

半枝莲化学成分研究

梁晨², 杨国春¹, 李丹慧², 胡潇潇¹, 孙立新^{1*}

1. 沈阳药科大学药学院, 辽宁 沈阳 110016

2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016

摘要:目的 研究半枝莲 *Scutellaria barbata* 地上部分的化学成分。方法 通过 AB-8 大孔吸附树脂、硅胶、聚酰胺和 Sephadex LH-20 柱色谱等多种手段进行分离, 采用核磁共振等波谱技术对化合物结构进行鉴定。结果 从半枝莲 95%乙醇提取物中分离鉴定了 14 个黄酮类化合物, 分别为高车前素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸甲酯 (1)、芹菜素 (2)、野黄芩苷 (3)、野黄芩素 (4)、木犀草素 (5)、野黄芩苷甲酯 (6)、异高山黄芩素-8-*O*- β -D-葡萄糖醛酸-6"-甲酯 (7)、芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸-6"-甲酯 (8)、4'-羟基汉黄芩素 (9)、5,4'-二羟基-6,7,3',5'-四甲氧基黄酮 (10)、异高山黄芩素 (11)、6-羟基木犀草素 (12)、5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮 (13)、三裂鼠尾草素 (14)。结论 化合物 7 为首次从唇形科植物中分离得到, 化合物 1 和 13 为首次从黄芩属植物中分离得到, 化合物 6 和 12 为首次从半枝莲中分离得到。

关键词: 唇形科; 黄芩属; 半枝莲; 高车前素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸甲酯; 野黄芩苷甲酯; 异高山黄芩素-8-*O*- β -D-葡萄糖醛酸-6"-甲酯; 6-羟基木犀草素; 5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2016)24-4322-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.24.004

Chemical constituents from *Scutellaria barbata*

LIANG Chen², YANG Guo-chun¹, LI Dan-hui², HU Xiao-xiao¹, SUN Li-xin¹

1. School of Pharmacy, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

2. School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

Abstract: Objective To investigate the constituents in the aerial parts of *Scutellaria barbata*. **Methods** The isolation and purification of the compounds were performed by AB-8 macroporous adsorption resin, silica gel, polyamide and Sephadex LH-20 column chromatography, and their structures were determined on physicochemical characters and spectroscopic data. **Results** Fourteen compounds were separated and elucidated as hispidulin-7-*O*- β -D-methylglucuronide (1), apigenin (2), scutellarin (3), scutellarein (4), luteolin (5), scutellarein-7-*O*- β -D-glucuronide methyl ester (6), isoscutellarein-8-*O*- β -D-glucuronide-6"-methyl ester (7), apigenin-7-*O*- β -D-glucuronide-6"-methyl ester (8), 4'-hydroxywogonin (9), 4',5-dihydroxy-3',5',6,7-tetramethoxyflavone (10), isoscutellarein (11), 6-hydroxyluteolin (12), 5-hydroxy-6,7,3',4'-tetramethoxyflavone (13), salvigenin (14). **Conclusion** Compound 7 is isolated from Lamiaceae for the first time, compounds 1 and 13 are for the first time isolated from the genus *Scutellaria*, and compounds 6 and 12 are for the first time obtained from *S. barbata*.

Key words: Lamiaceae; *Scutellaria* Linn.; *Scutellaria barbata* D. Don; hispidulin-7-*O*- β -D-methylglucuronide; scutellarein-7-*O*- β -D-glucuronide methyl ester; isoscutellarein-8-*O*- β -D-glucuronide-6"-methyl ester; 6-hydroxyluteolin; 5-hydroxy-6,7,3',4'-tetramethoxyflavone

半枝莲 *Scutellariae Barbatae Herba* 为唇形科 (Lamiaceae) 黄芩属 *Scutellaria* Linn. 植物半枝莲 *Scutellaria barbata* D. Don 的干燥全草, 夏、秋二季茎叶茂盛时采挖, 洗净, 晒干^[1]。半枝莲具有清热解毒、化瘀利尿的功效, 临床常用于治疗疮疡肿毒、咽喉肿痛、黄疸、水肿和蛇虫咬伤。现代药理学研

究表明, 半枝莲具有良好的抗肿瘤活性, 对原发性肝癌、肺癌和宫颈癌等具有良好的治疗作用^[2]。半枝莲黄酮是其活性成分之一, 为阐明其药效物质基础, 本实验对半枝莲乙醇提取物进行化学成分研究, 共分离鉴定了 14 个黄酮类化合物, 分别为高车前素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸甲酯 (hispidulin-7-*O*- β -D-

收稿日期: 2016-06-27

作者简介: 梁晨 (1991—), 女, 硕士研究生, 从事中药分析研究。E-mail: liangchen123ok@126.com

*通信作者 孙立新 (1967—), 女, 教授, 博士, 主要从事抗肿瘤中药活性成分研究。Tel: (024)43520600 E-mail: slx04@163.com

methylglucuronide, **1**)、芹菜素 (apigenin, **2**)、野黄芩苷 (scutellarin, **3**)、野黄芩素 (scutellarein, **4**)、木犀草素 (luteolin, **5**)、野黄芩苷甲酯 (scutellarein-7-*O*- β -*D*-glucuronide methyl ester, **6**)、异高山黄芩素-8-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸苷-6"-甲酯 (isoscutellarein-8-*O*- β -*D*-glucuronide-6"-methyl ester, **7**)、芹菜素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸苷-6"-甲酯 (apigenin-7-*O*- β -*D*-glucuronide-6"-methyl ester, **8**)、4'-羟基汉黄芩素 (4'-hydroxywogonin, **9**)、5,4'-二羟基-6,7,3',5'-四甲氧基黄酮 (5,4'-dihydroxy-6,7,3',5'-tetramethoxyflavone, **10**)、异高山黄芩素 (isoscutellarein, **11**)、6-羟基木犀草素 (6-hydroxyluteolin, **12**)、5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮 (5-hydroxy-6,7,3',4'-tetramethoxyflavone, **13**)、三裂鼠尾草素 (salvigenin, **14**)。其中化合物 **7** 为首次从唇形科植物中分离得到, 化合物 **1** 和 **13** 为首次从黄芩属植物中分离得到, 化合物 **6** 和 **12** 为首次从半枝莲中发现。

1 仪器与材料

RE-52AA 旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂); SHB-III 循环水式多用真空泵 (郑州长城科工贸有限公司); Bruker Avance 600 型核磁共振仪 (Bruker 公司); ZF-1 型三用紫外分析仪 (上海精科实业有限公司); 柱色谱用聚酰胺及聚酰胺薄膜均为浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂生产; 柱色谱用硅胶及薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工有限公司分厂制造; AB-8 大孔吸附树脂为沧州宝恩吸附材料有限公司生产; ODS 和 Sephadex LH-20 柱色谱为美国 General Electric Healthcare 公司生产; 所有试剂均为分析纯。

药材购自辽宁省沈阳市文化路国大一致药店, 经沈阳药科大学中药学院路金才教授鉴定为半枝莲 *Scutellaria barbata* D. Don 的干燥地上部分。

2 提取与分离

半枝莲干燥的地上部分 29.5 kg, 用 95% 的工业乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液后减压浓缩得浸膏约 4 kg。浸膏用水混悬, 依次用等体积石油醚 (60~90 °C)、二氯甲烷、醋酸乙酯、水饱和和正丁醇各萃取 3 次。分别得到石油醚萃取物 560 g、二氯甲烷萃取物 230 g、醋酸乙酯萃取物 200 g 和正丁醇萃取物 730 g。二氯甲烷萃取物经硅胶柱石油醚-丙酮 (100:11→0:100) 系统梯度洗脱, 石油醚-丙酮 100:20 部分经 ODS 柱甲醇-水 (5:95→100:0) 系统梯度洗脱, 得到化合物 **10** (200

mg)、**13** (7 mg) 和 **14** (20 mg)。醋酸乙酯萃取物经硅胶柱二氯甲烷-甲醇 (100:1→100:7) 系统梯度洗脱, 在二氯甲烷-甲醇 100:0 部位减压浓缩得到化合物 **9** (500 mg); 二氯甲烷-甲醇 100:4 部分经聚酰胺柱二氯甲烷-甲醇 (35:1→0:1) 系统梯度洗脱, 得到化合物 **2** (100 mg)、**4** (120 mg) 和 **11** (7 mg)。正丁醇萃取物经 AB-8 大孔树脂柱, 乙醇-水 (10:90→100:0) 梯度洗脱, 50%乙醇-水部位减压浓缩得到化合物 **3** (200 mg); 80%乙醇-水部分经聚酰胺柱二氯甲烷-甲醇 (35:1→1:1) 梯度洗脱, 二氯甲烷-甲醇 14:1 部位减压浓缩得到化合物 **1** (300 mg), 二氯甲烷-甲醇 13:1 部分经 Sephadex LH-20 柱, 甲醇洗脱, 得到化合物 **8** (20 mg), 二氯甲烷-甲醇 3:1 部分经 Sephadex LH-20 柱, 甲醇洗脱, 得到化合物 **5** (35 mg); 60~70%乙醇-水部分经聚酰胺柱, 二氯甲烷-甲醇 (33:1→1:1) 梯度洗脱, 得到化合物 **6** (55 mg)、**7** (9.5 mg) 和 **12** (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末 (甲醇), 三氯化铁显色剂反应呈阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.69 (1H, s, 5-OH), 10.44 (1H, brs, 4'-OH), 7.94 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.96 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.87 (1H, s, H-8), 6.67 (1H, s, H-3), 5.32 (1H, d, *J* = 7.1 Hz, H-1''), 3.87 (3H, s, 6-OCH₃), 3.67 (3H, s, 6''-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.2 (C-2), 102.9 (C-3), 182.2 (C-4), 149.1 (C-5), 129.2 (C-6), 156.0 (C-7), 98.4 (C-8), 155.6 (C-9), 105.2 (C-10), 121.2 (C-1'), 128.6 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 161.5 (C-4'), 99.5 (C-1''), 72.9 (C-2''), 75.6 (C-3''), 71.3 (C-4''), 75.1 (C-5''), 169.2 (C-6''), 61.4 (6-OCH₃), 52.0 (6''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为高车前素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸甲酯。

化合物 **2**: 浅黄色粉末 (甲醇), mp 340~342 °C, 三氯化铁显色剂反应呈阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, brs, 7-OH), 10.40 (1H, brs, 4'-OH), 7.92 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, brs, H-8), 6.19 (1H, brs, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.2 (C-2), 102.8 (C-3), 181.8 (C-4), 157.3 (C-5), 98.8 (C-6), 163.7 (C-7), 94.0 (C-8), 161.4 (C-9), 103.7 (C-10), 121.2 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 161.2 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为芹菜素。

化合物 **3**: 黄色针状结晶 (甲醇), mp 235 °C, 三氯化铁显色剂反应呈阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.74 (1H, s, 5-OH), 10.38 (1H, brs, 4'-OH), 8.60 (1H, brs, 6-OH), 7.93 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.99 (1H, s, H-8), 6.94 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, s, H-3), 5.22 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.1 (C-2), 102.6 (C-3), 182.4 (C-4), 151.0 (C-5), 130.5 (C-6), 146.9 (C-7), 93.6 (C-8), 149.0 (C-9), 105.9 (C-10), 121.3 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 161.2 (C-4'), 100.0 (C-1''), 71.3 (C-2''), 75.3 (C-3''), 75.5 (C-4''), 72.8 (C-5''), 170.1 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为野黄芩苷。

化合物 **4**: 黄色针状结晶 (乙醇-水), 三氯化铁显色剂反应呈阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.79 (1H, s, 5-OH), 10.15 (3H, brs, 6, 7, 4'-OH), 7.91 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.74 (1H, s, H-3), 6.57 (1H, s, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.5 (C-2), 102.2 (C-3), 182.0 (C-4), 147.0 (C-5), 129.1 (C-6), 153.4 (C-7), 93.8 (C-8), 149.7 (C-9), 103.9 (C-10), 121.5 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 161.0 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为野黄芩素。

化合物 **5**: 黄色粉末 (甲醇), 三氯化铁显色剂反应呈阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.62 (1H, brs, 7-OH), 9.71 (2H, brs, 3', 4'-OH), 7.41 (1H, dd, J = 8.3, 2.3 Hz, H-6'), 7.39 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 6.67 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.9 (C-2), 102.9 (C-3), 181.7 (C-4), 157.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.2 (C-7), 93.8 (C-8), 161.5 (C-9), 103.7 (C-10), 121.5 (C-1'), 113.4 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.7 (C-4'), 116.0 (C-5'), 119.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为木犀草素。

化合物 **6**: 黄色粉末 (甲醇), mp 253~255 °C, 三氯化铁显色剂反应呈阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.74 (1H, s, 5-OH), 8.61 (1H, brs, 6-OH), 10.37 (1H, brs, 4'-OH), 7.93 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 7.00 (1H, s, H-8), 6.94 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, s, H-3), 5.27 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 3.67 (3H, s, 6''-OCH₃); ¹³C-NMR (150

MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.1 (C-2), 102.6 (C-3), 182.4 (C-4), 146.9 (C-5), 130.5 (C-6), 151.0 (C-7), 93.5 (C-8), 149.0 (C-9), 105.9 (C-10), 121.3 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 161.2 (C-4'), 99.8 (C-1''), 72.8 (C-2''), 75.3 (C-3''), 71.4 (C-4''), 75.0 (C-5''), 169.2 (C-6''), 52.0 (6''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为野黄芩苷甲酯。

化合物 **7**: 黄色粉末 (甲醇), 三氯化铁显色剂反应呈阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.80 (1H, s, 5-OH), 10.37 (2H, brs, 7, 4'-OH), 8.02 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.83 (1H, s, H-3), 6.27 (1H, s, H-6), 4.83 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1''), 3.58 (3H, s, 6''-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.8 (C-2), 102.4 (C-3), 181.8 (C-4), 157.4 (C-5), 98.9 (C-6), 156.9 (C-7), 125.2 (C-8), 149.3 (C-9), 103.4 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.8 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 161.2 (C-4'), 106.4 (C-1''), 73.8 (C-2''), 75.6 (C-3''), 71.5 (C-4''), 75.0 (C-5''), 169.4 (C-6''), 51.9 (6''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为异高山黄芩素-8-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷-6''-甲酯。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇), 三氯化铁显色剂反应呈阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.41 (1H, brs, 4'-OH), 7.96 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.87 (1H, s, H-3), 6.86 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 6.47 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6), 5.32 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 3.67 (3H, s, 6''-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.3 (C-2), 103.2 (C-3), 182.0 (C-4), 161.4 (C-5), 99.3 (C-6), 162.4 (C-7), 94.6 (C-8), 157.0 (C-9), 105.5 (C-10), 121.0 (C-1'), 128.6 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 161.2 (C-4'), 99.0 (C-1''), 72.7 (C-2''), 75.4 (C-3''), 71.3 (C-4''), 75.2 (C-5''), 169.2 (C-6''), 52.0 (6''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷-6''-甲酯。

化合物 **9**: 黄色针状结晶 (甲醇), mp 299~301 °C, 三氯化铁显色剂反应呈阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.64 (1H, s, 5-OH), 10.72 (1H, brs, 7-OH), 10.38 (1H, brs, 4'-OH), 7.93 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.96 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.81 (1H, s, H-3), 6.27 (1H, s, H-6), 3.84 (3H, s, 8-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.6 (C-2), 102.7 (C-3), 181.9 (C-4), 157.1 (C-5), 99.0

(C-6), 156.2 (C-7), 127.7 (C-8), 149.5 (C-9), 103.5 (C-10), 121.3 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 161.2 (C-4'), 61.0 (8-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为 4'-羟基汉黄芩素。

化合物 **10**: 黄色针晶 (甲醇), mp 240~242 °C, 三氯化铁显色剂反应呈阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.95 (1H, s, 5-OH), 9.35 (1H, brs, 4'-OH), 7.37 (2H, s, H-2', 6'), 7.06 (1H, s, H-3), 7.00 (1H, s, H-8), 3.95 (3H, s, 7-OCH₃), 3.90 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.74 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 164.0 (C-2), 105.1 (C-3), 182.3 (C-4), 152.7 (C-5), 131.9 (C-6), 158.6 (C-7), 91.8 (C-8), 152.0 (C-9), 103.4 (C-10), 60.0 (6-OCH₃), 56.4 (7-OCH₃), 120.2 (C-1'), 104.4 (C-2', 6'), 148.2 (C-3', 5'), 140.1 (C-4'), 56.4 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 5,4'-二羟基-6,7,3',5'-四甲氧基黄酮。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇), mp 244~246 °C, 三氯化铁显色剂反应呈阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.39 (1H, s, 5-OH), 10.11 (3H, brs, 7, 8, 4'-OH), 7.01 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-3', 5'), 6.74 (1H, s, H-3), 6.27 (1H, s, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 163.6 (C-2), 102.4 (C-3), 182.1 (C-4), 153.0 (C-5), 98.6 (C-6), 153.4 (C-7), 125.0 (C-8), 145.5 (C-9), 103.3 (C-10), 121.4 (C-1'), 128.6 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 161.1 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为异高山黄芩素。

化合物 **12**: 黄色粉末 (甲醇), 三氯化铁显色剂反应呈阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.80 (1H, s, 5-OH), 9.49 (4H, m, 6, 7, 3', 4'-OH), 7.40 (1H, dd, *J* = 8.3, 2.2 Hz, H-6'), 7.38 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5'), 6.63 (1H, s, H-3), 6.54 (1H, s, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 163.6 (C-2), 102.3 (C-3), 181.9 (C-4), 147.1 (C-5), 129.1 (C-6), 153.3 (C-7), 93.7 (C-8), 149.5 (C-9), 104.0 (C-10), 121.8 (C-1'), 113.3 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.6 (C-4'), 116.0 (C-5'), 118.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为 6-羟基木犀草素。

化合物 **13**: 浅黄色针晶 (丙酮), mp 190~192 °C, 盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.89 (1H, s, 5-OH), 7.71 (1H, dd, *J* =

8.5, 2.2 Hz, H-6'), 7.58 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2'), 7.13 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 7.02 (1H, s, H-8), 6.96 (1H, s, H-3), 3.93 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃), 3.74 (3H, s, 6-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为 5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮。

化合物 **14**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.88 (1H, s, 5-OH), 8.07 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 7.12 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.95 (1H, s, H-8), 6.93 (1H, s, H-3), 3.93 (3H, s, 7-OCH₃), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.74 (3H, s, 6-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为三裂鼠尾草素。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 何福根, 章红燕, 沈 斌. 半枝莲抗肿瘤作用及其机制研究进展 [J]. 中国肿瘤, 2008, 17(2): 108-113.
- [3] Akkal S, Benayache F, Benayache S, *et al.* A new flavone glycoside from *Centaurea furfuracea* [J]. *Fitoterapia*, 1999, 70(4): 368-370.
- [4] 陈改敏, 张建业, 张向沛, 等. 马鞭草黄酮类化学成分的研究 [J]. 中药材, 2006, 29(7): 677-679.
- [5] 霍立娜, 王 威, 刘 洋, 等. 紫苏叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(1): 26-31.
- [6] 张铁英. 灯盏花素化学组成及在大鼠体内代谢研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2004.
- [7] 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.
- [8] 陈 斌, 李伯刚, 张国林. 灯盏花中的糖苷 [J]. 植物学报, 2002, 44(3): 344-348.
- [9] 夏鹏飞. 掌叶葶苈的化学成分及药理活性研究 [D]. 北京: 中国协和医科大学, 2009.
- [10] 吴 娟, 周先礼, 周小力. 藏角蒿花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(1): 55-59.
- [11] 谷焕芝. 半枝莲等中药有效化学成分的分离研究 [D]. 聊城: 聊城大学, 2014.
- [12] 肖海涛. 半枝莲化学成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2006.
- [13] Teles Y C F, Horta C C R, de Fatima Agra M, *et al.* New sulphated flavonoids from *Wissadula periplocifolia* (L.) C. Presl (Malvaceae). [J]. *Molecules*, 2015, 20(11): 20161-20172.
- [14] Lee G T, Duan C H, Lee J N, *et al.* Phytochemical constituents from *Salvia plebeia* [J]. *Nat Prod Sci*, 2010, 16(4): 207-210.
- [15] 郑 健, 赵东升, 吴 斌, 等. 留兰香中化学成分的分 离与鉴定 [J]. 中国中药杂志, 2002, 27(10): 749-811.
- [16] 文彦诗, 耿圆圆, 王军民, 等. 滇重楼须根中的化学成分 [J]. 西部林业科学, 2015, 44(6): 51-54.