

葎子蕪地上部分化学成分研究

赵泽青, 苏艳芳*, 黄 雄, 周家莉, 马雪姣

天津大学药物科学与技术学院 天津市现代药物传递及功能高效化重点实验室, 天津 300072

摘要: 目的 研究葎子蕪 *Triosteum pinnatifidum* 地上部分的化学成分。方法 利用硅胶、Sephadex LH-20、反相 ODS 等柱色谱技术进行分离和纯化, 综合运用质谱、核磁共振波谱方法鉴定化合物结构。结果 从葎子蕪地上部分乙醇提取物中分离得到 10 个化合物, 包括 2 个单萜二糖苷: (*E*)-(6*S*)-8-[α -*L*-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranosyloxy]-2,6-dimethyloct-2-eno-1,3"-lactone (**1**)、urceolide (**2**) 和 8 个酚类化合物: 2,3-二氢穗花杉双黄酮 (**3**)、芹菜素 4'-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (**4**)、芹菜素 7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (**5**)、原儿茶酸 (**6**)、没食子酸乙酯 (**7**)、tachioside (**8**)、icariside F2 (**9**)、icariside E4 (**10**)。结论 除化合物 **2** 外, 其他化合物均为首次从本属植物中分离得到。化合物 **1** 结构中的阿拉伯糖应更正为 1C_4 式的 α -*L*-阿拉伯糖。

关键词: 忍冬科; 葎子蕪; 2,3-二氢穗花杉双黄酮; 芹菜素 4'-*O*- β -*D*-葡萄糖苷; 原儿茶酸; 没食子酸乙酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)12-2089-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.12.012

Chemical constituents from aerial parts of *Triosteum pinnatifidum*

ZHAO Ze-qing, SU Yan-fang, HUANG Xiong, ZHOU Jia-li, MA Xue-jiao

Tianjin Key Laboratory for Modern Drug Delivery and High-Efficiency, School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the aerial parts of *Triosteum pinnatifidum*. **Methods** The constituents were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, and ODS column chromatography. Their structures were elucidated by spectroscopic methods including 1D and 2D NMR experiments and HR-ESI-MS analyses. **Results** Ten compounds were isolated from the aerial parts of *T. pinnatifidum*, among them there were two monoterpene diglycosides and eight phenols. They were identified as (*E*)-(6*S*)-8-[α -*L*-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranosyloxy]-2,6-dimethyloct-2-eno-1,3"-lactone (**1**), urceolide (**2**), 2,3-dihydroamentoflavone (**3**), apigenin-4'-*O*- β -*D*-glucoside (**4**), apigenin-7-*O*- β -*D*-glucoside (**5**), protocatechuic acid (**6**), ethyl gallate (**7**), tachioside (**8**), icariside F2 (**9**), and icariside E4 (**10**). **Conclusion** All the compounds except compound **2** are isolated from the plants of *Triosteum* Linn. for the first time. The arabinopyranosyl moiety of compound **1** is revised as 1C_4 α -*L*-arabinopyranose.

Key words: Caprifoliaceae; *Triosteum pinnatifidum* Maxim.; 2,3-dihydroamentoflavone; apigenin-4'-*O*- β -*D*-glucoside; protocatechuic acid; ethyl gallate

葎子蕪 *Triosteum pinnatifidum* Maxim. 系忍冬科 (Caprifoliaceae) 葎子蕪属 *Triosteum* Linn. 多年生草本植物。葎子蕪的根天王七属于“陕西七药”之一, 是一种常用的民间药, 味苦、涩, 性平, 具有祛风湿、健脾胃、理气活血、消炎镇痛、生肌之功效。其叶称天王七叶, 味苦、涩, 性平, 有止血生肌之功效^[1]。前人已经对葎子蕪化学成分进行了一定的研究, 并从中分离得到了环烯醚萜类^[2-3]、黄酮类^[4-6]、苯丙素类^[5,7-8]、生物碱类^[9]、甾体类^[10]以及单萜二

糖苷类^[9]等化合物, 为了挖掘该植物的药用价值, 开发新的中草药资源, 本实验进一步对采自陕西眉县的葎子蕪地上部分进行系统研究, 并从其乙醇提取物中分离得到 10 个化合物, 结构见图 1。其中包括 2 个单萜二糖苷: (*E*)-(6*S*)-8-[α -*L*-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranosyloxy]-2,6-dimethyloct-2-eno-1,3"-lactone (**1**)、urceolide (**2**) 和 8 个酚类化合物: 2,3-二氢穗花杉双黄酮 (2,3-dihydroamentoflavone, **3**)、芹菜素 4'-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (apigenin-4'-*O*- β -*D*-

收稿日期: 2016-01-15

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目 (NCET-09-0589)

作者简介: 赵泽青 (1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: zhuyeqingqing13@163.com

*通信作者 苏艳芳 Tel: (022)27402885 E-mail: suyanfang@tju.edu.cn

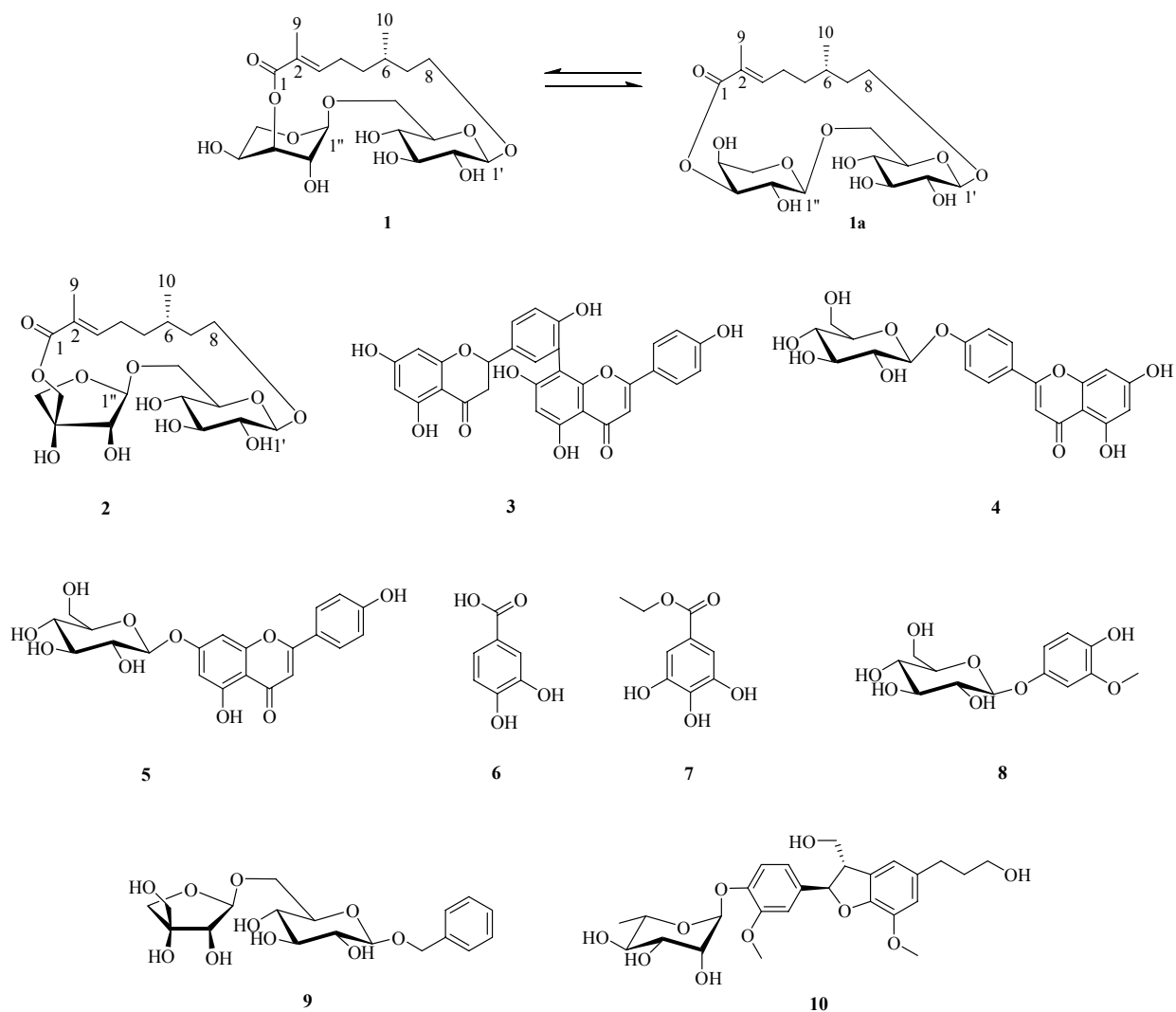


图 1 化合物 1~10 的结构
Fig. 1 Structures of compounds 1—10

glucoside, 4)、芹菜素 7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (apigenin-7-*O*-β-*D*-glucoside, 5)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, 6)、没食子酸乙酯 (ethyl gallate, 7)、tachioside (8)、icariside F2 (9)、icariside E4 (10)。除化合物 2 外, 其他化合物均为首次从本属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Tensor 27 红外光谱仪 (瑞士 Bruker 公司); Bruker Avance DRX-500 型核磁共振谱仪 (500 MHz, 瑞士 Bruker 公司); Bruker AvanceIII 液体核磁共振谱仪 (600 MHz, 瑞士 Bruker 公司); Bruker micrOTOF-QII 高分辨率质谱仪 (瑞士 Bruker 公司); 薄层色谱硅胶 (GF₂₅₄, 10~40 μm)、柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品; 聚酰胺 (60~80 目) 为浙江台州路桥四

甲生化塑料厂产品; Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶为 Amersham Pharmacia 生物技术公司产品; ODS 柱色谱硅胶 (20~45 μm) 为 Fuji Silysia 化学有限公司产品; D101 大孔吸附树脂由天津市海光化工有限公司生产; ZORBAX SB-C₁₈ 制备柱 (250 mm×21.2 mm, 7 μm)、ZORBAX SB-C₁₈ 分析柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 为美国安捷伦公司产品; 色谱甲醇购自天津市康科德科技有限公司; 其他试剂均为分析纯。

药材莲蕊的地上部分在 2006 年采于陕西省眉县, 由西北农林科技大学的吴振海教授鉴定为莲蕊 *Triosteum pinnatifidum* Maxim., 标本 (S200608007A) 保存于天津大学药物科学与技术学院天然药物化学实验室。

2 方法

2.1 提取与分离

取茈子蕈干燥地上部分 5.5 kg, 95%乙醇冷浸 3 周, 95%乙醇回流提取 2 次, 每次 2 h, 60%乙醇回流提取 2 次, 每次 2 h。减压回收溶剂得浸膏 400 g, 加 2 L 蒸馏水混悬, 然后用等体积石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇依次进行萃取, 得醋酸乙酯萃取部分 (44.8 g)、正丁醇萃取部分 (113 g)。取醋酸乙酯萃取部分 (40 g) 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (9:1→0:100) 梯度洗脱, 通过薄层色谱检查得到 4 个组分 (Fr. 1~4)。Fr. 2 (4.0 g) 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (7:3→5:5) → 醋酸乙酯→甲醇为洗脱液, 得 30 个组分 (Fr. 2.1~2.30)。通过 TLC 检识合并 Fr. 2.13~2.16 (525 mg), 然后通过 2 次聚酰胺柱色谱分离, 得到化合物 6 (120 mg) 和 7 (10 mg)。Fr. 2.17~2.21 (553 mg) 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:1→50:1→10:1) 洗脱, 再通过 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 纯化得化合物 3 (30 mg)。Fr. 3 (2.0 g) 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (94:6→9:1→7:3) 洗脱得 42 个组分, 通过 TLC 检识合并 Fr. 3.24~3.26, 经过 2 次制备型 HPLC 进行纯化 (依次用甲醇-水 62:38、甲醇-水 40:60 为流动相) 得化合物 10 (5 mg)。正丁醇部分经 D101 大孔吸附树脂柱色谱分离, 以乙醇-水 (0:100→30:70→50:50→95:5) 洗脱, 得 4 个组分 (Fr. A~D)。组分 Fr. B 29 g 通过硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-甲醇 (9:1→3:7) 梯度洗脱, 得 5 个组分 (Fr. B1~B5)。Fr. B2 (1.05 g) 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (96:4→95:5→92:8→8:2→0:100) 为洗脱液, 得 40 个组分 (Fr. B2.1~B2.40)。Fr. B2.33~B2.39 经过 2 次硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (96:4, 9:1) 洗脱, 再通过制备型 HPLC 分离纯化, 44%甲醇为流动相, 得化合物 1 (20 mg) 和 8 (6 mg)。Fr. B4 (6.5 g) 经硅胶柱色谱分离, 醋酸乙酯-甲醇 (92:8→84:16→6:4) 洗脱得 29 个组分。Fr. B4.16~B4.20 (3.1 g) 经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (22:88) 等度洗脱, 再通过制备型 HPLC 纯化 (甲醇-水 24:86) 得化合物 9 (10 mg)。Fr. C (10 g) 通过硅胶柱色谱分离, 以醋酸乙酯-甲醇 (9:1→3:7) 为洗脱液, 得 12 个组分 (Fr. C1~C12)。Fr. C7~C9 通过甲醇重结晶分为黄色晶体部分和母液部分, 晶体部分 (60 mg) 经聚酰胺柱色谱分离, 丙酮洗脱得

化合物 4 和 5 的混合物 (8 mg)。母液部分 (606 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 分离纯化, 得化合物 2 (40 mg)。

2.2 化合物 1 的薄层酸水解

取少量化合物 1, 甲醇溶解, 点样于硅胶 GF₂₅₄ 薄层板上, 置于加有浓盐酸的烧杯中 (底部放一支持物使薄层板不直接与盐酸接触), 密封烧杯, 于 80 °C 水浴加热 20 min, 取出后晾干, 再与多种单糖对照品进行共薄层检查, 以醋酸乙酯-甲醇-水-冰醋酸 (13:2:1:1) 为展开剂, 苯胺-邻苯二甲酸为显色剂。

3 结构解析

化合物 1: 白色固体, 易溶于甲醇, 难溶于二氯甲烷。HR-ESI-MS m/z : 485.201 5 $[M+Na]^+$ ($C_{21}H_{34}O_{11}Na^+$, 计算值 485.199 9), 确定分子式为 $C_{21}H_{34}O_{11}$ 。将化合物 1 的 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与 2 比较, 二者非常相似, 提示它们具有相同的骨架, 推测化合物 1 为单萜二糖苷类化合物。进一步分析, 1 相比于 2, 氢谱中芹糖的信号消失, 多了另一组糖信号, 因此推测化合物 1 与 2 的区别在于其中的芹糖变化成为另外一种糖。薄层酸水解结果表明化合物 1 中含有阿拉伯糖和葡萄糖。通过进一步分析 1H -NMR、 1H - 1H COSY 和 HSQC 谱图, 确定另一个糖为 1C_4 式的 α -L-阿拉伯糖^[11-12](表 1)。HMBC 谱中显示 δ_H 4.25 (H-1') 与 δ_C 68.2 (C-8) 有 HMBC 相关, δ_H 4.66 (H-1'') 与 δ_C 67.4 (C-6') 有 HMBC 相关, δ_H 5.07 (H-3'') 与 δ_C 169.2 (C-1) 有 HMBC 相关, 确定连接顺序为 8-[α -L-arabinopyranosyl-(1→6)- β -D-glucopyranosyloxy]-2,6-dimethyloct-2-eno-1,3"-lactone。NOESY 谱图显示 δ_H 1.90 (H₃-9) 与 δ_H 2.34 (H₂-4) 有 NOE 相关, 确定 2、3 位双键构型为 *E*, 如图 2 所示。根据单萜二糖苷的生源途径, 与化合物 2 对比, 确定 6 位碳的绝对构型为 *S* 构型。综上所述, 确定化合物 1 结构应为 (*E*)-(6*S*)-8-[α -L-arabinopyranosyl-(1→6)- β -D-glucopyranosyloxy]-2,6-dimethyloct-2-eno-1,3"-lactone。因此 Zhu 等^[13-14]将从 *Winchia calophylla* A. DC. 分离得到的 wincaloside A 中的阿拉伯糖确定为 β -L-阿拉伯糖是有误的, 应该更正为 1C_4 式的 α -L-阿拉伯糖^[11-12]。

将化合物 1 的甲醇溶液在室温放置 1 周后进行 1H -NMR 谱分析, 氢谱显示为混合物 (化合物 1 和少量 1a), 尝试采用制备型 HPLC (甲醇-水 49:51) 进行分离化合物 1 ($t_R=11.53$ min) 和 1a ($t_R=17.72$

表 1 化合物 **1** 和 **1a** 的 $^1\text{H-NMR}$ 数据以及化合物 **1** 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据
Table 1 $^1\text{H-NMR}$ data of compounds **1** and **1a** and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compound **1**

碳位	1		1a
	δ_{C} (125 MHz, CD_3OD)	δ_{H} (500 MHz, CD_3OD)	δ_{H} (600 MHz, CD_3OD)
1	169.2, C		
2	128.5, C		
3	145.1, CH	6.83 (1H, dd, $J = 7.5, 7.6$ Hz)	6.95 (1H, t-like, $J = 7.9$ Hz)
4	26.7, CH_2	2.34 (2H, dd, $J = 6.5, 6.5$ Hz)	2.43 (1H, m), 2.01 (1H, m)
5	35.8, CH_2	1.41 (1H, m), 1.62 (1H, m)	1.15 (1H, m), 1.61 (1H, overlapped)
6	28.8, CH	1.54 (1H, m)	1.69 (1H, overlapped)
7	36.6, CH_2	1.36 (1H, m), 1.65 (1H, m)	1.68 (1H, overlapped), 1.35 (1H, overlapped)
8	68.2, CH_2	3.68 (1H, m), 3.77 (1H, m)	3.57 (1H, m), 3.95 (1H, overlapped)
9	12.8, CH_3	1.90 (3H, s)	1.83 (3H, s)
10	20.4, CH_3	0.92 (3H, d, $J = 6.6$ Hz)	0.93 (3H, d, $J = 5.9$ Hz)
1'	103.7, CH	4.25 (1H, d, $J = 7.7$ Hz)	4.24 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)
2'	75.2, CH	3.15 (1H, dd, $J = 8.9, 8.1$ Hz)	3.23 (1H, overlapped)
3'	78.3, CH	3.24~3.37 (3H, overlapped)	3.24~3.37 (3H, overlapped)
4'	71.1, CH		
5'	76.8, CH		
6'	67.4, CH_2	3.71 (1H, dd, $J = 12.1, 4.5$ Hz) 3.96 (1H, dd, $J = 11.7, 1.3$ Hz)	3.78 (1H, overlapped) 4.06 (1H, brd, $J = 10.9$ Hz)
1''	101.7, CH	4.66 (1H, brs)	4.36 (1H, d, $J = 6.0$ Hz)
2''	69.0, CH	3.86 (1H, brd, $J = 3.3$ Hz)	3.84 (1H, overlapped)
3''	73.1, CH	5.07 (1H, dd, $J = 2.8, 2.9$ Hz)	5.03 (1H, brs)
4''	63.9, CH	4.15 (1H, ddd, $J = 10.6, 4.5, 3.5$ Hz)	3.72 (1H, overlapped)
5''	60.4, CH_2	3.49 (1H, dd, $J = 10.4, 4.6$ Hz) 3.93 (1H, dd, $J = 10.6, 10.4$ Hz)	3.65~3.82 (2H, overlapped)

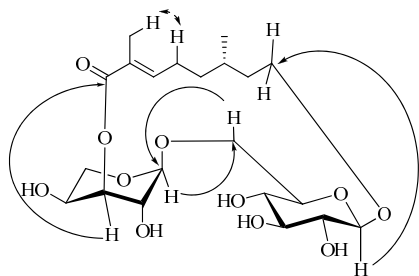


图 2 化合物 **1** 的重要 HMBC (—→) 和 NOESY (←····→) 相关

Fig. 2 Key HMBC (—→) and NOESY (←····→) correlations of compound **1**

min), 分别收集只含有 **1** 和 **1a** 的流分, 然后分析其纯度, 结果前者是化合物 **1**, 而后者仍是 **1** 和 **1a** 的混合物, 由此推测化合物 **1** 和 **1a** 可能存在构象相互转换现象。将化合物 **1** 的甲醇溶液在室温放置

6 个月后进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析, 从氢谱积分得出二者的比例约为 3 : 2。通过分析 **1a** 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 COSY 谱图确定化合物 **1a** 的阿拉伯糖为 $^4\text{C}_1$ 式^[15], 由此表明是化合物 **1** 中的阿拉伯糖发生了构象翻转现象产生了 **1a**, 即吡喃阿拉伯糖由 $^1\text{C}_4$ 式转变成了 $^4\text{C}_1$ 式^[16] (图 1)。同时说明化合物 **1** 和 **1a** 的甲醇溶液在室温条件下容易发生相互转换并达到动态平衡。

化合物 **2**: 无色针状晶体 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.80 (1H, brdd, $J = 7.4, 7.4$ Hz, H-3), 2.34 (1H, m, H-4a), 2.15 (1H, m, H-4b), 1.64 (1H, overlapped, H-5a), 1.26 (1H, m, H-5b), 1.64 (1H, overlapped, H-6), 1.64 (1H, overlapped, H-7a), 1.45 (1H, m, H-7b), 3.10 (1H, m, H-8a), 3.55 (1H, m, H-8b), 1.84 (3H, s, 9- CH_3), 0.94 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, 10- CH_3), 4.23 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.17 (1H,

brdd, $J = 8.9, 7.9$ Hz, H-2'), 3.30~3.40 (3H, overlapped, H-3'~5'), 3.94 (1H, dd, $J = 10.8, 1.5$ Hz, H-6'a), 3.64 (1H, dd, $J = 10.9, 4.8$ Hz, H-6'b), 4.97 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-1''), 4.06 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2''), 4.08 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4''a), 3.77 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4''b), 4.08 (2H, s, H-5''). 以上数据与文献报道基本一致^[9], 因此鉴定化合物 **2** 为 urceolide。

化合物 **3**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.51 (1H, dd, $J = 12.6, 2.6$ Hz, H-2), 3.35 (1H, dd, $J = 16.2, 16.2$ Hz, H-3a), 2.68 (1H, overlapped, H-3b), 12.15 (1H, s, 5-OH), 5.88 (1H, brs, H-6), 5.88 (1H, brs, H-8), 7.41 (1H, overlapped, H-2'), 7.02 (1H, brd, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.38 (1H, overlapped, H-6'), 6.78 (1H, s, H-3''), 13.07 (1H, s, 5''-OH), 6.37 (1H, s, H-6''), 7.58 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2''', 6'''), 6.78 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3''', 5'''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 78.6 (C-2), 42.4 (C-3), 196.3 (C-4), 163.5 (C-5), 95.8 (C-6), 166.6 (C-7), 95.0 (C-8), 163.1 (C-9), 101.7 (C-10), 128.6 (C-1'), 127.8 (C-2'), 119.0 (C-3'), 156.0 (C-4'), 115.5 (C-5'), 131.4 (C-6'), 163.6 (C-2''), 102.4 (C-3''), 182.1 (C-4''), 160.3 (C-5''), 98.5 (C-6''), 161.9 (C-7''), 104.8 (C-8''), 154.4 (C-9''), 103.6 (C-10''), 121.4 (C-1'''), 128.3 (C-2'''), 115.8 (C-3'''), 161.0 (C-4'''), 115.8 (C-5'''), 128.3 (C-6''')。以上数据与文献报道基本一致^[17-18], 因此鉴定化合物 **3** 为 2,3-二氢穗花杉双黄酮。

化合物 **4**: 淡黄色固体。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.89 (1H, s, H-3), 6.52 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.21 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 8.04 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.20 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 5.04 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.14~3.75 (6H, m, H-2''~6'')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 因此鉴定化合物 **4** 为芹菜素-4'-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 淡黄色固体。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.87 (1H, s, H-3), 6.84 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 6.45 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 7.96 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 5.08 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-1''), 3.14~3.75 (6H, m, H-2''~6'')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 因此鉴定化合物 **5** 为芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **6**: 无色针状晶体。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.34 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.78 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.29 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz,

H-6)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 因此鉴定化合物 **6** 为原儿茶酸。

化合物 **7**: 白色固体。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.04 (2H, s, H-2, 6), 4.27 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-8), 1.35 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-9)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 因此鉴定化合物 **7** 为没食子酸乙酯。

化合物 **8**: 白色固体。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.82 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-3), 6.60 (1H, dd, $J = 8.7, 2.5$ Hz, H-5), 6.71 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-6), 4.76 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.30~3.60 (4H, m, H-2'~5'), 3.92 (1H, brd, $J = 12.0$ Hz, H-6'a), 3.70 (1H, dd, $J = 11.8, 5.8$ Hz, H-6'b), 3.85 (1H, s, -OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 142.9 (C-1), 149.3 (C-2), 103.8 (C-3), 152.8 (C-4), 109.9 (C-5), 116.0 (C-6), 56.3 (-OMe), 103.7 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.6 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 因此鉴定化合物 **8** 为 tachioside。

化合物 **9**: 白色固体。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.43 (2H, brd, $J = 7.5$ Hz, H-2, 6), 7.33 (2H, t-like, $J = 7.2, 7.5$ Hz, H-3, 5), 7.27 (1H, t-like, $J = 7.5, 7.2$ Hz, H-4), 4.65 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7a), 4.90 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7b), 4.33 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.25 (1H, m, H-2'), 3.34 (1H, m, H-3'), 3.28 (1H, m, H-4'), 3.40 (1H, m, H-5'), 3.63 (1H, dd, $J = 6.6, 10.8$ Hz, H-6'a), 4.10 (1H, dd, $J = 11.0, 2.0$ Hz, H-6'b), 5.05 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-1''), 3.94 (1H, brs, H-2''), 3.78 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-4''a), 4.00 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-4''b), 3.59 (2H, s, H₂-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[23], 因此鉴定化合物 **9** 为 icariside F2。

化合物 **10**: 白色固体。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.57 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, H-2), 3.46 (1H, brq, $J = 5.4$ Hz, H-3), 3.85 (1H, overlapped, H-3a₁), 3.75 (1H, dd, $J = 11.4, 7.8$ Hz, H-3a₂), 6.74 (1H, brs, H-4), 2.65 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H₂-5a), 1.84 (2H, tt, $J = 7.7, 6.5$ Hz, H-5b), 3.58 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-5c), 6.76 (1H, brs, H-6), 7.05 (1H, brs, H-2'), 7.10 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.93 (1H, brd, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 3.89 (3H, s, 7-OMe), 3.82 (3H, s, 3'-OMe), 5.36 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-1''), 4.08 (1H, dd, $J = 1.8, 3.6$ Hz, H-2''), 3.88 (1H, overlapped, H-3''), 3.47 (1H, dd, $J = 9.6, 9.6$

Hz, H-4"), 3.80 (1H, overlapped, H-5"), 1.23 (3H, d, $J=6.0$ Hz, 6"-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 88.6 (C-2), 55.7 (C-3), 65.1 (C-3a), 117.9 (C-4), 129.6 (C-4a), 137.1 (C-5), 32.9 (C-5a), 35.8 (C-5b), 62.2 (C-5c), 114.1 (C-6), 145.3 (C-7), 147.5 (C-7a), 138.8 (C-1'), 111.2 (C-2'), 152.1 (C-3'), 146.6 (C-4'), 119.6 (C-5'), 119.1 (C-6'), 56.4 (7-OMe), 56.8 (3'-OMe), 101.4 (C-1''), 72.1 (C-2''), 72.2 (C-3''), 73.8 (C-4''), 70.8 (C-5''), 18.0 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[24], 因此鉴定化合物 **10** 为 icariside E4。

参考文献

- [1] 郭增军. 陕西七药 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2003.
- [2] Chai X, Su Y F, Zheng Y H, *et al.* Iridoids from the roots of *Triosteum pinnatifidum* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2010, 38(2): 210-212.
- [3] 柴欣. 天王七和莽麦七的化学成分与生物活性研究 [D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [4] 周清东. 白果七化学成分研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2010.
- [5] 丁欢星. 葶子蕈的化学成分研究和叶绿素铜钠盐的制备工艺研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2012.
- [6] 周家莉. 羽裂葶子蕈地上部分的化学成分研究 [D]. 天津: 天津大学, 2011.
- [7] Chai X, Su Y F, Yan S L, *et al.* Chemical constituents from the roots of *Triosteum pinnatifidum* [J]. *Chem Nat Compd*, 2014, 50(6): 1149-1152.
- [8] 杨健. 四种太白山药用植物的化学成分研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2011.
- [9] Huang X, Li Y, Su Y F, *et al.* Monoterpene indole alkaloids and monoterpene diglycosides from the roots of *Triosteum pinnatifidum* [J]. *Phytochem Lett*, 2014, 7: 30-34.
- [10] Xing D H, Jun C Y, Jie Z, *et al.* Chemical constituents from the aerial parts of *Triosteum pinnatifidum* [J]. *Chem Nat Compd*, 2013, 49(1): 95-96.
- [11] Matsuo Y, Takaku R, Mimaki Y. Novel steroidal glycosides from the bulbs of *Lilium pumilum* [J]. *Molecules*, 2015, 20(9): 16255-16265.
- [12] Su Y F, Koike K, Guo D A, *et al.* New apiose-containing triterpenoid saponins from *Conyza blinii* [J]. *Tetrahedron*, 2001, 57(31): 6721-6726.
- [13] Zhu W M, Lu C H, Wang Y, *et al.* Monoterpenoids and their glycosides from *Winchia calophylla* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2004, 6(3): 193-198.
- [14] Zhu W M, Wang B G, Wang Y K, *et al.* Two new monoterpene diglycosides from *Winchia calophylla* A. DC [J]. *Chin Chem Lett*, 2003, 14(10): 1029-1032.
- [15] Mabou F D, Ngnokam D, Harakat D, *et al.* New oleanane-type saponins: Leptocarposide B-D, from *Ludwigia leptocarpa* (Onagraceae) [J]. *Phytochem Lett*, 2015, 14: 159-164.
- [16] Yan M C, Liu Y, Lu W X, *et al.* Facile synthesis and cytotoxicity of triterpenoid saponins bearing a unique disaccharide moiety: hederacolchiside A₁ and its analogues [J]. *Carbohydr Res*, 2008, 343(4): 780-784.
- [17] Markham K R, Sheppard C, Geiger H. ¹³C-NMR studies of some naturally occurring amentoflavone and hinokiflavone biflavonoids [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(12): 3335-3337.
- [18] Markham K R, Franke A, Molloy V P J, *et al.* Flavonoid profiles of New Zealand *Libocedrus* and related genera [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(2): 501-507.
- [19] Oyama K I, Kondo T. Total synthesis of apigenin 7,4'-di-O- β -glucopyranoside, a component of blue flower pigment of *Salvia patens*, and seven chiral analogues [J]. *Tetrahedron*, 2004, 60(9): 2025-2034.
- [20] Yun X J, Shu H M, Chen G Y, *et al.* Chemical constituents from barks of *Lannea coromandelica* [J]. *Chin Herb Med*, 2014, 6(1): 65-69.
- [21] 谭菁菁, 赵庆春, 杨琳, 等. 白芍化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(8): 1245-1248.
- [22] 杨竹雅, 卫莹芳, 周志宏. 厚朴叶中具血管活性作用部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(3): 260-264.
- [23] Helfrich E, Rimpler H. Iridoid glycosides and phenolic glycosides from *Holmskioldia sanguinea* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(4): 619-627.
- [24] Nakanishi T, Iida N, Inatomi Y, *et al.* Neolignan and flavonoid glycosides in *Juniperus communis* var. *depressa* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(2): 207-213.