

祁州漏芦花化学成分研究

杜月, 王晓琴*, 包保全, 黄慧

内蒙古医科大学药学院, 内蒙古 呼和浩特 010110

摘要: 目的 对祁州漏芦 *Rhaponticum uniflorum* 的花序进行化学成分研究。方法 利用大孔树脂、硅胶、MCI、Sephadex LH-20 等柱色谱技术分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从漏芦花乙醇提取物中分离鉴定了 17 个化合物, 其中 11 个黄酮类: 5,7,4'-三羟基-3'-甲氧基黄酮 (1)、槲皮素-3'-O-甲醚 (2)、芹菜素 (3)、山柰酚 (4)、木犀草素 (5)、槲皮素 (6)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸乙酯 (7)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷 (8)、槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷 (9)、芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷 (10)、芹菜素-6,8-二-C- β -D-葡萄糖苷 (11); 2 个木脂素类: 泥胡木脂素 B 苷 (12)、泥胡木脂素 B (13); 2 个植物蜕皮激素类: 蜕皮甾酮 (14) 和土克甾酮 (15); 其余 2 个为熊果酸 (16) 和 3,5-O-二咖啡酰基-奎宁酸 (17)。结论 化合物 1、2、7~10、12、13 为首次从漏芦属植物中分离得到, 化合物 1、2、7~17 为首次从祁州漏芦花序中分离得到。

关键词: 祁州漏芦花; 5,7,4'-三羟基-3'-甲氧基黄酮; 槲皮素-3'-O-甲醚; 泥胡木脂素 B 苷; 蜕皮甾酮; 黄酮类; 木脂素
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)16-2817-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.16.006

Chemical constituents from flowers of *Rhaponticum uniflorum*

DU Yue, WANG Xiao-qin, BAO Bao-quan, HANG Hui

School of Pharmacy, Inner Mongolia Medical University, Hohhot 010110, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the flowers of *Rhaponticum uniflorum*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by macroporous resin, silica gel, Sephadex LH-20, and MCI column chromatographies. Their structures were determined by physicochemical properties and spectral data. **Results** Seventeen compounds were isolated from the ethanol extract in the flowers of *R. uniflorum*. Among them, eleven flavones were identified as 5,7,4'-trihydroxy-3'-methoxyflavone (1), quercetin-3'-O-methyl ether (2), apigenin (3), kaempferol (4), luteolin (5), quercetin (6), apigenin-7-O- β -D-glycuronate ethyl ester (7), kaempferol-3-O- α -L-rhamnoside (8), quercetin-3-O- α -L-rhamnoside (9), apigenin-7-O- β -D-glucopyranoside (10), and apigenin-6,8-di-C- β -D-glucoside (11); Two lignans were hemislin B glucoside (12) and hemislin B (13); Two phytoecdysones were ecdysterone (14) and turkesterone (15); Others were ursolic acid (16) and 3,5-O-dicaffeoyl quinic acid (17). **Conclusion** Compounds 1, 2, 7—10, 12 and 13 are isolated from the plants of *Rhaponticum* Cass. for the first time, and the compounds 1, 2, and 7—17 are found from the flowers of *R. uniflorum* for the first time.

Key words: flowers of *Rhaponticum uniflorum*; 5,7,4'-trihydroxy-3'-methoxyflavone; quercetin-3'-O-methyl ether; hemislin B glucoside; ecdysterone; flavonoids; lignans

祁州漏芦花为菊科 (Compositae) 漏芦属 *Stemmacantha* Cass. 植物祁州漏芦 *Rhaponticum uniflorum* (L.) DC 的干燥头状花序, 是蒙医专用习用药材, 收载于《中华人民共和国卫生部药品标准》(蒙药分册)。祁州漏芦花在蒙药单方、复方中常用, 蒙药名为洪古尔-珠尔, 具有“杀粘”、清热、解毒、理气、止痛等功效, 主治感冒、心热痢疾、血热及传染

性热症^[1]。祁州漏芦的根入中药, 始载于《神农本草经》, 列为上品, 有清热解毒、消痈、下乳、舒筋通脉的功效。近年来, 国内外学者对祁州漏芦的研究都集中在其根的研究上, 对花的研究相对较少, 尤其是化学成分及其生物活性缺乏系统的研究, 尚不足以阐明其药效物质基础。

为进一步阐明特色蒙药祁州漏芦花的主要化学

收稿日期: 2016-01-14

基金项目: 内蒙古自治区科技创新引导项目 (2015cztxyd02)

作者简介: 杜月 (1989—), 女, 硕士研究生。Tel: 15849325585 E-mail: 460820684@qq.com

*通信作者 王晓琴 (1976—), 女, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事中蒙药活性成分分布规律及质量控制研究。

Tel: 13948816535 E-mail: nywangxiaojin@163.com

成分, 本实验对其进行了系统的研究, 分离并鉴定了 17 个化合物, 其中 11 个黄酮类: 5,7,4'-三羟基-3'-甲氧基黄酮 (5,7,4'-trihydroxy-3'-methoxyflavone, **1**)、槲皮素-3'-*O*-甲醚 (quercetin-3'-*O*-methyl ether, **2**)、芹菜素 (apigenin, **3**)、山柰酚 (kaempferol, **4**)、木犀草素 (luteolin, **5**)、槲皮素 (quercetin, **6**)、芹菜素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸乙酯 (apigenin-7-*O*- β -*D*-glycuronate ethyl ester, **7**)、山柰酚-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷 (kaempferol-3-*O*- α -*L*-rhamnoside, **8**)、槲皮素-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷 (quercetin-3-*O*- α -*L*-rhamnoside, **9**)、芹菜素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸苷 (apigenin-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **10**)、芹菜素-6,8-二-*C*- β -*D*-葡萄糖苷 (apigenin-6,8-di-*C*- β -*D*-glucoside, **11**); 2 个木脂素类: 泥胡木脂素 B 苷 (hemislin B glucoside, **12**)、泥胡木脂素 B (hemislin B, **13**); 2 个植物蜕皮激素类: 蜕皮甾酮 (ecdysterone, **14**) 和土克甾酮 (turkesterone, **15**); 其余 2 个为熊果酸 (ursolic acid, **16**) 和 3,5-*O*-二咖啡酰基-奎宁酸 (3,5-*O*-dicaffeoyl quinic acid, **17**)。其中, 化合物 **1**、**2**、**7**~**10**、**12**、**13** 为首次从漏芦属植物中分离得到, 化合物 **1**、**2**、**7**~**17** 为首次从祁州漏芦花序中分离得到。

研究进一步揭示了祁州漏芦花中的主要化合物类群是黄酮类和木脂素类化合物, 首次从花序中分到了蜕皮甾酮和土克甾酮, 其也是根的主要药效成分。

1 仪器与材料

Bruker AVANCEIII 500 MHz 核磁共振光谱仪 (德国 Bruker); LCQ Advantage MAX 液质联用仪 (美国 Thermo); GoodSee-II 型薄层色谱摄影仪 (上海科哲生化科技有限公司); 大孔吸附树脂 (天津南开化工厂); MCI (日本三菱公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂); 所用溶剂均为分析纯。

药材购买于内蒙古蒙药材公司, 由内蒙古医科大学渠弼教授鉴定为祁州漏芦 *Rhaponticum uniflorum* (L.) DC 的干燥头状花序。标本 (20120324) 保存于内蒙古医科大学药学院生药教研室。

2 提取与分离

漏芦花药材 4.20 kg, 95%乙醇和 50%乙醇分别加热回流提取 2 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩回收乙醇至无醇味, 用水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、饱和正丁醇萃取。

醋酸乙酯萃取部分减压浓缩, 得浸膏 125.1 g。经硅胶柱色谱, 三氯甲烷-甲醇 (10:0→2:8) 梯度洗

脱, 收集 180 个流分, 经 TLC 检查, 合并相同流分。分别将以下 11 个组分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱反复纯化: Fr. 29~30、Fr. 31~32 分别得到化合物 **1** (16 mg)、**13** (30 mg); Fr. 33~35 得到化合物 **16** (33 mg)、**2** (21 mg); Fr. 39~50 得到化合物 **3** (49 mg)、**4** (35 mg); Fr. 55~80、Fr. 81~83、Fr. 84~85、Fr. 89、Fr. 92~107、Fr. 126~133 和 Fr. 151~159 依次得到化合物 **5** (43 mg)、**6** (40 mg)、**12** (120 mg)、**7** (14 mg)、**8** (22 mg)、**9** (66 mg) 和 **14** (105 mg)。

正丁醇萃取部分减压浓缩, 得浸膏 195.4 g。以水溶解混悬后, 上 D101 型大孔吸附树脂, 用乙醇 (10%~95%) -水梯度洗脱, 洗脱液浓缩得各部位。将 30%乙醇洗脱部位经 MCI 柱色谱, 以甲醇-水梯度洗脱, 每 250 mL 为 1 个流分, 共收集 70 个流分, 经 TLC 检查, 合并相同流分。Fr. 29~30、Fr. 31~35、Fr. 38~40 和 Fr. 68~69 经 Sephadex LH-20 凝胶、反相 ODS 色谱反复纯化, 得到化合物 **10** (90 mg)、**11** (75 mg)、**15** (22 mg) 和 **17** (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末。10%硫酸-乙醇显色为黄色。ESI-MS m/z : 301 [M+H]⁺, 323 [M+Na]⁺, 确定相对分子质量为 300。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 7-OH), 9.98 (1H, s, 4'-OH), 7.57 (2H, dd, $J=2.0, 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-5'), 6.80 (1H, s, H-3), 6.51 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-6), 3.89 (3H, s, 3'-CH₃O); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道一致^[2], 故鉴定该化合物为 5,7,4'-三羟基-3'-甲氧基黄酮。

化合物 **2**: 黄色粉末。10%硫酸-乙醇显色为黄色。ESI-MS m/z : 339 [M+Na]⁺, 确定相对分子质量为 316。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.47 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 9.75 (1H, s, 3-OH), 9.45 (1H, s, 4'-OH), 7.75 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-2'), 7.69 (1H, dd, $J=2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 6.94 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.48 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 3.84 (3H, s, 3'-CH₃O); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道一致^[3], 故鉴定该化合物为槲皮素-3'-*O*-甲醚。

化合物 **3**: 黄色粉末。10%硫酸-乙醇显色为黄色。ESI-MS m/z : 271 [M+H]⁺, 293 [M+Na]⁺, 确定相对分子质量为 270。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.61 (2H, brs, 7,

表 1 化合物 1~10 的 ¹³C-NMR 数据
Table 1 ¹³C-NMR data for compounds 1—10

碳位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	164.6	147.8	164.6	146.7	164.6	148.2	164.2	158.6	156.9	164.8
3	103.7	136.3	103.3	135.6	103.3	136.2	103.1	136.3	134.7	103.6
4	182.2	176.4	182.2	175.8	182.1	176.3	181.9	179.7	178.2	182.5
5	161.9	161.2	161.9	160.6	161.9	161.2	161.3	163.3	161.8	161.8
6	99.3	98.7	99.3	98.1	99.3	98.6	99.2	99.9	99.1	99.6
7	164.1	164.4	164.2	163.8	164.3	164.3	162.4	165.9	164.6	162.9
8	94.5	94.1	94.4	93.4	94.4	93.8	94.6	94.8	94.1	95.1
9	157.8	156.6	157.8	156.1	157.7	156.6	157.0	159.3	157.8	157.4
10	104.2	103.5	104.2	103.0	104.2	103.5	105.4	106.0	104.5	105.9
1'	122.0	122.4	121.6	121.6	122.0	122.4	120.9	122.7	121.6	121.4
2'	110.7	115.9	128.9	129.4	113.8	115.5	128.5	132.0	115.9	129.1
3'	148.5	147.1	116.4	115.3	146.2	145.5	115.9	116.6	145.7	116.5
4'	151.2	149.3	161.6	159.1	150.1	147.2	161.1	161.6	148.9	161.6
5'	116.2	116.0	116.4	115.3	116.4	116.1	115.9	116.6	116.1	116.5
6'	120.8	122.2	128.9	129.4	119.4	120.4	128.5	132.0	121.2	129.1
3'-CH ₃ O	56.4	56.2								
1''							99.4	103.5	102.3	99.8
2''							72.7	72.1	70.8	73.2
3''							75.4	72.2	71.1	76.1
4''							71.2	73.2	71.6	71.7
5''							75.2	72.0	70.5	75.8
6''							168.6	17.7	18.0	170.6
1'''							60.6			
2'''							13.8			

4'-OH), 7.93 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道一致^[4], 故鉴定该化合物为芹菜素。

化合物 4: 黄色粉末。10%硫酸-乙醇显色为黄色。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.48 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 10.10 (1H, s, 3-OH), 9.40 (1H, s, 4'-OH), 8.04 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道一致^[5], 故鉴定该化合物为山柰酚。

化合物 5: 黄色粉末。10%硫酸-乙醇显色为黄色。ESI-MS *m/z*: 287 [M+H]⁺, 309 [M+Na]⁺, 确定相对分子质量为 286。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.99 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 7-OH), 9.94 (1H, s, 3'-OH), 9.44 (1H, s, 4'-OH), 7.43 (2H, m, H-2', 6'), 6.91 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.69 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H,

d, *J* = 1.5 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道一致^[6], 故鉴定该化合物为木犀草素。

化合物 6: 黄色粉末。10%硫酸-乙醇显色为黄色。ESI-MS *m/z*: 325 [M+Na]⁺, 确定相对分子质量为 302。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.49 (1H, s, 5-OH), 10.79 (1H, brs, 7-OH), 9.59 (1H, brs, 3-OH), 9.34 (1H, s, 3'-OH), 9.28 (1H, s, 4'-OH), 7.67 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.5 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道一致^[7], 故鉴定该化合物为槲皮素。

化合物 7: 淡黄白色固体。10%硫酸-乙醇显色为黄色。ESI-MS *m/z*: 473 [M-H]⁻, 确定相对分子质量为 474。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.99 (1H, s, 5-OH), 10.42 (1H, s, 4'-OH), 7.96 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.88 (1H, s, H-3), 6.86 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.47 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.58 (1H, d, *J* = 4.5 Hz,

Glc-H-1); 葡萄糖醛酸乙酯部分: 4.14 (2H, m, H-1'''), 1.20 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定该化合物为芹菜素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸乙酯。

化合物 **8**: 黄色粉末。10%硫酸-乙醇显色为黄色。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, MeOD) δ : 7.76 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.37 (1H, s, Rha-H-1''), 0.92 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, Rha-H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, MeOD) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定该化合物为山柰酚-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 **9**: 黄色粉末。10%硫酸-乙醇显色为黄色。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.67 (1H, s, 5-OH), 10.89 (1H, s, 7-OH), 9.73 (1H, s, 3'-OH), 9.36 (1H, s, 4'-OH), 7.31 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.26 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.26 (1H, s, Rha-H-1''), 0.83 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, Rha-H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道一致^[10], 故鉴定该化合物为槲皮素-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 **10**: 淡黄白色固体。10%硫酸-乙醇显色为黄色。ESI-MS m/z : 473 [M-H]⁻, 确定相对分子质量为 474。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.99 (1H, s, 5-OH), 10.43 (1H, s, 4'-OH), 7.96 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.88 (1H, s, H-3), 6.86 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.47 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.33 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道一致^[11], 故鉴定该化合物为芹菜素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸苷。

化合物 **11**: 黄色粉末。10%硫酸-乙醇显色为黄色。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.71 (1H, s, 5-OH), 10.37 (1H, s, 7-OH), 9.37 (1H, s, 4'-OH), 8.03 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.81 (1H, s, H-3), 6-*C*- β -Glu: 4.76 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1'), 8-*C*- β -Glu: 4.80 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-1'), 3.22~3.88 (10H, m, sugar proton); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.6 (C-2), 103.1 (C-3), 182.8 (C-4), 159.1 (C-5), 108.0 (C-6), 161.7 (C-7), 105.8 (C-8), 155.6 (C-9), 104.4 (C-10), 122.0 (C-1'),

129.5 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 161.3 (C-4'), 6-*C*- β -Glu: 73.8 (C-1'), 71.4 (C-2'), 78.3 (C-3'), 69.5 (C-4'), 81.4 (C-5'), 60.3 (C-6'), 8-*C*- β -Glu: 74.5 (C-1'), 72.4 (C-2'), 79.3 (C-3'), 71.1 (C-4'), 82.4 (C-5'), 61.8 (C-6')。以上波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定该化合物为芹菜素-6,8-二-*C*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **12**: 白色晶体 (甲醇)。10%硫酸-乙醇显色为暗粉色。ESI-MS m/z : 531 [M-H]⁻, 确定相对分子质量为 532, 分子式 $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.37 (1H, brs, H-2), 7.21 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.31 (1H, dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, H-6), 7.44 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-7), 3.69 (3H, s, 3-OMe), 6.80 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.85 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.76 (1H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-6'), 2.93 (1H, dd, $J = 3.5, 14.0$ Hz, H-7'a), 2.63 (1H, m, H-7'b), 4.11 (1H, brs, H-8'), 4.29 (1H, t-like, $J = 9.0, 7.5$ Hz, H-9'a), 4.18 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-9'b), 3.72 (3H, s, 3'-OMe), 3.84 (3H, s, 4'-OMe), 5.03 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-1), 3.26 (1H, m, Glc-2), 3.38 (1H, m, Glc-3), 3.17 (1H, m, Glc-4), 3.31 (1H, m, Glc-5), 3.47, 3.71 (各 1H, m, Glc-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 127.9 (C-1), 114.2 (C-2), 149.4 (C-3), 148.6 (C-4), 115.6 (C-5), 124.4 (C-6), 136.5 (C-7), 127.2 (C-8), 172.4 (C-9), 130.7 (C-1'), 113.2 (C-2'), 149.1 (C-3'), 148.0 (C-4'), 112.3 (C-5'), 121.3 (C-6'), 36.4 (C-7'), 38.6 (C-8'), 69.7 (C-9'), 55.9 (3-OMe), 55.8 (3'-OMe), 56.2 (4'-OMe), 100.2 (Glc-1), 73.6 (Glc-2), 77.6 (Glc-3), 70.0 (Glc-4), 77.3 (Glc-5), 61.1 (Glc-6)。以上波谱数据与文献报道一致^[13], 鉴定化合物 **12** 为泥胡木脂素 B 苷, 该化合物只在菊科药用植物泥胡菜中分离得到过。

化合物 **13**: 淡黄白色晶体 (甲醇)。UV 检测 365nm 下显绿色荧光, 254nm 下显暗斑。10%硫酸-乙醇几无显色。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.38 (1H, brs, H-2), 6.90 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.33 (1H, brs, H-6), 7.44 (1H, brs, H-7), 3.67 (3H, s, 3-OMe), 6.74 (1H, brs, H-2'), 6.71 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.67 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 2.97 (1H, m, H-7'a), 2.54 (1H, m, H-7'b), 3.92 (1H, brs, H-8'), 4.21 (1H, t-like, H-9'a), 4.15 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-9'b), 3.57 (3H, s, 3'-OMe), 3.92 (3H, s, 4'-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 126.9 (C-1), 112.1 (C-2), 149.1 (C-3), 146.9 (C-4), 112.1 (C-5), 124.7 (C-6), 136.9 (C-7), 126.1 (C-8), 172.5 (C-9), 130.9 (C-1'),

113.6 (C-2'), 148.3 (C-3'), 147.9 (C-4'), 112.9 (C-5'), 121.4 (C-6'), 36.4 (C-7'), 39.3 (C-8'), 69.4 (C-9'), 55.8 (3-OMe), 55.6 (3'-OMe), 56.5 (4'-OMe)。将化合物 **13** 的数据与 **12** 的相比少 1 个葡萄糖基, 其他基本一致。故鉴定化合物 **13** 为泥胡木脂素 B^[13]。

化合物 **14**: 白色针状结晶 (甲醇)。10%硫酸-乙醇显色为紫色。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.83 (1H, brs, H-7), 1.22 (3H, s, H-21), 1.21 (6H, s, H-26, 27), 0.98 (3H, s, H-18), 0.91 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 37.4 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 51.8 (C-5), 206.5 (C-6), 122.2 (C-7), 168.0 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.1 (C-11), 31.8 (C-12), 48.5 (C-13), 85.3 (C-14), 32.5 (C-15), 21.6 (C-16), 50.6 (C-17), 18.1 (C-18), 24.5 (C-19), 77.9 (C-20), 21.5 (C-21), 78.5 (C-22), 27.4 (C-23), 42.4 (C-24), 71.3 (C-25), 29.8 (C-26), 29.0 (C-27)。以上波谱数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **14** 为蜕皮甾酮。

化合物 **15**: 白色针状结晶 (甲醇)。10%硫酸-乙醇显色为灰褐色。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.60 (1H, brs, H-7), 1.14 (3H, s, H-21), 1.05 (6H, s, H-26, 27), 0.90 (3H, s, H-18), 0.72 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 39.4 (C-1), 67.4 (C-2), 67.2 (C-3), 51.5 (C-5), 203.7 (C-6), 121.3 (C-7), 163.9 (C-8), 41.8 (C-9), 38.7 (C-10), 67.9 (C-11), 42.9 (C-12), 47.3 (C-13), 83.3 (C-14), 30.8 (C-15), 20.7 (C-16), 48.9 (C-17), 18.5 (C-18), 24.6 (C-19), 76.6 (C-20), 21.4 (C-21), 76.1 (C-22), 26.5 (C-23), 30.4 (C-24), 69.2 (C-25), 29.5 (C-26), 30.4 (C-27)。以上波谱数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **15** 为土克甾酮。

化合物 **16**: 白色粉末。10%硫酸-乙醇显色为粉红色。ESI-MS *m/z*: 455 [M-H]⁻, 确定分子式为 C₃₀H₄₈O₃, 其 TLC 上展开斑点的 R_f 值及显色行为均与熊果酸对照品一致, 故鉴定化合物 **16** 为熊果酸。

化合物 **17**: 黄白色粉末, 具吸湿性。10%硫酸-乙醇显色为粉色。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 奎宁酸部分: 2.26 (2H, m, H-2), 5.01 (1H, m, H-3), 3.98 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-4), 5.27 (1H, brs, H-5), 2.30 (1H, brd, H-6a), 1.70 (1H, m, H-6b); 咖啡酰基部分: 7.01, 6.89 (各 1H, brs, H-2, 2'), 6.61, 6.51 (各 1H, brs, H-5, 5'), 6.87, 6.65 (各 1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6, 6'), 7.42, 7.38 (各 1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7, 7'), 6.20, 6.08

(各 1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8, 8'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 奎宁酸部分: 79.8 (C-1), 32.2 (C-2, 6), 66.3 (C-3), 71.5 (C-4), 73.3 (C-5), 172.9 (C-7), 咖啡酰基部分: 125.7, 125.6 (C-1, 1'), 116.2, 115.8 (C-2, 2'), 146.1, 146.0 (C-3, 3'), 148.9, 148.5 (C-4, 4'), 116.3, 116.2 (C-5, 5'), 121.4, 120.4 (C-6, 6'), 145.8, 145.3 (C-7, 7'), 114.8, 114.4 (C-8, 8'), 166.5, 165.7 (C-9, 9')。以上波谱数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **17** 为 3,5-*O*-二咖啡酰基-奎宁酸。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (蒙药卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 罗超, 陈重, 张文芳, 等. 蛇足石杉化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2407-2409.
- [3] Barbera O, Sanz J F, Sanchez-Parareda J, et al. Further flavonol glycosides from *Anthyllis onobrychioides* [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(3): 2361-2365.
- [4] 温建辉, 倪付勇, 赵祎武, 等. 山银花化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(13): 1883-1886.
- [5] 张晓丹, 刘向前, 李丽丽, 等. 黄水枝化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(12): 1886-1888.
- [6] 邹建华, 杨峻山. 短瓣金莲花的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(5): 733-735.
- [7] 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.
- [8] Ahmed A A, Mabry T J, Matlin S A. Flavonoids of the flowers of *Silybum* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(6): 1751-1753.
- [9] 郑万金, 仲英, 孙敬勇, 等. 瓦松的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 859-862.
- [10] 叶冠, 范明松, 黄成钢. 芨芨草中的黄酮类化学成分分离与鉴定 [J]. 中草药, 2006, 37(6): 821-823.
- [11] 关键. 透骨草化学成分及药理活性研究 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2012.
- [12] Chen X, Veitch N C, Houghton P J, et al. Flavone C-glycosides from *Viola yedoensis* Makino [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51, (10): 1204-1207.
- [13] Ren Y L, Yang J S. Hemislin B glucoside, a new lignan from *Hemistepta lyrata* [J]. *Chin Chem Lett*, 2002, 13(12): 859-861.
- [14] 李希强, 王金辉, 王素贤, 等. 祁州漏芦中的植物甾酮类成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(4): 260-262.
- [15] 滕荣伟, 周志宏, 王德祖, 等. 白花刺参中的咖啡酰基奎宁酸成分 [J]. 波谱学杂志, 2002, 19(2): 107-113.