C-8), 156.4 (C-9), 104.0 (C-10), 119.1 (C-1'), 107.9 (C-2'), 145.8 (C-3'), 136.4 (C-4'), 145.8 (C-5'), 107.9 (C-6'), 101.9 (Rha-C-1''), 70.4 (Rha-C-2''), 70.6 (Rha-C-3''), 71.3 (Rha-C-4''), 70.0 (Rha-C-5''), 17.5 (Rha-C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为杨梅苷。

化合物 **9**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 465 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.71 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.58 (1H, d, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 5.24 (1H, d, J = 7.5 Hz, Glc-H-1''), 3.71 (1H, dd, J = 12.0, 2.0 Hz, Glc-H-6a''), 3.83 (1H, dd, J = 12.0, 4.5 Hz, Glc-H-6b''); ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 158.9 (C-2), 135.6 (C-3), 179.2 (C-4), 169.2 (C-5), 99.9 (C-6), 166.1 (C-7), 94.7 (C-8), 158.4 (C-9), 105.6 (C-10), 123.2 (C-1'), 116.0 (C-2'), 145.9 (C-3'), 149.8 (C-4'), 117.5 (C-5'), 123.1 (C-6'), 104.3 (Glc-C-1''), 75.7 (Glc-C-2''), 78.1 (Glc-C-3''), 71.1 (Glc-C-4''), 78.4 (Glc-C-5''), 62.5 (Glc-C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为异槲皮素苷。

化合物 **10**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 271 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.61 (1H, s, H-3), 6.72 (1H, s, H-8), 7.97 (2H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-2', 6'), 7.55 (3H, m, H-3'~5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 165.6 (C-2), 105.4 (C-3), 184.2 (C-4), 152.2 (C-5), 132.9 (C-6), 154.9 (C-7), 95.0 (C-8), 147.9 (C-9), 105.8 (C-10), 132.8 (C-1'), 127.4 (C-2'), 130.2 (C-3'), 130.7 (C-4'), 130.2 (C-5'), 127.4 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化

合物 **10** 为黄芩素。

化合物 **11**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 287 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 6.20 (1H, brs, H-6), 6.44 (1H, brs, H-8), 6.66 (1H, s, H-3), 7.41 (2H, m, overlap, H-2', 5'), 6.89 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.4 (C-2), 103.3 (C-3), 182.1 (C-4), 161.9 (C-5), 99.3 (C-6), 164.3 (C-7), 94.3 (C-8), 157.7 (C-9), 104.2 (C-10), 122.0 (C-1'), 113.8 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.1 (C-4'), 116.5 (C-5'), 119.4 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **11** 为木犀草素。

化合物 **12**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 271 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 6.19 (1H, brs, H-6), 6.48 (1H, brs, H-8), 6.78 (1H, s, H-3), 7.93 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.92 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 164.1 (C-2), 102.8 (C-3), 181.7 (C-4), 161.4 (C-5), 98.8 (C-6), 163.7 (C-7), 93.9 (C-8), 157.3 (C-9), 103.7 (C-10), 121.2 (C-1'), 128.5 (C-2'), 115.9 (C-3'), 161.1 (C-4'), 115.9 (C-5'), 128.5 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **12** 为芹菜素。

化合物 **13**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 287 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.17 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.37 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 8.05 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.89 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 148.0 (C-2), 137.1 (C-3), 177.3 (C-4), 162.5 (C-5), 99.2 (C-6), 165.5 (C-7), 94.5 (C-8), 158.2 (C-9), 104.5 (C-10), 123.7 (C-1'), 130.6 (C-2'), 116.3 (C-3'), 160.5 (C-4'), 116.3 (C-5'), 130.6 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **13** 为山柰酚。

化合物 **14**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 303 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.73 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.63 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 148.7 (C-2), 137.0 (C-3), 177.1 (C-4), 162.5 (C-5), 99.2 (C-6), 165.5 (C-7), 94.4 (C-8), 158.1 (C-9), 104.5 (C-10), 124.0 (C-1'), 116.2 (C-2'), 146.3 (C-3'), 147.9 (C-4'), 116.0 (C-5'), 121.6 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **14** 为槲皮素。

参考文献

- [1] 中药辞海审编工作委员会. 中药辞海 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1998.
- [2] 陈勇, 谢臻, 韦韬, 等. 地桃花水提物的体外抗菌实验研究 [J]. 亚太传统医药, 2011, 7(10): 29-30.
- [3] 覃巧, 邹小琴, 杨玉芳, 等. 广西地桃花水提物与抗菌药物对 G^+ 球菌的体外联合抗菌作用 [J]. 中国药师, 2013, 16(10): 1475-1478.
- [4] Mazumder U K, Malaya G, Manikandan L, et al. Antibacterial activity of *Urena lobata* root [J]. *Fitoterapia*, 2001, 78(72): 927-929.
- [5] Adeloye O A, Akinpelu A D, Ogundaini O A, et al. Studies on antimicrobial, antioxidant and phytochemical analysis of *Urena lobata* leave extract [J]. *J Phys Nat Sci*, 2007, 1(2): 1-9.
- [6] 陈乃德, 郑守炎. 猫爪草、肖梵天花和异烟肼治疗淋巴结核疗效的探索 [J]. 海峡药学, 2001, 13(1): 83.
- [7] 谢臻, 陈勇, 唐春丽, 等. 地桃花化学成分研究进展 [J]. 广西中医学院学报, 2011, 29(1): 70-71.
- [8] Chieko H, Qiao Z S, Koichi T, et al. Cytotoxic flavonoids from *Vitex Agnus-castus* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(3): 521-524.
- [9] 钟海军, 陈纪军, 王惠英, 等. 翻白叶的化学成分 [J]. 中草药, 2000, 31(7): 10-12.
- [10] 张玮, 邓岫, 李晓霞, 等. 益母草化学成分的分离与结构鉴定II [J]. 中国药物化学杂志, 2013, 23(6): 480-485.
- [11] Han Y M, Sansei N, Yukari N, et al. Flavonol glycosides from the stems of *Trigonella foenum-graecum* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 58(4): 577-580.
- [12] Jerga C, Merfort I, Willuhn G. Flavonoid glycosides and other hydrophilic compounds from flowers of *Heterotheca inuloides* [J]. *Planta Med*, 1990, 56(4): 413-415.
- [13] Mourad K. Acylated and non-acylated kaempferol monoglycosides from *Platanus acerifolia* buds [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2295-2297.
- [14] Malikov V M, Yuldashev M P. Phenolic compounds of plants of the *Scutellaria* L. genus. distribution, structure, and properties [J]. *Chem Nat Compd*, 2002, 38(5): 358-406.
- [15] Ibrahim I M, Mohamed S A M, Fatma A M, et al. Acylated flavonol glycosides from *Eugenia jambolana* leaves [J]. *Phytochemistry*, 2001, 58(8): 1239-1244.
- [16] Merfort I, Wendisch D. Flavonoid glycosides from *Arnica montana* and *Arnica chamissonis* [J]. *Planta Med*, 1987, 53(5): 434-437.
- [17] Carmen F, Daniela R, Felice S, et al. Flavonoids in *Subtribe centaureinae* (Cass.) Dumort. (Tribe Cardueae, Asteraceae): Distribution and ^{13}C -NMR spectral data [J]. *Chem Biodivers*, 2012, 9(10): 2096-2158.
- [18] Jia L Y, Sun Q S, Huang S W. Isolation and identification of flavonoids from *Chrysanthemum morifolium* Ramat [J]. *Chin J Med Chem*, 2003, 13(3): 159-161.
- [19] 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.
- [20] Wei Y H, Wu X A, Zhang C Z, et al. Studies on chemical constituents of *Rheum glaberrimum* Sam. (II) [J]. *Chin Pharm J*, 2006, 41(4): 253-254.
- [21] Torgils F, Atle T P, Oslash, et al. Flavonoids from red onion (*Allium cepa*) [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(1): 281-285.