

鄂西大蓟茎叶化学成分研究

毛瑞华, 钟志宏, 吴文明, 刘 叶, 阮汉利*

华中科技大学同济医学院药学院, 湖北 武汉 430030

摘 要: **目的** 研究鄂西大蓟 *Cirsium henryi* 茎叶的化学成分。**方法** 使用多种柱色谱技术对鄂西大蓟茎叶 95%乙醇提取物的石油醚、醋酸乙酯和正丁醇部位进行分离纯化, 根据波谱数据和理化性质确定各化合物的结构。**结果** 从鄂西大蓟茎叶石油醚部位分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为硬脂酸 (1)、二羟丙基软脂酸酯 (2)、软脂酸 (3)、蒲公英甾醇 (4)、伪蒲公英甾醇 (5)、蒲公英甾醇乙酸酯 (6)、 β -谷甾醇 (7); 从醋酸乙酯部位分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为胡萝卜苷 (8)、原儿茶酸 (9)、蒙花苷 (11)、芹菜素 (12)、槲皮苷 (13)、金合欢素 (14); 从正丁醇部位分离得到 3 个化合物, 分别鉴定为尿嘧啶 (10)、金合欢素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (15)、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸 (16)。**结论** 化合物 3、10~16 为首次从该植物中分离得到, 化合物 10、13、16 为首次从蓟属植物中分离得到。

关键词: 鄂西大蓟; 黄酮; 三萜; 尿嘧啶; 槲皮苷; 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2016)13-2236-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.13.006

Chemical constituents from stems and leaves of *Cirsium henryi*

MAO Rui-hua, ZHONG Zhi-hong, WU Wen-ming, LIU Ye, RUAN Han-li

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tongji Medical College of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the stems and leaves of *Cirsium henryi*. **Methods** The chemical constituents were isolated by various chromatography techniques and their structures were elucidated on the basis of spectroscopic analysis. **Results** Sixteen compounds were isolated and identified to be stearic acid (1), 2,3-dihydroxypropyl hexadecanoate (2), palmitic acid (3), taraxasterol (4), pseudo taraxasterol (5), taraxasterol acetate (6), β -sitosterol (7), daucosterol (8), protocatechuic acid (9), uracil (10), linarin (11), apigenin (12), quercitrin (13), acacetin (14), acacetin-7-*O*- β -D-glucoside (15), and 4-hydroxy-3,5-dimethoxy benzoic acid (16), respectively. **Conclusion** Compounds 3 and 10—16 are isolated from the plant for the first time, and compounds 10, 13, and 16 are isolated from the plants of *Cirsium* Mill. Emend. Scop. for the first time.

Key words: *Cirsium henryi* (Franch.) Diels; flavones; triterpenoids; uracil; quercitrin; 4-hydroxy-3,5-dimethoxy benzoic acid

鄂西大蓟 *Cirsium henryi* (Franch.) Diels 系菊科 (Compositae) 蓟属 *Cirsium* Mill. Emend. Scop. 多年生草本植物, 又名刺包蓟, 以根和茎叶入药。该植物广泛分布于鄂西山区, 具有凉血止血、祛瘀消肿之功效, 民间用于治疗咯血、便血、尿血、崩漏下血、瘀肿疮毒等症^[1-2]。已有研究报道该属植物中含有三萜、甾醇、黄酮、黄酮苷、长链炔烯醇和挥发油^[3]等化学成分。本课题组前期从鄂西大蓟根中分离鉴定了 10 个化合物, 其中乙酰丁香酸 (*p*-hydroxycinnamic acid) 和香草酸 (vanillic acid) 对小鼠肿瘤细胞 S180 增殖具有

显著的抑制作用^[4-5]。为了更加深入地研究鄂西大蓟的化学成分, 阐明其药效学物质基础, 本实验对鄂西大蓟茎叶的化学成分进行了系统研究, 从中分离鉴定了 16 个化合物, 分别为硬脂酸 (stearic acid, 1)、二羟丙基软脂酸酯 (2,3-dihydroxypropyl hexadecanoate, 2)、软脂酸 (palmitic acid, 3)、蒲公英甾醇 (taraxasterol, 4)、伪蒲公英甾醇 (pseudo taraxasterol, 5)、蒲公英甾醇乙酸酯 (taraxasterol acetate, 6)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 7)、胡萝卜苷 (daucosterol, 8)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, 9)、

收稿日期: 2016-02-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21572073, 31270394)

作者简介: 毛瑞华, 男, 在读硕士, 研究方向为天然药物化学。Tel: 18078388232 E-mail: 505595086@qq.com

*通信作者 阮汉利, 女, 博士生导师, 教授, 研究方向为天然药物化学。Tel: 18907105601 E-mail: ruanhl@hust.edu.cn

尿嘧啶 (uracil, 10)、蒙花苷 (linarin, 11)、芹菜素 (apigenin, 12)、槲皮苷 (quercitrin, 13)、金合欢素 (acacetin, 14)、金合欢素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (acacetin-7-*O*- β -D-glucoside, 15)、4-羟基-3,5-二甲

氧基苯甲酸 (4-hydroxy-3,5-dimethoxy benzoic acid, 16)。化合物 1~16 的结构见图 1。其中化合物 3、10~16 为首次从该植物中分离得到, 化合物 10、13、16 为首次从菊属植物中分离得到。

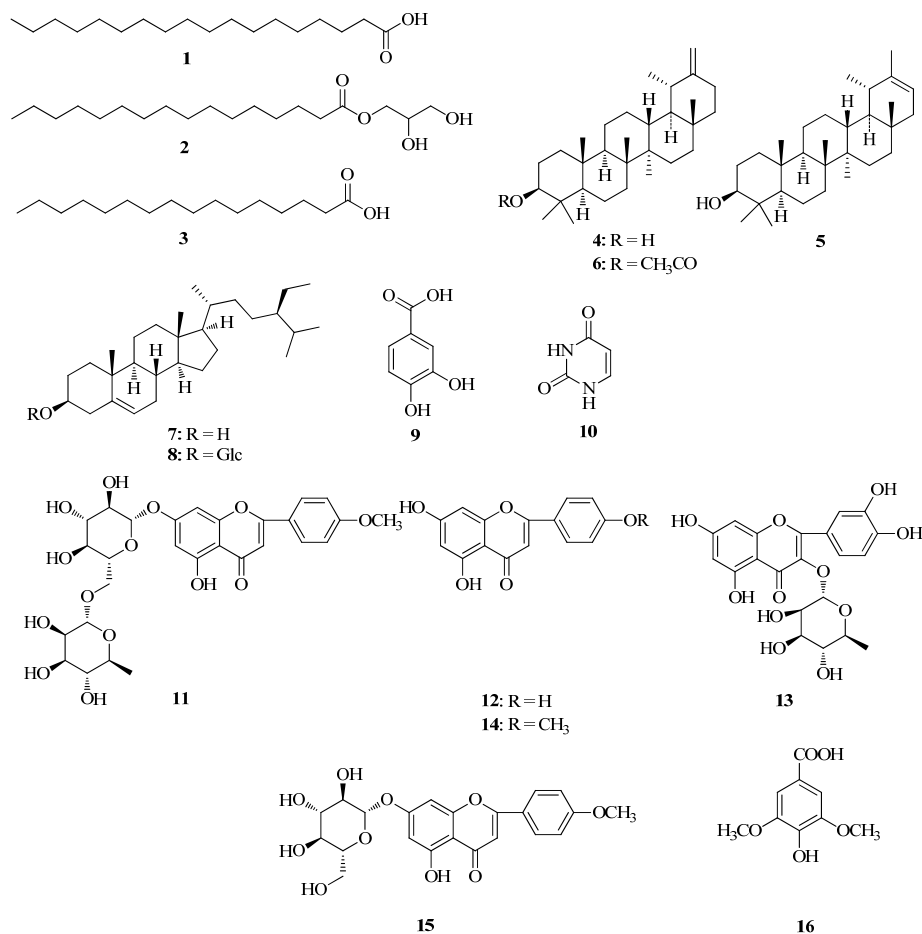


图 1 化合物 1~16 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—16

1 仪器与材料

Bruker AM-400 MHz 核磁共振仪 (Bruker 公司); HR-ESI-MS 质谱仪 (赛默飞公司); X4 型显微熔点仪 (北京泰克仪器有限公司); 旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂); 柱色谱硅胶 (200~300 目) 和薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工); 所用试剂均为分析纯。

鄂西大蓟于 2004 年 11 月采集于湖北神农架地区, 经神农架药检所石世贵主任药师鉴定为菊科管状花亚科菜蓟族菊属植物鄂西大蓟 *Cirsium henryi* (Franch.) Diels, 植物标本现保存于华中科技大学同济医学院天然药物化学教研室, 标本号为 20041101。

2 提取与分离

鄂西大蓟茎叶 20 kg, 阴干后粉碎, 用 95% 乙醇渗漉提取 4 次, 合并提取液, 滤液减压浓缩, 得到乙醇浸膏 376 g, 将浸膏混悬于温水后, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂后得到石油醚部分 120 g, 醋酸乙酯部分 86 g, 正丁醇部分 40 g。石油醚部分经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0→0:50) 和醋酸乙酯-甲醇 (50:0→0:100) 为洗脱剂梯度洗脱得到 4 个流分 Fr. 1.1~Fr. 1.4。Fr. 1.1 (3.5 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0→10:90) 得到化合物 1 (17.5 mg)、2 (19 mg); Fr. 1.2 (6.8 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0→10:90) 洗脱

得到化合物 **3** (1.2 g); Fr. 1.3 (5.4 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0→5:95) 洗脱得到化合物 **4** (200 mg)、**5** (32 mg)、**6** (25 mg); Fr. 1.4 (7.6 g) 经重结晶得到化合物 **7** (367 mg)。醋酸乙酯部分经硅胶色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0→10:90) 梯度洗脱, 合并相同流分, 再经硅胶柱色谱反复分离纯化得到化合物 **8** (120 mg)、**9** (13 mg)、**11** (22 mg)、**13** (65 mg)、**14** (32 mg)。正丁醇部分经硅胶色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0→10:90) 以及醋酸乙酯-甲醇 (100:0→10:90) 梯度洗脱, 合并相同流分, 再经硅胶柱色谱反复分离及纯化得到化合物 **10** (21 mg)、**12** (17 mg)、**15** (27 mg)、**16** (22 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, mp 67~69 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.31 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.28 (28H, m, H-4~17), 0.88 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 180.1 (C-1), 34.0 (C-2), 31.9 (C-16), 29.7, 29.6, 29.4, 29.4, 29.2, 29.1 (多个亚甲基 C 信号, C-4~15), 24.7 (C-3), 22.7 (C-17), 14.51 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **1** 为硬脂酸。

化合物 **2**: 白色颗粒。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.20 (1H, m, H-1a), 4.10 (1H, m, H-1b), 3.96 (1H, m, H-2), 3.72 (1H, m, H-3a), 3.65 (1H, dd, *J* = 11.0, 4.0 Hz, H-3b), 2.40 (2H, t, *J* = 7.0 Hz, H-2'), 1.64 (2H, m, H-3'), 1.21~1.27 (24H, m, H-4'~H-15'), 0.90 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, H-16'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 174.4 (C-1'), 70.3 (C-2), 65.2 (C-1), 63.4 (C-3), 34.2 (C-2'), 32.0 (C-3'), 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2 (多个亚甲基 C 信号, C-4'~13'), 25.0 (C-14'), 22.7 (C-15'), 14.1 (C-16')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为二羟丙基软脂酸酯。

化合物 **3**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.25 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-2), 1.61 (2H, m, H-3), 1.31 (24H, m, H-4~15), 0.92 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-16); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 179.5 (C-1), 36.4 (C-2), 24.9 (C-3), 29.9, 29.8, 29.6, 29.5 (多个亚甲基 C 信号, C-4~13), 31.9 (C-14), 23.6 (C-15), 14.5 (C-16)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为软脂酸。

化合物 **4**: 无色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.61 (2H, m, H-30), 3.20 (1H, dd, *J* = 10.2, 2.4 Hz,

H-3), 0.96 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-29), 1.04 (3H, s, H-26), 0.90 (3H, s, H-27), 1.02 (3H, s, H-23), 0.93 (3H, s, H-28), 0.83 (3H, s, H-25), 0.77 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 38.8 (C-1), 26.9 (C-2), 79.2 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.0 (C-6), 33.8 (C-7), 40.0 (C-8), 50.1 (C-9), 37.2 (C-10), 21.4 (C-11), 26.8 (C-12), 38.8 (C-13), 42.3 (C-14), 26.9 (C-15), 38.3 (C-16), 33.2 (C-17), 48.7 (C-18), 39.4 (C-19), 154.7 (C-20), 35.4 (C-21), 38.8 (C-22), 28.0 (C-23), 15.9 (C-24), 16.8 (C-25), 16.3 (C-26), 14.8 (C-27), 19.5 (C-28), 25.6 (C-29), 107.1 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为蒲公英甾醇。

化合物 **5**: 无色粉末, mp 196~198 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.61 (2H, m, H-30), 3.20 (1H, dd, *J* = 10.2, 2.4 Hz, H-3), 1.63 (3H, s, H-29), 1.04 (3H, s, H-26), 1.02 (3H, s, H-23), 0.93 (3H, s, H-28), 0.90 (3H, s, H-27), 0.83 (3H, s, H-25), 0.76 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 38.8 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 40.1 (C-4), 55.2 (C-5), 21.4 (C-6), 34.4 (C-7), 41.1 (C-8), 50.4 (C-9), 38.8 (C-10), 21.6 (C-11), 28.0 (C-12), 39.4 (C-13), 42.2 (C-14), 27.0 (C-15), 38.3 (C-16), 36.3 (C-17), 48.6 (C-18), 37.1 (C-19), 139.9 (C-20), 118.0 (C-21), 41.1 (C-22), 34.1 (C-23), 15.4 (C-24), 18.3 (C-25), 16.0 (C-26), 14.7 (C-27), 18.3 (C-28), 26.2 (C-29), 25.5 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为伪蒲公英甾醇。

化合物 **6**: 无色粉末, mp 213~215 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.70 (2H, s, H-30), 4.55 (1H, brs, H-3), 2.04 (3H, s, 3-CH₃CO), 0.92~2.48 (20H, m, H-1, 2, 6, 7, 11, 12, 15, 16, 21, 22), 1.08 (3H, d, *J* = 5.0 Hz, H-29), 0.99 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-27), 0.94 (3H, s, H-28), 0.91 (3H, s, H-23), 0.91 (3H, s, H-24), 0.86 (3H, s, H-25); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 38.6 (C-1), 26.5 (C-2), 81.3 (C-3), 37.8 (C-4), 55.3 (C-5), 18.5 (C-6), 34.3 (C-7), 41.2 (C-8), 50.7 (C-9), 37.4 (C-10), 21.7 (C-11), 26.0 (C-12), 39.5 (C-13), 42.3 (C-14), 26.7 (C-15), 38.1 (C-16), 34.8 (C-17), 48.9 (C-18), 39.4 (C-19), 154.9 (C-20), 25.7 (C-21), 39.1 (C-22), 28.2 (C-23), 15.6 (C-24), 16.8 (C-25), 16.4 (C-26), 15.0 (C-27), 19.7 (C-28), 25.2 (C-29), 107.3 (C-30), 171.3 (3-C=O), 21.6 (3-CH₃CO)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为蒲公英甾醇乙酸酯。

化合物 **7**: 无色针状结晶(甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.34 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-6), 3.50 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, J = 8.0 Hz, H-21), 0.86 (3H, t, J = 8.0 Hz, H-29), 0.82 (3H, d, J = 7.6 Hz, H-26), 0.80 (3H, d, J = 7.6 Hz, H-27), 0.66 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 141.2 (C-5), 120.0 (C-6), 69.5 (C-3), 56.0 (C-17), 55.4 (C-14), 49.8 (C-9), 45.1 (C-24), 42.0 (C-13), 42.0 (C-4), 39.5 (C-12), 37.2 (C-1), 36.5 (C-20), 36.7 (C-10), 33.4 (C-22), 31.7 (C-2), 31.2 (C-7), 31.6 (C-8), 28.9 (C-25), 28.5 (C-16), 25.7 (C-23), 24.2 (C-15), 23.6 (C-28), 21.7 (C-11), 20.4 (C-26), 19.3 (C-27), 19.3 (C-19), 19.0 (C-21), 11.4 (C-18), 11.3 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为 β -谷甾醇。

化合物 **8**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, Pyr-*d*₅) δ : 3.94 (1H, m, H-3), 5.36 (1H, d, J = 2.6 Hz, H-6), 0.69 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-21), 0.88 (3H, d, J = 7.1 Hz, H-26), 0.90 (3H, d, J = 7.1 Hz, H-27), 0.91 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-29), 5.07 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'), 4.01 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-2'), 4.23 (1H, m, H-3'), 4.23 (1H, m, H-4'), 3.94 (1H, m, H-5'), 4.42 (1H, d, J = 11.7 Hz, H-6'a), 4.37 (1H, dd, J = 11.7, 4.7 Hz, H-6'b); ¹³C-NMR (100 MHz, Pyr-*d*₅) δ : 141.4 (C-5), 122.4 (C-6), 103.1 (C-1'), 79.1 (C-3'), 79.0 (C-3), 78.6 (C-5'), 75.9 (C-2'), 72.2 (C-4'), 63.4 (C-6'), 57.3 (C-14), 56.8 (C-17), 50.9 (C-9), 46.6 (C-24), 43.0 (C-13), 40.5 (C-12), 40.0 (C-4), 38.0 (C-1), 37.4 (C-10), 36.9 (C-20), 34.7 (C-22), 32.7 (C-7), 32.6 (C-8), 30.8 (C-2), 30.0 (C-25), 29.3 (C-16), 27.0 (C-23), 25.0 (C-15), 23.9 (C-28), 21.8 (C-11), 20.5 (C-27), 19.9 (C-26), 19.7 (C-19), 19.5 (C-21), 12.7 (C-29), 12.5 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为 β -胡萝卜素。

化合物 **9**: 无色片状结晶(甲醇), mp 199~201 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.33 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.27 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 6.76 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为原儿茶酸。

化合物 **10**: 灰白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.02 (1H, s, NH-3), 10.83 (1H, brs, 1-NH), 7.41 (1H, d, J = 5.7 Hz, H-6), 5.45 (1H, d, J = 5.7 Hz, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.0 (C-4), 151.2 (C-2), 141.9 (C-6), 99.9 (C-5)。以上数据与

文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为尿嘧啶。

化合物 **11**: 淡黄色无定形粉末, mp 255~257 °C, FeCl₃、Mg-HCl 及 Molish 反应阳性, EI-MS m/z : 593 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.84 (3H, s, 4'-OCH₃), 6.45 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.94 (1H, s, H-3), 7.14 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 8.05 (2H, d, J = 7.0 Hz, H-2', 6'), 12.9 (1H, s, 5-OH), 1.07 (3H, d, J = 6.4 Hz, Rha-H-6), 4.54 (1H, s, Rha-H-1), 5.06 (1H, d, J = 7.3 Hz, Glc-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 55.3 (4'-OCH₃), 94.5 (C-8), 99.6 (C-6), 104.3 (C-3), 105.5 (C-10), 114.4 (C-3'), 114.4 (C-5'), 122.8 (C-1'), 128.2 (C-2'), 128.2 (C-6'), 156.6 (C-9), 161.5 (C-5), 162.2 (C-4'), 162.6 (C-7), 164.1 (C-2), 182.3 (C-4), 65.8 (Glc-C-6), 69.3 (Glc-C-4), 73.3 (Glc-C-2), 75.4 (Glc-C-5), 76.0 (Glc-C-3), 99.8 (Glc-C-1), 17.5 (Rha-C-6), 68.5 (Rha-C-5), 70.5 (Rha-C-2), 71.2 (Rha-C-3), 72.3 (Rha-C-4), 100.4 (Rha-C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为蒙花苷。

化合物 **12**: 淡黄色粉末(甲醇), mp > 300 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.57 (1H, brs, 7-OH), 10.57 (1H, brs, 4'-OH), 7.90 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-2'), 7.90 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-3'), 6.91 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5'), 6.75 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.3 (C-7), 102.6 (C-3), 181.5 (C-4), 161.7 (C-5), 98.8 (C-6), 163.8 (C-2), 94.2 (C-8), 157.3 (C-9), 103.5 (C-10), 120.9 (C-1), 128.2 (C-2'), 128.2 (C-6'), 116.2 (C-3'), 116.2 (C-5'), 160.8 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为芹菜素。

化合物 **13**: 黄色细针晶(甲醇), mp 251~253 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.81 (3H, d, J = 6.0 Hz, Rha-5-CH₃), 3.08~3.30 (1H, m, Rha-H-4), 3.08~3.30 (1H, m, Rha-H-5), 3.46~3.52 (1H, m, Rha-H-3), 3.94~3.99 (1H, m, Rha-H-2), 5.24 (1H, d, J = 1.7 Hz, Rha-H-1), 6.20 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 6.38 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.87 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 7.26 (1H, dd, J = 8.7, 2.0 Hz, H-6'), 7.29 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 9.36, 9.73, 10.89 (各 1H, brs, 7,3',4'-OH), 12.66 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 17.8 (Rha-C-6), 70.3 (Rha-C-5), 70.6 (Rha-C-3), 70.8 (Rha-C-2), 71.5 (Rha-C-4), 93.9 (C-8), 99.0 (C-6),

102.2 (Rha-C-1), 104.4 (C-10), 115.7 (C-2'), 115.9 (C-5'), 120.9 (C-6'), 121.0 (C-1'), 134.7 (C-3), 145.7 (C-3'), 148.9 (C-4'), 156.9 (C-9), 157.8 (C-2), 161.8 (C-5), 164.8 (C-7), 178.3 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为槲皮苷。

化合物 **14**: 黄色针晶(甲醇), mp 259~262 °C, 盐酸-镁粉反应阳性, EI-MS m/z : 284 $[M]^+$ 。H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, s, 8-OH), 7.94 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.90 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-6), 6.87 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 3.88 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.2 (C-4), 164.6 (C-7), 162.8 (C-2), 161.9 (C-5), 157.8 (C-9), 128.9 (C-2', 6'), 122.0 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 105.3 (C-10), 103.3 (C-3), 99.3 (C-6), 94.3 (C-8), 55.4 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为金合欢素。

化合物 **15**: 淡黄色结晶(甲醇), mp 260~262 °C, 盐酸-镁粉和 Molish 反应均为阳性, 酸水解检出葡萄糖。H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 8.05 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 7.14 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 6.95 (1H, s, H-3), 6.86 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.46 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 5.08 (1H, d, J = 7.4 Hz, Glc-H-1), 3.87 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.9 (C-2), 103.9 (C-3), 182.2 (C-4), 161.6 (C-5), 99.7 (C-6), 163.2 (C-7), 95.1 (C-8), 157.1 (C-9), 105.6 (C-10), 55.73 (C-4'-OCH₃), 122.8 (C-1'), 128.6 (C-2'), 114.8 (C-3'), 162.3 (C-4'), 114.7 (C-5'), 128.6 (C-6'), 100.1 (Glc-C-1), 73.3 (Glc-C-2), 76.6 (Glc-C-3), 69.7 (Glc-C-4), 76.3 (Glc-C-5), 60.8 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为金合欢素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **16**: 淡黄色针状结晶(甲醇), mp 194 °C。H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.32 (2H, s, H-2, 6), 3.87 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 170.0 (C-7), 149.0 (C-3, 5), 142.0 (C-4), 122.1 (C-1), 108.7 (C-2, 6), 59.9 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **16** 为 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸。

参考文献

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.

- [2] 詹亚华. 中国神农架中药资源 [M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 1994.
- [3] 植 飞, 孔令飞, 彭司勋. 中药大蓟的化学及药理研究进展 [J]. 中草药, 2001, 31(7): 664-667.
- [4] 张 悦, 阮汉利, 张勇慧, 等. 鄂西大蓟的化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(1): 58-59.
- [5] 张 悦, 阮汉利, 张勇慧, 等. 鄂西大蓟化学成分的研究 [J]. 医药导报, 2007, 26(12): 1425-1426.
- [6] Yang N Y, Wang L Y, Zhang Y W. Immunological activities of components from leaves of *Liriodendron chinensis* [J]. *Chin Herb Med*, 2015, 7(3): 279-282.
- [7] Morandat S, Bortolato M, Anker G, et al. Plasmalogens protect unsaturated lipids against UV-induced oxidation in monolayer [J]. *Biochim Biophys Acta*, 2003, 1616(2): 137-146.
- [8] 马春辉, 李伯刚, 徐 庆, 等. 柳叶忍冬的化学成分研究 [J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(4): 487-495.
- [9] Ma X M, Di D L, Shi Y P. Triterpenoids and steroids from *Ixeridium gracile* [J]. *Chem Nat Compd*, 2008, 44(3): 399-401.
- [10] 滑 艳, 何 荔, 汪汉卿. 白茎绢蒿化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(3): 219-221.
- [11] 李 伟, 时圣明, 唐 云, 等. 合子草化学成分的研究 (I) [J]. 中草药, 2014, 45(15): 2143-2147.
- [12] Chadwick L R, Nikolic D, Burdette J E, et al. Estrogens and congeners from Spent hops (*Humulus lupulus*) [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(12): 2024-2032.
- [13] 马趣环, 石晓峰, 范 彬, 等. 糙叶败酱正丁醇部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(11): 1593-1596.
- [14] Ding Z G, Zhao J Y, Yang P W. ¹H and ¹³C NMR assignments of eight nitrogen containing compounds from *Nocardia alba* sp. nov (YIM 30243^T) [J]. *Magn Reson Chem*, 2009, 47(4): 366-370.
- [15] Quintin J, Lewin G. Semisynthesis of linarin, acacetin, and 6-Iodoapigenin derivatives from diosmin [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(9): 1624-1627.
- [16] Miyazawa M, Hisama M. Antimutagenic activity of flavonoids from *Chrysanthemum morifolium* [J]. *Biosci Biotech Biochem* 2003, 67(10): 2091-2099.
- [17] Pyo M K, Lee Y Y, Yun-Choi H S. Anti-platelet effect of the phenolic constituents isolated from the leaves of *Magnolia obovata* [J]. *Nat Prod Sci*, 2002, 8(4): 147-151.
- [18] Li Y L, Li J, Wang N L, et al. Flavonoids and a new polyacetylene from *Bidens parviflora* Willd [J]. *Molecules*, 2008, 13(8): 1931-1941.
- [19] 李药兰, 苏妙贤, 岑颖洲, 等. 小紫金牛的化学成分研究 [J]. 中药材, 2006, 29(4): 331-333.