

芳香新塔花化学成分研究

李国柱^{1,2}, 孟庆艳^{1,2}, 王立军^{1,2}, 罗碧^{1,2}, 葛振红^{1,2}, 刘文杰^{1,2*}

1. 塔里木大学生命科学学院, 新疆 阿拉尔 843300

2. 新疆生产建设兵团塔里木盆地生物资源保护利用重点实验室, 新疆 阿拉尔 843300

摘要: 目的 研究芳香新塔花 *Ziziphora clinopodioides* 的化学成分。方法 采用色谱分离技术进行分离和纯化, 并通过核磁共振谱鉴定化合物的结构。结果 从芳香新塔花的乙醇提取物中分离得到 21 个化合物, 分别鉴定为原儿茶酸(1)、云杉素(2)、迷迭香酸(3)、咖啡酸(4)、木犀草素(5)、金雀异黄酮(6)、irisdictototin D(7)、乔松素-7-*O*-芸香糖苷(8)、金合欢素-7-*O*-芸香糖苷(9)、4-羟基-3-甲氧基苯乙酮-4-*O*- β -D-芹糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷(10)、黄芩素(11)、山柰素(12)、白杨素-7-*O*-芸香糖苷(13)、槲皮素(14)、芹菜素(15)、polybotrin(16)、1-*O*-对羟基肉桂酰单甘油酯(17)、5-羟甲基-2-呋喃甲醛(18)、金合欢素(19)、6,8-二-*C*- β -D-葡萄糖白杨素(20)、邻苯二甲酸二丁酯(21)。结论 化合物 5~8、10~12、16~18、20~21 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 芳香新塔花; 木犀草素; 金雀异黄酮; 乔松素-7-*O*-芸香糖苷; 黄芩素; 6,8-二-*C*- β -D-葡萄糖白杨素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2015)17-2534-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.17.006

Chemical constituents from *Ziziphora clinopodioides*

LI Guo-zhu^{1,2}, MENG Qing-yan^{1,2}, WANG Li-jun, LUO Bi^{1,2}, GE Zhen-hong^{1,2}, LIU Wen-jie^{1,2}

1. College of Life Science, Tarim University, Alar 843300, China

2. Key Laboratory of Protection and Utilization of Biological Resources in Tarim Basin of Xinjiang Production and Construction Corps, Alar 843300, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents of the *Ziziphora clinopodioides*. **Methods** The compounds were isolated and purified by means of various chromatographic techniques and their structures were identified on the basis of NMR spectral data. **Results** Twenty-one known compounds were isolated from the ethanol extract of the dry stems of *P. amarus* and their structures were identified as protocatechuic acid (1), picein (2), rosmarinic acid (3), caffeic acid (4), luteolin (5), 4',5,7-trihydroxy isoflavone (6), irisdictototin D (7), pinocembrin-7-*O*-rutinoside (8), acacetin-7-*O*-rutinoside (9), 4-hydroxy-3-methoxy-acetophenone-4-*O*- β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (10), baicalein (11), kaempferide (12), chrysin-7-*O*-rutinoside (13), quercetin (14), apigenin (15), ploybotrin (16), 1-*O*-*p*-coumaroylglycerol (17), 5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde (18), acacetin (19), 6,8-di-*C*- β -D-glucosylchrysin (20), and dibutyl phthalate (21). **Conclusion** Compounds 5—8, 10—12, 16—18, and 20—21 are first obtained from this plant for the first time.

Key words: *Ziziphora clinopodioides* Lam.; luteolin; 4',5,7-trihydroxy isoflavone; pinocembrin-7-*O*-rutinoside; baicalein; 6,8-di-*C*- β -D-glucosylchrysin

芳香新塔花为唇形科(Lamiaceae)新塔花属 *Ziziphora* Lam. 植物的干燥地上部分, 其主要药理作用为治疗高血压、心脏病、哮喘多汗、咳嗽、水肿、支气管、肺脓疡等疾病^[1]。有关芳香新塔花的化学成分研究国内外都有研究报道。国外学者的研究主

要集中在芳香新塔花挥发油的成分及药理作用^[2]; 国内学者对芳香新塔花挥发油及全草的化学成分均有研究^[3]。化学成分研究表明, 芳香新塔花全草中的主要化学成分为挥发油、黄酮、生物碱、维生素、有机酸、苷类等成分^[4]。但芳香新塔花的化学成分

收稿日期: 2015-06-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21365018); 新疆生产建设兵团科技攻关项目(2011AB030)

作者简介: 李国柱(1988—), 男, 硕士在读, 研究方向为天然产物分子结构与功能研究。Tel: 15999211900 E-mail: lgz_220@sina.com

*通信作者 刘文杰, 男, 硕士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事天然产物化学的研究。Tel: 15569200251 E-mail: lury@sina.com

研究尚不深入,其物质基础还没有充分进行研究。为了更深入地研究该药用植物的化学成分,本研究采用硅胶柱色谱、中压柱色谱和高效制备液相色谱等分离技术,从芳香新塔花中分离得到 21 个化合物,分别为原儿茶酸 (protocatechuic acid, **1**)、云杉素 (picein, **2**)、迷迭香酸 (rosmarinic acid, **3**)、咖啡酸 (cafferic acid, **4**)、木犀草素 (luteolin, **5**)、金雀异黄酮 (4',5,7-trihydroxy isoflavone, **6**)、irisdictototin D (**7**)、乔松素-7-*O*-芸香糖苷 (pinocembrin-7-*O*-rutinoside, **8**)、金合欢素-7-*O*-芸香糖苷 (acacetin-7-*O*-rutinoside, **9**)、4-羟基-3-甲氧基苯乙酮-4-*O*- β -D-芹糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 [4-hydroxy-3-methoxy-acetophenone-4-*O*- β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside, **10**]、黄芩素 (baicalein, **11**)、山柰素 (kaempferide, **12**)、白杨素-7-*O*-芸香糖苷 (chrysin-7-*O*-rutinoside, **13**)、槲皮素 (quercetin, **14**)、芹菜素 (apigenin, **15**)、polybotrin (**16**)、1-*O*-对羟基肉桂酰单甘油酯 (1-*O*-*p*-coumaroylglycerol, **17**)、5-羟甲基-2-呋喃甲醛 (5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde, **18**)、金合欢素 (acacetin, **19**)、6,8-二-*C*- β -D-葡萄糖白杨素 (6,8-di-*C*- β -D-glucosylchrysin, **20**)、邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate, **21**)。化合物 **5**~**8**、**10**~**12**、**16**~**18**、**20**~**21** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

岛津 LC-20AT 型高效液相色谱仪 (日本岛津公司),配有 LC-20AT 二元梯度泵、SPD-M20A 紫外检测器、柱温箱和自动进样器;中压制备液相色谱系统 (瑞士步琪有限公司),配有 C-605 型二元梯度液相泵、C-640 型紫外检测器、C-620 型控制单元、C-660 型馏分收集器、进样单元、C-690 型玻璃色谱柱 (230 mm $\times$ 36 mm);真空冷冻浓缩仪 (维坊三水检验设备有限公司);STI 501 型液相色谱仪 (杭州赛智科技有限公司),配有高压输液泵、UV-501 检测器、7725i 进样阀;二位十通阀 (美国 Rheodyne 公司);8725i 二位六通阀 (美国 Rheodyne 公司);分析纯甲醇、氯仿、氯化钠 (天津市致远化学试剂有限公司);色谱级甲醇 (美国 Sigma 公司);Milli-Q 超纯水系统 (美国 Millipore 公司);胰蛋白胨 (北京奥博星生物技术有限责任公司);玻璃色谱柱反相 C₁₈ 填料 (50 μ m, 日本 YMC 公司);柱色谱硅胶 (200~400 目, 上海盛亚化工有限公司);Waters Xbridge (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m)、Waters Xbridge

(250 mm $\times$ 19 mm, 5 μ m, 美国 Waters 公司)。

芳香新塔花药材采自新疆昌吉州木垒县龙王庙水库 (北纬 N 43°47'28.92", 东经 E 90°16'11.62"),经西南民族大学刘圆教授鉴定为唇形科新塔花属植物芳香新塔花 *Ziziphora clinopodioides* Lam. 的干燥地上部分。

2 提取与分离

称取芳香新塔花全草 6.0 kg,用 20 倍体积的 70%乙醇浸提 3 次,每次 48 h,抽滤合并滤液,浓缩干燥得粗提物。粗提物经硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇 (100:1、100:10、100:50、100:100) 和甲醇梯度洗脱,合并相同流分,按极性从小到大分为 5 部分 (I~V)。第 II~V 部分分别经中压柱色谱,以甲醇-水 (10:90、30:70、60:40) 和甲醇梯度洗脱分为 4 段 (IIa~IIc、IIIa~IIId、IVa~IVd、Va~Vd)。其中 IIa 与 IIb 段经制备型 HPLC (10%~40% 甲醇) 分离和循环 HPLC (35% 甲醇) 制备得化合物 **1** (5.0 mg)、**2** (9.0 mg)、**3** (21.0 mg)、**4** (27.0 mg)、**5** (5.0 mg)、**7** (11.0 mg)。IIc 段经制备 HPLC (60%~80% 甲醇) 得化合物 **6** (3.6 mg)。IIIa 段经制备型 HPLC (5%~20% 甲醇) 得化合物 **10** (11.8 mg)。IIIc 与 IIId 段经制备 HPLC (50%~80% 甲醇) 和循环 HPLC (60% 甲醇) 制备得化合物 **8** (12.0 mg)、**9** (18.0 mg)、**11** (6.0 mg)、**12** (5.5 mg)、**13** (27.0 mg)、**14** (13.0 mg)、**15** (16.0 mg)。IVa 段经制备 HPLC (5%~30% 甲醇) 得化合物 **16** (9.0 mg)、**17** (11.0 mg)、**18** (5.0 mg)、**20** (8.0 mg)。Vc 段经 HPLC (50%~70% 甲醇) 制备得化合物 **19** (5.0 mg)、**21** (7.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.33 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.29 (1H, dd, J = 2.0, 8.4 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 122.2 (C-1), 117.0 (C-2), 145.3 (C-3), 150.4 (C-4), 115.6 (C-5), 122.4 (C-6), 168.0 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[5],故鉴定化合物 **1** 为原儿茶酸。

化合物 **2**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.91 (2H, dd, J = 2.0, 8.8 Hz, H-2, 6), 7.10 (2H, dd, J = 2.0, 8.8 Hz, H-3, 5), 2.53 (3H, s, H-7), 5.01 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 2.89~3.79 (5H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 131.2 (C-1), 130.7 (C-2, 6), 116.3 (C-3, 5), 161.5

(C-4), 196.8 (C-7), 26.9 (C-8), 100.2 (C-1'), 73.6 (C-2'), 77.6 (C-3'), 70.0 (C-4'), 77.0 (C-5'), 61.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为云杉素。

化合物 **3**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.68 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-2), 6.71 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-5), 6.57 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 2.95 (1H, dd, J = 8.0, 16.0 Hz, H-7a), 3.01 (1H, dd, J = 5.0, 16.0 Hz, H-7b), 5.05~5.08 (1H, m, H-8), 7.09 (1H, s, H-2'), 6.79 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 7.02 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 7.48 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 127.8 (C-1), 117.1 (C-2), 145.3 (C-3), 144.4 (C-4), 115.8 (C-5), 120.5 (C-6), 36.5 (C-7), 73.3 (C-8), 171.3 (C-9), 125.8 (C-1'), 115.3 (C-2'), 146.4 (C-3'), 149.0 (C-4'), 116.2 (C-5'), 122.0 (C-6'), 146.0 (C-7'), 113.7 (C-8'), 166.4 (C-9')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为迷迭香酸。

化合物 **4**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.43 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.04 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.97 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 6.76 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.16 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 126.1 (C-1), 115.0 (C-2), 144.8 (C-3), 148.6 (C-4), 115.8 (C-5), 121.5 (C-6), 116.2 (C-7), 146.0 (C-8), 168.5 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为咖啡酸。

化合物 **5**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.43 (1H, s, H-3), 6.10 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.33 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.27~7.29 (2H, m, H-2', 6'), 6.79 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 164.8 (C-2), 102.4 (C-3), 182.4 (C-4), 161.8 (C-5), 98.7 (C-6), 164.9 (C-7), 93.6 (C-8), 158.0 (C-9), 103.8 (C-10), 122.2 (C-1'), 112.7 (C-2'), 145.6 (C-3'), 149.6 (C-4'), 115.3 (C-5'), 118.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为木犀草素。

化合物 **6**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.22 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.37 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 8.32 (1H, s, H-2), 12.96 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 154.4 (C-2), 122.7 (C-3), 180.6 (C-4), 157.8 (C-5),

99.4 (C-5), 164.7 (C-7), 94.1 (C-8), 158.0 (C-9), 104.9 (C-10), 121.6 (C-1'), 130.6 (C-2', 6'), 115.5 (C-3', 5'), 162.4 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为金雀异黄酮。

化合物 **7**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 4.38 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-1), 3.42~3.45 (1H, m, H-2), 3.30 (2H, dd, J = 6.8, 4.4 Hz, H-3), 6.89 (1H, s, H-2'), 6.69 (1H, s, H-5'), 8.75 (1H, brs, 3'-OH), 3.74 (3H, s, 4'-OMe); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 73.3 (C-1), 76.4 (C-2), 63.0 (C-3), 134.8 (C-1'), 111.4 (C-2'), 145.7 (C-3'), 147.4 (C-4'), 115.2 (C-5'), 119.5 (C-6'), 56.0 (4'-OMe)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为 irisdictototin D。

化合物 **8**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.54 (2H, d, J = 7.2 Hz, H-2', 6'), 7.42 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-3', 5'), 7.39 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-4'), 6.16 (2H, d, J = 1.6 Hz, H-6, 8), 5.65 (1H, dd, J = 3.2, 10.0 Hz, H-2), 4.98 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''), 4.52 (1H, brs, J = 7.2 Hz, H-1'''), 3.71~3.75 (1H, m, H-3''), 3.59~3.66 (1H, m, H-5''), 3.51~3.58 (1H, m, H-2''), 3.37~3.44 (1H, m, H-5'''), 3.20~3.28 (1H, m, H-4''), 3.02~3.20 (1H, m, H-3'''), 2.85~2.87 (1H, m, H-2'''), 2.81~2.83 (1H, m, H-4'''), 3.78~3.86 (1H, m, H-6''), 2.47~2.53 (2H, m, H-3), 1.09 (3H, t, J = 6.4 Hz, H-6'''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.9 (C-2), 42.5 (C-3), 197.2 (C-4), 162.9 (C-5), 96.0 (C-6), 165.6 (C-7), 97.0 (C-8), 163.5 (C-9), 103.8 (C-10), 138.9 (C-1'), 129.0 (C-3', 4', 5'), 127.2 (C-2', 6'), 99.8 (C-1''), 73.4 (C-2''), 76.0 (C-3''), 71.1 (C-4''), 76.7 (C-5''), 66.4 (C-6''), 101.0 (C-1'''), 70.7 (C-2'''), 68.7 (C-3'''), 70.0 (C-4'''), 72.5 (C-5'''), 18.3 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为乔松素-7-*O*-芸香糖苷。

化合物 **9**: 白色结晶 (甲醇-水)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.91 (1H, s, 5-OH), 6.95 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 8.05 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.14 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 3.87 (3H, s, -OCH₃), 5.08 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 4.56 (1H, brs, H-1'''), 1.09 (3H, d, J = 6.5 Hz, Rha-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.4 (C-2), 104.3 (C-3), 182.5 (C-4), 161.6 (C-5), 100.1 (C-6), 163.4 (C-7), 95.2 (C-8), 157.4 (C-9), 105.9 (C-10), 123.1 (C-1'), 128.9 (C-2',

6'), 115.2 (C-3', 5'), 162.9 (C-4'), 100.4 (C-1''), 73.5 (C-2''), 76.7 (C-3''), 70.8 (C-4''), 76.1 (C-5''), 66.5 (C-6''), 101.0 (C-1'''), 71.1 (C-2'''), 71.2 (C-3'''), 72.5 (C-4'''), 69.0 (C-5'''), 18.3 (C-6'''), 56.0 (4'-OMe)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为金合欢素-7-*O*-芸香糖苷。

化合物 **10**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.59 (1H, dd, J = 5.6, 1.6 Hz, H-6), 7.18 (1H, d, J = 5.6 Hz, H-5), 7.47 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2), 3.83 (3H, s, -OCH₃), 2.53 (3H, s, H-8), 4.99 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-1'), 4.81 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 131.3 (C-1), 111.4 (C-2), 149.1 (C-3), 151.0 (C-4), 114.8 (C-5), 123.2 (C-6), 196.9 (C-7), 26.9 (C-8), 56.1 (3-OCH₃), 100.0 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.2 (C-3'), 70.4 (C-4'), 77.2 (C-5'), 68.1 (C-6'), 109.8 (C-1''), 76.3 (C-2''), 79.1 (C-3''), 73.7 (C-4''), 63.5 (C-5'')。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 4-羟基-3-甲氧基苯乙酮-4-*O*- β -D-芹糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 黄色针状结晶(甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 12.68 (1H, s, 5-OH), 10.58 (1H, s, 6-OH), 8.81 (1H, s, 6-OH), 8.06~8.08 (3H, m, H-2', 6'), 7.55~7.61 (3H, m, H-3'~5'), 6.94 (1H, s, H-3), 6.65 (1H, s, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 163.3 (C-2), 104.9 (C-3), 182.5 (C-4), 147.4 (C-5), 129.7 (C-6), 154.1 (C-7), 94.4 (C-8), 150.3 (C-9), 104.7 (C-10), 131.4 (C-1'), 126.7 (C-2', 6'), 129.5 (C-3', 5'), 132.2 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为黄芩素。

化合物 **12**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.45 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 8.12 (2H, d, J = 9.2 Hz, H-2', 6'), 7.10 (2H, d, J = 9.2 Hz, H-3', 5'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 146.2 (C-2), 136.1 (C-3), 176.0 (C-4), 160.7 (C-5), 98.2 (C-6), 164.0 (C-7), 93.5 (C-8), 156.2 (C-9), 103.1 (C-10), 123.3 (C-1'), 129.3 (C-2', 6'), 114.0 (C-3', 5'), 160.5 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为山柰素。

化合物 **13**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.06 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.82 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 8.09 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.62~7.64 (2H, m, H-3', 5'), 7.60~7.61 (1H, m, H-4'), 5.09 (1H, d, J = 7.5 Hz,

H-1''), 3.25~3.29 (1H, m, H-2''), 3.27~3.34 (1H, m, H-3''), 3.13~3.20 (1H, m, H-4''), 3.59~3.65 (1H, m, H-5''), 4.45 (1H, brs, H-1'''), 3.65~3.69 (1H, m, H-2'''), 3.44~3.50 (1H, m, H-3'''), 3.11~3.18 (1H, m, H-4'''), 3.39~3.45 (1H, m, H-5'''), 1.09 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.3 (C-2), 105.0 (C-3), 182.6 (C-4), 161.6 (C-5), 100.2 (C-6), 163.5 (C-7), 95.3 (C-8), 157.5 (C-9), 106.1 (C-10), 131.0 (C-1'), 127.0 (C-2', 6'), 129.7 (C-3', 5'), 132.6 (C-4'), 100.3 (C-1''), 73.5 (C-2''), 76.7 (C-3''), 70.02 (C-4''), 76.1 (C-5''), 66.5 (C-6''), 101.0 (C-1'''), 70.8 (C-2'''), 71.2 (C-3'''), 72.5 (C-4'''), 68.8 (C-5'''), 18.3 (C-6''')。通过 HSQC、HMBC 和 ROESR 等二维核磁共振谱解析, 确定化合物 **13** 为白杨素-7-*O*-芸香糖苷。

化合物 **14**: 黄色针状结晶(甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.36 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.16 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.71 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.60 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 146.5 (C-2), 135.8 (C-3), 175.9 (C-4), 161.1 (C-5), 97.8 (C-6), 164.1 (C-7), 92.9 (C-8), 156.8 (C-9), 103.1 (C-10), 122.7 (C-1'), 114.5 (C-2'), 144.8 (C-3'), 147.3 (C-4'), 114.8 (C-5'), 120.2 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为槲皮素。

化合物 **15**: 黄色结晶(甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 7.92 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.1 (C-2), 103.3 (C-3), 182.2 (C-4), 161.9 (C-5), 99.3 (C-6), 164.5 (C-7), 94.4 (C-8), 157.7 (C-9), 103.3 (C-10), 121.6 (C-1'), 128.9 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 161.9 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为芹菜素。

化合物 **16**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.77 (1H, d, J = 5.6 Hz, H-2), 4.02 (1H, dd, J = 5.6, 10.8 Hz, H-3), 3.96 (1H, dd, J = 4.0, 10.8 Hz, H-4), 3.83 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-5), 3.55~3.57 (1H, m, H-6), 7.88 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-4'), 5.64 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 88.1 (C-2), 74.0 (C-3), 70.3 (C-4), 85.3 (C-5), 61.3 (C-6), 163.5 (C-2'), 151.2 (C-3'), 141.1 (C-4'), 102.2

(C-5')。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **16** 为 polybotrin。

化合物 **17**: 白色无定形粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.58 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8'), 7.54 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7'), 3.73~3.76 (1H, m, H-2), 3.26~3.53 (2H, m, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.6 (C-1), 114.7 (C-2), 145.3 (C-3), 125.4 (C-4), 130.8 (C-5, 9), 116.2 (C-6, 8), 160.4 (C-7), 70.5 (C-1'), 68.4 (C-2'), 66.0 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **17** 为 1-*O*-对羟基肉桂酰单甘油酯。

化合物 **18**: 浅黄色油状物。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.55 (1H, s, -CHO), 7.49 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-3), 6.60 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-4), 5.49 (1H, s, -OH), 4.50 (2H, s, -CH₂); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 152.1 (C-2), 124.9 (C-3), 110.1 (C-4), 162.6 (C-5), 178.4 (-CHO), 56.4 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **18** 为 5-羟甲基-2-呋喃甲醛。

化合物 **19**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.87 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, J = 6.0 Hz, H-2', 6'), 7.11 (2H, d, J = 6.0 Hz, H-3', 5'), 6.85 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-6), 3.86 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.5 (C-2), 103.9 (C-3), 183.3 (C-4), 157.8 (C-5), 99.6 (C-6), 166.0 (C-7), 94.6 (C-8), 161.8 (C-9), 103.9 (C-10), 123.4 (C-1'), 128.7 (C-2', 6'), 115.0 (C-3', 5'), 162.7 (C-4'), 56.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **19** 为金合欢素。

化合物 **20**: 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.60 (1H, s, 5-OH), 8.18 (2H, d, J = 7.2 Hz, H-2', 6'), 7.56~7.65 (3H, m, H-3', 4', 5'), 7.00 (1H, s, H-3), 5.14 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 4.80 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'''), 3.17~3.89 (10H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.8 (C-2), 105.9 (C-3), 182.8 (C-4), 155.7 (C-5), 108.3 (C-6), 159.1 (C-7), 105.3 (C-8), 155.7 (C-9), 104.3 (C-10), 131.4 (C-1'), 127.3 (C-2', 6'), 129.5 (C-3', 5'), 132.5 (C-4'), 74.5 (C-1''), 72.3 (C-2''), 79.3 (C-3''), 71.0 (C-4''), 82.3 (C-5''), 61.7 (C-6''), 73.8 (C-1'''), 71.4 (C-2'''), 78.3 (C-3'''), 69.5 (C-4'''), 81.3 (C-5'''), 60.3 (C-6''')。

以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **20** 为 6,8-二-*C*- β -*D*-葡萄糖白杨素。

化合物 **21**: 白色无定形粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.61~7.63 (2H, m, H-3, 6), 7.50~7.52 (2H, m, H-4, 5), 4.19 (4H, t, J = 6.4 Hz, H-8, 8'), 1.59~1.66 (4H, m, H-9, 9'), 1.31~1.40 (4H, m, H-10, 10'), 0.88 (6H, t, J = 7.6 Hz, H-11, 11'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 132.1 (C-1, 2), 128.4 (C-3, 6), 130.9 (C-4, 5), 167.9 (C-7, 7'), 65.2 (C-8, 8'), 30.3 (C-9, 9'), 18.8 (C-10, 10'), 12.6 (C-11, 11')。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **21** 为邻苯二甲酸二丁酯。

参考文献

- [1] Ozturk, S, Ercisli, S. Antibacterial activity and chemical constitutions of *Ziziphora clinopodioides* [J]. *Food Control*, 2007, 18(5): 535-540.
- [2] Sardashti A R, Valizadeh J, Adhami Y. Chemical composition of the essential oil from *Ziziphora clinopodioids* Lam. from Iran by means of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. *J Horticult Forest*, 2012, 4(10): 169-171.
- [3] Sardashti A R, Valizadeh J, Adhami Y. Chemical composition of the essential oil from *Ziziphora clinopodioids* Lam. from Iran by means of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. *J Horticult Forest*, 2012, 4(10): 169-171.
- [4] Senejoux F, Demougeot C, Kerram P. Bioassay-guided isolation of vasorelaxant compounds from *Ziziphora clinopodioides* Lam. (Lamiaceae) [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(2): 377-382.
- [5] 景援朝, 赵焕新, 孙永丽, 等. 分心木化学成分的研究 [J]. *食品与药品*, 2015, 17(2): 87-89.
- [6] 曲功霖, 张海鸣, 邓志威, 等. 胭脂花化学成分的研究 [J]. *中国药学杂志*, 2011, 46(2): 93-96.
- [7] Wu X J, Song J X, Zhao A H, et al. Phenolic acid constituents from *Dracocephalum moldavica* [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2011, 23(3): 446-448.
- [8] 陈胡兰, 董小萍, 张梅, 等. 紫花地丁化学成分研究 [J]. *中草药*, 2010, 41(6): 874-877.
- [9] Dai H, Hu L, Guo Y, et al. Flavonoids from the leaves of *Myoporum bontiodes* [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 2013, 21(3): 266-272.
- [10] 任风芝, 张丽, 牛桂云, 等. 海风藤的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2005, 36(2): 184-185.
- [11] Huang L, Ma W H, Liu Y Z, et al. Three new phenol compounds from *Iris dichotoma* Pall. [J]. *Helve Chim*

- Acta*, 2012, 43(40): 1033-1036.
- [12] Xu X, Xie H, Hao J, *et al.* Flavonoid glycosides from the seeds of *Litchi chinensis* [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(4): 1205-1209.
- [13] 解笑瑜, 苏艳芳, 柴欣, 等. 苏门白酒草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(11): 1715-1719.
- [14] 袁贤达, 高慧敏, 陈两绵, 等. 大血藤中 1 个新的木质素类化合物 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(13): 2118-2123.
- [15] Formisano C, Rigano D, Senatore F, *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.
- [16] 许剑锋, 谭宁华, 张玉梅, 等. 昆明柏的化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(6): 838-842.
- [17] Yin A, Huang S. Chemical constituents from the stem of *Crataegus cuneata* Sieb. et Zucc. [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2012, 24(7): 897-899.
- [18] 傅淋然, 马青云, 黄圣卓, 等. 灰毛浆果楝茎的化学成分 [J]. 中草药, 2015, 46(5): 633-638.
- [19] Zou K, Komatsu K, Zhu S. A novel compound from *Hedysarum polybotrys* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(6/8): 699-703.
- [20] 黄筱娟, 陈文豪, 纪明慧, 等. 菠萝叶的化学成分及生物活性研究 [J]. 中草药, 2015, 46(7): 949-954.
- [21] 尚小雅, 李帅, 王素娟, 等. 红绒毛羊蹄甲中的黄酮类成分 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 196-199.
- [22] 卫强, 纪小影, 龙先顺, 等. 滁菊叶化学成分及其体外抗氧化活性研究 [J]. 中药材, 2015, 38(2): 305-310.
- [23] Pittaya T W, Yupa P O, Potchana P, *et al.* Constituents of the leaves of *Holarrhena Pubescens* [J]. *Fitoterapia*, 2007, 78(12): 271-273.
- [24] 杨杰, 王丽莉, 周鑫堂, 等. 黄花草木犀化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(5): 622-625.