

• 化学成分 •

槲寄生化学成分研究

曹 朵, 韩 畅, 高 雯, 成 亮, 杨培明*

中国医药工业研究总院上海医药工业研究院 创新药物与制药工艺国家重点实验室, 上海 200437

摘要: 目的 对槲寄生 *Viscum coloratum* 干燥带叶茎枝的化学成分进行研究。方法 采用反复硅胶、Sephadex LH-20 及 ODS 等柱色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质及波谱分析鉴定化合物的结构。槲寄生干燥带叶茎枝用 95%乙醇提取浓缩后用水-氯仿萃取。其中水部位经 D101 大孔树脂, 水-乙醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱后得水和 10%、30%、50%、70%、95%乙醇 6 个部位。结果 在 50%乙醇中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为鼠李秦素-3-*O*-β-*D*-芹菜糖 (1→2)-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (1)、鼠李秦素 (2)、鼠李秦素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (3)、鼠李秦素-3-*O*-β-*D*-(6"-乙酰)-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (4)、高圣草素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (5)、高圣草素-7-*O*-β-*D*-芹菜糖基 (1→2)-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (6)、高圣草-7-*O*-β-*D*-葡萄糖基-4'-*O*-β-*D*-芹菜糖苷 (7)、圣草酚-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (8)、枫香槲寄生苷 (9)。结论 其中化合物 1 为新的黄酮苷类化合物, 命名为槲寄生新苷 IX, 化合物 9 为首次从槲寄生中分离得到。

关键词: 槲寄生; 鼠李秦素-3-*O*-β-*D*-芹菜糖 (1→2)-*O*-β-*D*-葡萄糖苷; 槲寄生新苷 IX; 鼠李秦素; 高圣草素; 枫香槲寄生苷
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)24-4313-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.24.002

Research on chemical constituents from branches and twigs with leaves of *Viscum coloratum*

CAO Duo, HAN Chang, GAO Wen, CHENG Liang, YANG Pei-ming

State Key Laboratory of New Drug and Pharmaceutical Process, Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry, China State Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 200437, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the dry stem leaves parts of *Viscum coloratum*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by various column chromatographies and HPLC. Their structures were determined on the basis of spectroscopic analyses (¹H-NMR, ¹³C-NMR, 2D-NMR, and MS). The dry stem leaves of *V. coloratum* were extracted by 95% ethanol, then concentrated and was extracted by water and chloroform. Then the water part was eluted by the gradient of water and ethanol (100:0→0:100), obtaining the six parts of water, 10% ethanol, 30% ethanol, 50% ethanol, 70% ethanol, and 95% ethanol. **Results** Nine compounds were isolated from the 50% EtOH extract in the dry stem leaves parts of *V. coloratum* with the structures identified as rhamnazin-3-*O*-β-*D*-api (1→2)-*O*-β-*D*-glucoside (1), rhamnazine (2), rhamnazin-3-*O*-β-*D*-glucoside (3), rhamnazin-3-*O*-β-*D*-(6"-acetyl)-*O*-β-*D*-glucoside (4), homeriodictyol-7-*O*-β-*D*-glucoside (5), homeriodictyol-7-*O*-β-*D*-api (1→2)-*O*-β-*D*-glucoside (6), homeriodictyol-7-*O*-β-*D*-glucoside-4'-*O*-β-*D*-apioside (7), homeriodictyol-7-*O*-β-*D*-glucosid (8), and liquidamboside (9). **Conclusion** Compound 1 is a new flavonoid glycoside, named as viscumneoside IX, and the compound 9 is isolated from the dry stem leaves parts of *V. coloratum* first time.

Key words: stem leaves of *Viscum coloratum*; rhamnazin-3-*O*-β-*D*-api (1→2)-*O*-β-*D*-glucoside; viscumneoside IX; rhamnazine; homeriodictyol; liquidamboside

槲寄生 *Visci Herba* 为桑寄生科 (Loranthaceae) (Kom.) Nakai 的干燥带叶茎枝, 常寄生于山楂树、槲寄生属 *Viscum* L. 植物槲寄生 *Viscum coloratum* 杨树、榆树、苹果树等植物, 在我国主要分布于吉

收稿日期: 2016-06-25

作者简介: 曹 朵 (1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为生药学及天然产物化学。Tel: 18101606465 E-mail: caoduo2013@163.com

*通信作者 杨培明 (1959—), 男, 博士生导师, 研究方向为天然产物化学、植物资源的开发与综合利用。

Tel: 13636389841 E-mail: peimingy@163.com

林、辽宁、黑龙江、河北、安徽、山东、江苏等省^[1]。槲寄生味苦，性平，《中国药典》2015 年版记载其具有祛风湿、补肝肾、强筋骨、安胎元等功效，用于治疗风湿痛、腰膝酸软、胎动不安等疾病^[2]。本实验对槲寄生干燥带叶茎枝的水部位进行了系统的化学成分研究，通过各种色谱技术分离得到 9 个化合物，分别鉴定为鼠李秦素-3-*O*- β -*D*-芹菜糖 (1 $\rightarrow$ 2)-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 [rhamnazin-3-*O*- β -*D*-api (1 $\rightarrow$ 2)-*O*- β -*D*-glucoside, **1**]、鼠李秦素 (rhamnazine, **2**)、鼠李秦素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (rhamnazin-3-*O*- β -*D*-glucoside, **3**)、鼠李秦素-3-*O*- β -*D*-(6"-乙酰)-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 [rhamnazin-3-*O*- β -*D*-(6"-acetyl)-*O*- β -*D*-glucoside, **4**]、高圣草素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (homeriodictyol-7-*O*- β -*D*-glucoside, **5**)、高圣草素-7-*O*- β -*D*-芹菜糖基 (1 $\rightarrow$ 2)-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 [homeriodictyol-7-*O*- β -*D*-api (1 $\rightarrow$ 2)-*O*- β -*D*-glucoside, **6**]、高圣草-7-*O*- β -*D*-葡萄糖基-4'-*O*- β -*D*-芹菜糖苷 (homeriodictyol-7-*O*- β -*D*-glucoside-4'-*O*- β -*D*-apioside, **7**)、圣草酚-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (homeriodictyol-7-*O*- β -*D*-glucosid, **8**)、枫香槲寄生苷 (liquidamboside, **9**)。其中化合物 **1** 为新的黄酮苷类化合物，命名为槲寄生新苷 IX，化合物 **9** 首次从槲寄生中分离得到。

1 仪器与材料

UV759S 紫外分光光度仪 (上海精密科学仪器有限公司); Wzz-2s 型旋光仪 (上海精密科学仪器有限公司); X-5 型显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); 制备型液相色谱仪 (LC-8A 型泵, SPD-M10A 型检测器, 日本岛津制作所); INOVA-400 型核磁共振波谱仪 (美国 Varian 公司); Q-TOF microYA019 型四极杆飞行时间质谱仪 (美国 Waters 公司); YMC-Pack ODS-AQ 制备色谱柱 (250 mm $\times$ 20 mm, 5 μ m, 日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 (GE Healthcare 公司); GF₂₅₄ 薄层色谱板和柱色谱硅胶均系烟台芝罘黄务硅胶开发试验厂生产; 所用色谱纯及分析纯有机试剂均为国药集团上海化学试剂公司生产。

槲寄生药材 30 kg, 购自安徽省安庆华氏中药饮片有限公司, 产地为黑龙江尚志县, 经中国医药工业研究总院吴彤研究员鉴定为槲寄生 *Viscum coloratum* (Kom.) Nakai 干燥带叶茎枝, 药材批号 14031901, 标本 (14031901) 保存于上海医药工业研究院中药研究部。

2 提取与分离

槲寄生干燥带叶茎枝 27.0 kg, 粉碎后用 95%乙

醇于 60 $^{\circ}$ C 提取 4 次, 每次 2 h, 合并提取液, 60 $^{\circ}$ C 以下减压浓缩回收溶剂得浸膏。加入约 4.0 L 水分散, 每次再加约 1.8 L 的 CHCl₃ 萃取 3 次, 浓缩后得氯仿层流浸膏和水层流浸膏。水层流浸膏加水约 3.8 L 稀释, 上 D101 大孔树脂用不同比例乙醇-水混合液洗脱得到水和 10%、30%、50%、70%、95% 乙醇 6 个部位。50%乙醇部位 (70.1 g) 经硅胶柱色谱, 依次用醋酸乙酯-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同组分, 共得到 5 个流分 Fr. B1~B5。其中 Fr. B3 (23.0 g) 经反复硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-甲醇 (50:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备 HPLC 分离纯化, 得到化合物 **3** (23.8 mg)、**4** (86.0 mg)、**5** (123.7 mg)、**6** (98.3 mg)、**7** (90.0 mg); Fr. B4 (8.3 g) 用甲醇溶解, 滤过, 分为 2 个部位, 甲醇难溶部位为 Fr. B4-1 (4.5 g), 易溶解的部位为 Fr. B4-2 (3.8 g); Fr. B4-2 经反复硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮 (6:1 $\rightarrow$ 1:2) 梯度洗脱, Sephadex LH-20 柱色谱、半制备型 HPLC 分离纯化, 得到化合物 **1** (21.2 mg)、**2** (35.6 mg)、**8** (22.1 mg)、**9** (30.0 mg)。

对化合物 **1** 中糖组分的酸水解和检测按照文献报道^[3]中记载的方法进行。将化合物 **1** (1.5 mg) 在 2 mL 盐酸二氧六环 (1:1) 中回流 2 h, 蒸干, 用 100 μ L 无水吡啶溶解后加入 200 μ L (0.1 mol/L) 的半胱氨酸甲酯盐酸盐。混合物在 60 $^{\circ}$ C 下加热 1 h, 再加入 2.6 mL 的三甲基硅化试剂 HMDS-TMCS (六甲基二硅氮烷-三甲基氯硅烷-吡啶, 2:1:10), 在 60 $^{\circ}$ C 继续加热 30 min, 反应完全后, 混合物用 2 mL 环己烷萃取, 萃取物进行 GC-MS 分析以鉴定糖的构型。

对照品单糖 (β -*D*-葡萄糖、 β -*D*-芹菜糖均购自麦克林试剂, 质量分数分别为 99% 和 97%) 也采用上述方法处理, 并对其环己烷萃取物进行 GC-MS 分析, 测试结果作为对照。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 647.06 [M+Na]⁺, 663.06 [M+K]⁺, 1 271.12 [2M+Na]⁺, 1 287.15 [2M+K]⁺, 515.05 [M+H-132]⁺ 提示相对分子质量为 624。分子式为 C₂₈H₃₂O₁₆。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.97 (3H, s, 7-OCH₃), 3.5~4.5 (糖上其他质子信号), 5.47 (1H, s, 芹菜糖 C₁-H), 5.69 (1H, d, J = 7.0 Hz, β -*D*-葡萄糖 C₁-H), 6.27 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.58 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.96 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.91 (1H,

d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.63 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 9.12 (1H, s, 4'-OH); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 显示有28个碳信号, 其中56.6、57.0为2个甲氧基碳信号, 结合DEPT谱分析: 110.6 (CH, C-1'''), 78.7 (CH, C-2'''), 81.1 (C, C-3'''), 75.8 (CH_2 C-4'''), 66.9 (CH_2 , C-5''') 与文献报道^[4]中数据基本一致, 提示为芹菜糖上碳信号。 δ_{C} 100.7 (CH, C-1''), 78.4 (CH, C-2''), 78.0 (CH, C-3''), 71.9 (CH, C-4''), 78.8 (CH, C-5''), 62.6 (CH_2 , C-6'') 为葡萄糖上碳信号, 由 ^1H -NMR葡萄糖 C1''-H位 δ_{H} (5.69, $J = 7.0$ Hz) 可提示为 β -葡萄糖。芹菜糖 δ 5.47 (1H, s, C-1''')提示为 β -芹菜糖。

将化合物 **1** 糖水解后进行 GC-MS 分析, 进一步确认为 β -D-吡喃葡萄糖和 β -D-呋喃芹菜糖。由 ESI-MS m/z : 515.05 [$\text{M}-132+\text{H}$], 提示芹菜糖连在末端, 化合物 **1** 与化合物 **2**、**3** 苷元波谱数据基本一致, C-2 位向低场位移 δ 9.0, C-3 向高场位移约 δ 1.0, 与化合物 **3** 一致, 且葡萄糖 C₁-H 与 C-3 相关, 提示母核 3 位被苷化, 由 HMBC 谱可知葡萄糖 C₁-H 与芹菜糖 C₁ 相关, 葡萄糖 C₂ 与芹菜糖 C₁-H 相关, 提示连接方式为芹菜糖 (1 $\rightarrow$ 2)-O- β -D-葡萄糖, 经 Scifinder 数据库检索, 化合物 **1** 为新化合物, 鉴定为鼠李秦素-3-O- β -D-呋喃芹菜糖 (1 $\rightarrow$ 2)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷, 命名为榭寄生新苷 IX (图 1)。具体 ^1H -NMR, ^{13}C -NMR 谱数据归属见表 1。

化合物 **2**: ESI-MS m/z : 383.07 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺, 683.13 [$2\text{M}+\text{Na}$]⁺, 329.06 [$\text{M}-\text{H}$]⁻; ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.82 (6H, s, $2\times\text{OCH}_3$), 6.25 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.51 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.79 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.79 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.62

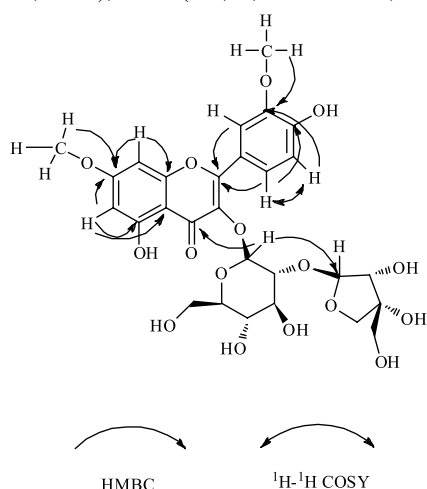


图 1 化合物 **1** 的结构和主要的 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound **1**

表 1 化合物 **1** 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据 (500/125 MHz, CD_3OD)

Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound **1** (500/125 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_{C}	DEPT	δ_{H}	HMBC	COSY
2	158.8	C	—	H-6'	—
3	135.1	C	—	H-1''	—
4	179.5	C	—	—	—
5	163.0	C	—	H-6	—
6	99.0	CH	6.27 (1H, d, $J = 2.5$ Hz)	H-8	H-8
7	167.2	C	—	H-8	—
8	93.1	CH	6.58 (1H, d, $J = 2.5$ Hz)	H-6	H-6
9	158.4	C	—	H-8	—
10	106.9	C	—	H-5	—
1'	123.9	C	—	H-2'	—
2'	114.5	CH	7.96 (1H, d, $J = 2.5$ Hz)	H-6'	H-6'
3'	148.5	C	—	H-5'	—
4'	150.8	C	—	H-6'	—
5'	116.1	CH	6.91 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	H-6'	H-6'
6'	123.5	CH	7.63 (1H, dd, $J = 2.5, 8.0$ Hz)	H-5'	H-5'
OCH_3	57.0	CH_3	3.86 (3H, s)	—	—
OCH_3	56.6	CH_3	3.97 (3H, s)	—	—
1''	100.7	CH	5.70 (1H, d, $J = 7.5$ Hz)	H-1'''	—
2''	78.9	CH	—	—	—
3''	78.1	CH	—	—	—
4''	71.9	CH	—	—	—
5''	78.7	CH	—	—	—
6''	62.6	CH_2	—	—	—
1'''	110.0	CH	5.46 (1H, s)	H-1''	—
2'''	78.7	CH	—	—	—
3'''	81.1	C	—	—	—
4'''	75.8	CH_2	—	—	—
5'''	66.9	CH_2	—	—	—

糖上除端基质子信号外其余质子信号重叠位于 3.5~4.5

Except anomeric protons, others are overlap in 3.5—4.5

(1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 149.1 (C-2), 136.1 (C-3), 178.1 (C-4), 162.4 (C-5), 97.4 (C-6), 165.9 (C-7), 92.5 (C-8), 156.7 (C-9), 105.4 (C-10), 123.0 (C-1'), 113.6 (C-2'), 147.4 (C-3'), 149.0 (C-4'), 115.6 (C-5'), 124.0 (C-6'), 56.0 (OCH_3), 55.9 (OCH_3)。以上数据与文献报道^[4-5]基本一致, 故鉴定化合物 **2** 为鼠李秦素, 结构见图 2。

化合物 **3**: 荧光黄无定形粉末。ESI-MS m/z : 515.03 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺, 1 007.15 [$2\text{M}+\text{Na}$]⁺, 491.06 [$\text{M}-\text{H}$]⁻; ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 3.82 (6H, s,

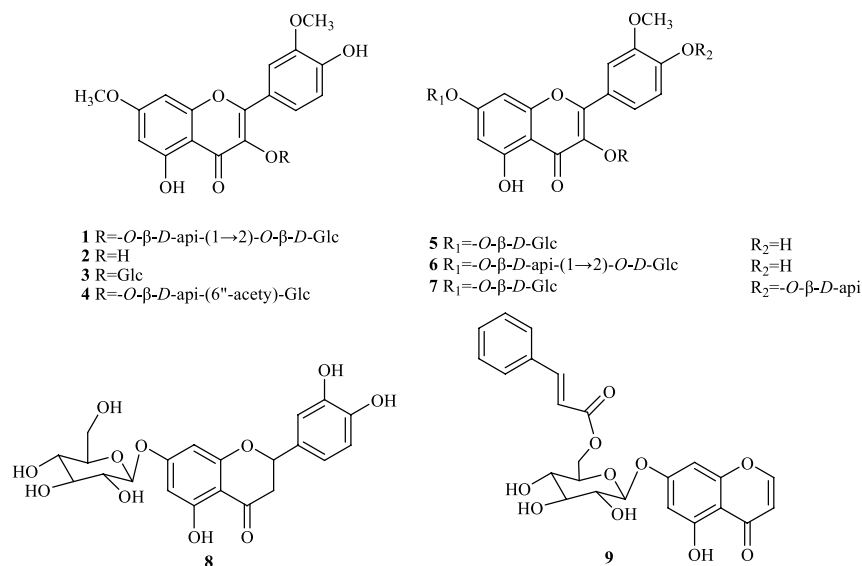


图 2 化合物 1~9 的结构

Fig. 2 Structures of compounds 1—9

2×OCH₃), 3.31~3.70 为葡萄糖其他质子信号, 5.34 (1H, d, J = 7.5 Hz, β-D-葡萄糖 C₁-H), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.82 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.82 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 7.5 (1H, dd, J = 2.0, 8.5 Hz, H-6'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 158.4 (C-2), 135.2 (C-3), 179.6 (C-4), 162.9 (C-5), 99.2 (C-6), 167.4 (C-7), 93.6 (C-8), 159.0 (C-9), 106.7 (C-10), 122.4 (C-1'), 113.8 (C-2'), 148.5 (C-3'), 151.0 (C-4'), 116.1 (C-5'), 123.0 (C-6'), 56.6 (OCH₃), 56.9 (OCH₃), 103.5 (C-1''), 76.0 (C-2''), 78.7 (C-3''), 71.6 (C-4''), 78.1 (C-5''), 60.9 (C-6''). 化合物 3 与化合物 1 苷元波谱数据一致, 其 C-3 位与葡萄糖相连, C-2 位向低场位移 δ 9.0, 以上数据与文献报道^[4,6]基本一致, 故鉴定化合物 3 为鼠李素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 4: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 557.17 [M+Na]⁺, 533.16 [M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 1.70 (1H, s, 6"-COCH₃), 3.84 (6H, s, 2×OCH₃), 5.38 (1H, d, J = 8.0 Hz, β-葡萄糖 C₁-H), 6.27 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.68 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.85 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 7.47 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6'), 7.80 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2'), 9.65 (1H, s, 重水交换信号消失, OH-4'), 12.48 (1H, s, 重水交换信号消失, OH-5'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 158.6 (C-2), 135.4 (C-3), 178.5 (C-4), 163.1 (C-5), 98.6 (C-6), 165.7 (C-7), 93.3 (C-8), 156.9 (C-9), 106.4 (C-10), 122.8 (C-1'), 113.6 (C-2'), 147.6

(C-3'), 150.2 (C-4'), 115.7 (C-5'), 122.8 (C-6'), 56.2 (OCH₃), 56.8 (OCH₃), 102.9 (C-1''), 74.7 (C-2''), 77.2 (C-3''), 70.2 (C-4''), 74.3 (C-5''), 63.1 (C-6''), 170.1 (COCH₃), 21.1 (COCH₃)。以上数据与文献报道^[4]基本一致, 故鉴定化合物 4 为鼠李素-3-O-β-D-(6"-乙酰)-吡喃葡萄糖苷。

化合物 5: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 487.05 [M+Na]⁺, 463.06 [M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 3.86 (3H, s, OCH₃), 2.73 (1H, dd, J = 3.0, 17.2 Hz, H-3), 4.96 (1H, m, 葡萄糖 C₁-H), 5.33 (1H, dd, J = 2.8, 12.8 Hz, H-2), 6.16 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.30 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.90 (1H, dd, J = 8.0, 1.8 Hz, H-6'), 6.81 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 7.06 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 9.35 (1H, s, 4-OH), 12.07 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 81.1 (C-2), 44.3 (C-3), 198.6 (C-4), 164.9 (C-5), 97.0 (C-6), 167.0 (C-7), 98.1 (C-8), 164.6 (C-9), 105.0 (C-10), 131.5 (C-1'), 111.4 (C-2'), 149.2 (C-3'), 148.2 (C-4'), 116.2 (C-5'), 120.7 (C-6'), 56.6 (OCH₃), 103.2 (C-1''), 74.7 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.2 (C-4'), 77.8 (C-5''), 62.4 (C-6'')。以上数据与文献报道^[7-8]基本一致, 故鉴定化合物 5 为高圣草素-7-O-β-O-吡喃葡萄糖苷。

化合物 6: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 619.03 [M+Na]⁺, 1 215.01 [2M+Na]⁺, 487.03 [M+H-132]⁺, 303.01 [M+H-132-162]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 2.73 (1H, dd, J = 3.2, 17.0 Hz, H-3), 3.95 (3H, s, OCH₃), 5.13 (1H, d, J = 7.2 Hz,

β -D-葡萄糖 C₁-H), 5.42 (1H, s, 芹菜糖 C₁-H), 5.49 (1H, dd, J = 2.8, 12.0 Hz, H-2), 6.14 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.28 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.83 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 7.44 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 7.76 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 9.12, 12.04 (各 1H, s, 重水交换信号消失, OH-4', 5); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 81.0 (C-2), 44.4 (C-3), 198.6 (C-4), 165.0 (C-5), 96.9 (C-6), 166.0 (C-7), 98.0 (C-8), 164.6 (C-9), 105.0 (C-10), 130.9 (C-1'), 111.9 (C-2'), 149.2 (C-3'), 148.2 (C-4'), 116.2 (C-5'), 120.8 (C-6'), 56.6 (OCH₃), 99.8 (C-1''), 79.2 (C-2''), 78.3 (C-3''), 71.2 (C-4''), 78.41 (C-5''), 62.3 (C-6''), 108.4 (C-1'''), 78.7 (C-2'''), 78.4 (C-3'''), 75.5 (C-4'''), 66.0 (C-5'''). 以上数据与文献报道^[7,9]一致, 故鉴定为高圣草素-7-O- β -D-呋喃芹菜糖基 (1 $\rightarrow$ 2)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 7: 土黄色无定形粉末。EI-MS m/z : 597.01 [M+H]⁺, 465.03 [M+H-132]⁺, 435.04 [M+H-162]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 2.75 (1H, dd, J = 2.4, 18.0 Hz, H-3), 3.80 (3H, s, OCH₃), 5.05 (1H, d, J = 8.0 Hz, β -葡萄糖 C₁-H), 5.32 (1H, s, 芹菜糖 C₁-H), 5.48 (1H, dd, J = 4.0, 12.0 Hz, H-2), 6.13, 6.15 (2H, s, H-6, 8), 6.80 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 7.02 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 7.10 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 12.03 (1H, s, 重水交换信号消失, OH-5); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 79.8 (C-2), 43.5 (C-3), 197.5 (C-4), 163.2 (C-5), 96.9 (C-6), 165.3 (C-7), 95.8 (C-8), 163.1 (C-9), 103.8 (C-10), 129.6 (C-1'), 111.7 (C-2'), 148.0 (C-3'), 147.4 (C-4'), 115.7 (C-5'), 120.1 (C-6'), 56.2 (OCH₃), 102.9 (C-1''), 77.9 (C-2''), 77.3 (C-3''), 70.2 (C-4''), 77.0 (C-5''), 61.0 (C-6''), 110.2 (C-1'''), 76.6 (C-2'''), 79.6 (C-3'''), 74.2 (C-4'''), 64.5 (C-5'''). 以上数据与文献报道^[8]一致, 故鉴定化合物 7 为高圣草-7-O- β -D-吡喃葡萄糖基-4'-O- β -D-呋喃芹菜糖苷。

化合物 8: 黄色无定形粉末。EI-MS m/z : 483.04 [M+Na]⁺, 923.15 [2M+Na]⁺, 449.01 [M-H]⁻, 288.04 [苷元]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 2.81 (2H, dd, J = 4.5, 17.0 Hz, H-3), 5.39 (1H, dd, J = 4.1, 12.5 Hz, H-2), 5.03 (1H, d, J = 7.5 Hz, 葡萄糖 C₁-H), 3.31~3.70 (葡萄糖其他质子信号), 6.20 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.34 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.82 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.8 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.89 (1H, dd, J = 2.0, 8.5 Hz, H-6'); ¹³C-NMR (125

MHz, DMSO-*d*₆) δ : 80.9 (C-2), 43.8 (C-3), 198.5 (C-4), 163.8 (C-5), 97.0 (C-6), 165.1 (C-7), 96.1 (C-8), 163.1 (C-9), 104.8 (C-10), 130.1 (C-1'), 111.5 (C-2'), 147.8 (C-3'), 147.4 (C-4'), 115.7 (C-5'), 120.1 (C-6'), 102.6 (C-1''), 76.6 (C-2''), 77.3 (C-3''), 71.2 (C-4''), 77.0 (C-5''), 62.0 (C-6''). 以上数据与文献报道^[8]基本一致, 故鉴定化合物 8 为圣草酚-7-O- β -O-吡喃葡萄糖苷。

化合物 9: 浅黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 493.06 [M+Na]⁺, 469.07 [M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 2.95, 3.71 (2H, m, H-6'), 3.59 (1H, m, H-4'), 3.85 (1H, m, H-3'), 3.82 (1H, m, H-5'), 4.91 (1H, t, J = 8.4 Hz, H-2'), 5.49 (1H, d, J = 8.0 Hz, 葡萄糖 C₁-H), 6.29 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 6.49 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-3), 6.66 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-2''), 6.72 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 7.69 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-3''), 8.16 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-2); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 158.6 (C-2), 112.1 (C-3), 181.9 (C-4), 163.1 (C-5), 101.0 (C-6), 163.2 (C-7), 96.0 (C-8), 159.1 (C-9), 107.1 (C-10), 99.4 (C-1'), 73.9 (C-2'), 75.4 (C-3'), 70.9 (C-4'), 77.9 (C-5'), 61.9 (C-6'), 165.8 (C-1''), 119.1 (C-2''), 146.0 (C-3''), 134.9 (C-4''), 129.2 (C-5'', 9''), 130.0 (C-6'', 8''), 131.2 (C-7''). 以上数据与文献报道^[10]基本一致, 故鉴定化合物 9 为枫香槲寄生苷。

志谢: 本实验 MS 由本院分析室陆静代测, NMR 由上海市计量院吴建军测定。

参考文献

- [1] 赵 晶, 贺江萍. 槲寄生的化学成分及药理作用研究 [J]. 天津中医学院学报, 2005, 24(3): 185-186.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [3] Zhang Y, Tan C H, Tan J J, *et al*. Glycosidic constituents of *Celastrus orbiculatus* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 93(7): 1407-1412.
- [4] 孔德云, 罗思齐, 李惠庭, 等. 槲寄生化学成分的研究 I [J]. 上海医药工业杂志, 1987, 18(3): 123-127.
- [5] 孔德云, 李惠庭, 罗思齐. 槲寄生化学成分的研究-VII. 槲寄生新甙 VII 的分离和结构 [J]. 药学报, 1990, 25(8): 608-611.
- [6] 孔德云, 罗思齐, 李惠庭, 等. 槲寄生化学成分的研究-IV. 槲寄生新甙 IV 的结构 [J]. 药学报, 1988, 23(9): 707-710.
- [7] 韩 冬. 槲寄生化学成分的研究 [D]. 长春: 长春中医药大学, 2008.
- [8] 王晓林, 李良琼, 李美蓉. 偏枝槲寄生化学成分研究 [J]. 华西药学杂志, 1995, 10(1): 1-3.
- [9] 孔德云, 罗思齐, 李惠庭, 等. 槲寄生化学成分的研究-III. 槲寄生新甙 III 的结构 [J]. 药学报, 1988, 23(8): 593-600.
- [10] 杨燕军, 林洁红, 许雄伟. 枫香槲寄生化学成分分离与结构鉴定 [J]. 药学报, 2005, 40(4): 351-354.