

瑶药“肿瘤藤”(星毛冠盖藤)的化学成分研究

王云卿^{1,2}, 马国需³, 梁琼平⁴, 代华年², 李叶丹³, 周兴杨³, 赵丹³, 杨峻山³, 袁经权^{1,2*}, 许旭东^{3*}

1. 广西师范学院化学与材料科学学院, 广西 南宁 530001
2. 广西药用植物研究所, 广西 南宁 530023
3. 中国医学科学院 北京协和医学院药用植物研究所, 北京 100193
4. 广西金秀瑶医医院, 广西 金秀 545708

摘要: 目的 研究瑶药“肿瘤藤”即星毛冠盖藤 *Pileostegia tomentella* 藤茎的化学成分。方法 用各种色谱方法对星毛冠盖藤藤茎 90%甲醇提取物进行分离纯化, 结合波谱技术与化学方法进行结构鉴定。结果 从星毛冠盖藤藤茎的 90%甲醇提取物中分离鉴定了 16 个化合物, 分别鉴定为落干酸(1)、4-*O*- α -L-阿拉伯呋喃糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷(4*S*)-4-羟基- β -紫罗兰酮(2)、间苯二酚(3)、祖师麻乙素(4)、茵芋苷(5)、伞形花内酯(6)、断马钱子苷半缩醛内酯(7)、邻苯二甲酸二乙酯(8)、裂环马钱素(9)、裂环马钱素二缩醛(10)、当药苷(11)、foliasalacioside B(12)、苄基-*O*- β -D-呋喃芹糖基-(1'' $\rightarrow$ 6')- β -D-吡喃葡萄糖苷(13)、麦芽糖(14)、葡萄糖(15)、胡萝卜苷(16)。结论 所有化合物均为首次从该种植物中分离得到, 除了化合物 5、6、16 外, 其余化合物均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 星毛冠盖藤; 环烯醚萜苷; 单萜; 香豆素; 落干酸; 间苯二酚; 祖师麻乙素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2016)24-4326-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.24.005

Chemical constituents from stems of Yao medicine Zhongliuteng (cane of *Pileostegia tomentella*)

WANG Yun-qing^{1,2}, MA Guo-xu³, LIANG Qiong-ping⁴, DAI Hua-nian², LI Ye-dan³, ZHOU Xing-yang³, ZHAO Dan³, YANG Jun-shan³, YUAN Jing-quan^{1,2}, XU Xu-dong³

1. College of Chemistry and Materials Science, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China
2. Guangxi Institute of Medicinal Plant, Nanning 530023, China
3. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Beijing 100193, China
4. Jinxiu Traditional Yao Medicine Hospital, Jinxiu 545708, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of Yao medicine Zhongliuteng, the canes of *Pileostegia tomentella*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel chromatography repeatedly from the canes of *P. tomentella* and their structures were identified by spectral analysis and chemical methods. **Results** Sixteen compounds were isolated from the canes of *P. tomentella* and their structures were identified as loganic acid (1), 4-*O*- α -L-arabinofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (4*S*)-4-hydroxyl- β -ionone (2), resorcinol (3), daphnin (4), skimmin (5), umbelliferone (6), vogeloside (7), diethyl phthalate (8), secologanin (9), secologanin dimethyl acetal (10), sweroside (11), foliasalacioside B (12), benzyl-*O*- β -D-apiofuranosyl-(1'' $\rightarrow$ 6')- β -D-glucopyranoside (13), maltose (14), glucose (15), and daucosterol (16). **Conclusion** All compounds are obtained from the plant for the first time, and all compounds are also obtained from the plants of *Pileostegia* Hook. f. et Thoms. for the first time except compounds 5, 6 and 16.

Key words: *Pileostegia tomentella* Hand. -Mazz.; iridoid glycoside; monoterpene; coumarin; loganic acid; resorcinol; daphnin

收稿日期: 2016-07-11

基金项目: “重大新药创制”科技重大专项“十二五”计划: 综合性新药研究开发技术大平台(2012ZX09301-003); 广西科技创新能力与条件建设(桂科能 10100027-3)

作者简介: 王云卿(1991—), 硕士研究生, 研究方向为天然产物提取与分离。E-mail: god_wyq@163.com

*通信作者 袁经权(1967—), 研究员, 博士, 主要从事中药及天然药物研究与开发。E-mail: yjqgx@163.com

许旭东(1968—), 男, 博士, 研究员, 主要从事中药及天然药物研究。E-mail: xdxu@implad.ac.cn

瑶药“肿瘤藤”为虎耳草科 (Saxifragaceae) 冠盖藤属 *Pileostegia* Hook. f. et Thoms. 植物星毛冠盖藤 *Pileostegia tomentella* Hand. -Mazz. 的藤茎, 主要分布于广西、广东、福建、湖南等地, 全株具有活血散瘀功效^[1-2]。传统瑶医药在治疗癌症方面的独到疗效深为国内外医学界关注, 瑶医常以当地称为“肿瘤藤”(或称“消瘤藤”)的草药治疗各种癌症, 疗效独特, 但星毛冠盖藤的物质基础和药理作用尚无前人研究。为了进一步开发瑶药“肿瘤藤”的药效物质基础, 本课题组对星毛冠盖藤藤茎的化学成分进行了研究, 从其 90% 甲醇提取物中分离得到了 16 个化合物, 通过理化性质及光谱学方法确定了这些化合物的结构, 分别为落干酸 (loganic acid, **1**)、4-*O*- α -*L*-阿拉伯呋喃糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (4*S*)-4-羟基- β -紫罗兰酮[4-*O*- α -*L*-arabinofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranoside (4*S*)-4-hydroxyl- β -ionone, **2**]、间苯二酚 (resorcinol, **3**)、祖师麻乙素 (daphnin, **4**)、茵芋苷 (skimmin, **5**)、伞形花内酯 (umbelliferone, **6**)、断马钱子苷半缩醛内酯 (vogeloside, **7**)、邻苯二甲酸二乙酯 (diethyl phthalate, **8**)、裂环马钱素 (secologanin, **9**)、裂环马钱素二缩醛 (secologanin dimethyl acetal, **10**)、当药苷 (sweroside, **11**)、foliasalacioside B (**12**)、苄基-*O*- β -*D*-呋喃芹糖基-(1'' $\rightarrow$ 6')- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [benzyl-*O*- β -*D*-apiofuranosyl-(1'' $\rightarrow$ 6')- β -*D*-glucopyranoside, **13**]、麦芽糖 (maltose, **14**)、葡萄糖 (glucose, **15**)、胡萝卜苷 (daucosterol, **16**)。所有化合物均为首次从该种植物中分离得到, 除了化合物 **5**、**6**、**16**, 其余化合物为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 600 型核磁共振波谱仪 (Bruker 公司); Thermofisher LTQ-Orbitrap XL 液质联用仪 (Thermofisher 公司); 柱色谱硅胶 (青岛海洋化工有限公司); 柱色谱、薄层色谱用硅胶 G、H、GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂分厂); Sephadex LH-20 凝胶 (Pharmacia 公司); HW-40C 凝胶 (Toyopearl 公司); MCI (日本三菱化学公司), 常规试剂均为分析纯。

“肿瘤藤”药材由广西金秀瑶族自治县瑶医医院提供, 采集于金秀瑶族自治县桐木镇, 经广西中医药大学植物分类专家韦松基教授鉴定为虎耳草科冠盖藤属植物星毛冠盖藤 *Pileostegia tomentella* Hand. -Mazz. 的藤茎, 样品 (20150901) 保存于广西药用

植物研究所药用资源开发中心。

2 提取分离

15 kg 星毛冠盖藤藤茎药材, 阴干、粉碎, 以 90% 甲醇回流提取 3 次, 每次 3 h。滤过, 提取液减压回收甲醇, 并浓缩至无醇, 所得浸膏分散于水中, 分别用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 再将萃取液浓缩, 得到 4 个部位的浸膏。取正丁醇部位 220 g 经硅胶 (100~200 目) 柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱得到 10 个流分 Fr. 1~10。Fr. 2 (0.5 g) 用硅胶 (100~200 目) 柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (50:1 $\rightarrow$ 1:1) 洗脱, 经薄层色谱检测, 合并相似洗脱液得到 4 个组分 Fr. 2-1~Fr. 2-4。Fr. 2-4 (43 mg) 经 HPLC 半制备色谱分离 (AgilentsB phenyl, 250 mm $\times$ 94 mm, 5 μ m, 60% 甲醇) 得到化合物 **1** (7.2 mg)、**2** (12.1 mg)。Fr. 3 (2.0 g) 用硅胶柱色谱 (100~200 目) 分离, 二氯甲烷-甲醇 (20:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 薄层色谱检测, 合并相似洗脱液得到 4 个组分 Fr. 3-1~Fr. 3-4。Fr. 3-2 (0.2 g) 经硅胶 (100~200 目) 柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (80:1) 洗脱得到化合物 **3** (20.2 mg)。Fr. 3-3 (0.1 g) 先后经硅胶 (100~200 目) 柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇梯度洗脱, HPLC 半制备色谱分离 (30% 甲醇) 得到化合物 **4** (3.0 mg)。Fr. 3-4 (0.2 g) 先后经硅胶 (100~200 目) 柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇梯度洗脱, HPLC 半制备色谱分离 (25% 甲醇) 得到化合物 **5** (3.4 mg)、**6** (1.0 mg)、**7** (2.6 mg)、**8** (1.1 mg)。Fr. 4 (2.6 g) 经中压 ODS 柱, 40%、50%、60%、70%、80% 甲醇洗脱, 得到 5 个组分 Fr. 4-1~4-5。Fr. 4-1 (30 mg) 经 HPLC 半制备色谱分离 (30% 甲醇) 得到化合物 **9** (3.4 mg)、**10** (5.5 mg)。Fr. 4-2 (4.1 mg) 经 HPLC 半制备色谱分离 (30% 甲醇), 得到化合物 **11** (6.7 mg), Fr. 4-3 (44 mg) 经 HPLC 半制备色谱分离 (50% 甲醇) 得到化合物 **12** (2.8 mg)、**13** (3.2 mg), Fr. 4-4 经 HPLC 半制备色谱分离 (30% 甲醇), 得到化合物 **14** (3.1 mg)、**15** (4.2 mg)。Fr. 4-4 经 HPLC 半制备色谱分离 (30% 甲醇), 得到化合物 **16** (2.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色油状物, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。ESI-MS m/z : 399 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.36 (1H, s, H-3), 5.13 (1H, d, J = 5.4 Hz, H-1), 4.48 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 3.43 (1H, dd, J = 7.2, 7.8 Hz, H-7), 2.96 (1H, s, H-5), 2.05 (1H,

dd, $J = 7.2, 5.4$ Hz, H-9), 1.82 (1H, m, H-6a), 1.71 (1H, s, H-6b), 1.44 (1H, m, H-8), 0.99 (1H, s, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.4 (C-0), 151.0 (C-3), 112.5 (C-4), 99.0 (C-1'), 96.5 (C-1), 77.2 (C-5'), 77.2 (C-3'), 73.6 (C-2'), 72.5 (C-7), 70.5 (C-4'), 61.6 (C-6'), 45.1 (C-9), 42.1 (C-6), 40.9 (C-8), 31.2 (C-5), 13.9 (C-10)。以上数据与文献报道^[3]基本一致, 故鉴定化合物 **1** 为落干酸。

化合物 **2**: 黄色油状物, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。ESI-MS m/z : 471 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_5) δ : 5.12 (1H, s, H-1), 5.98 (1H, dd, $J = 8.0, 3.6$ Hz, H-2), 1.91~2.13 (2H, m, H-5), 5.06 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, H-6), 1.63 (3H, s, H-8), 1.54 (3H, s, H-9), 1.23 (3H, s, H-10), 4.48 (1H, m, H-1'), 3.0~3.2 (3H, m, H-2', 3', 5'), 5.10 (1H, t, $J = 1.8$ Hz, H-4'), 3.49, 3.81 (2H, m, H-6'), 5.12 (1H, s, H-1''), 4.83 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-2''), 4.77 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-3''), 4.31 (1H, m, H-4''), 4.22 (1H, dd, $J = 7.2, 1.2$ Hz, H-5''), 3.83 (1H, dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_5) δ : 143.3 (C-2), 130.3 (C-7), 124.6 (C-6), 113.9 (C-1), 102.9 (C-1''), 97.6 (C-1'), 78.9 (C-4''), 76.8 (C-2''), 75.3 (C-3), 73.3 (C-3''), 72.3 (C-3'), 70.4 (C-5'), 70.1 (C-2'), 67.9 (C-4'), 66.9 (C-6'), 64.1 (C-5''), 40.1 (C-4), 25.4 (C-8), 23.4 (C-5), 22.1 (C-10), 17.5 (C-9)。以上数据与文献报道^[4]基本一致, 故鉴定化合物 **2** 为 4-*O*- α -*L*-阿拉伯呋喃糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (4*S*)-4-羟基基- β -紫罗兰酮。

化合物 **3**: 白色粉末, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。ESI-MS m/z : 139 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_5) δ : 9.13 (2H, s, H-1), 6.92 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-3), 6.17 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.16 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_5) δ : 158.42 (C-1), 129.66 (C-2), 106.16 (C-3), 102.45 (C-4)。以上数据与文献报道^[5]基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为间苯二酚。

化合物 **4**: 白色粉末, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。ESI-MS m/z : 377 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_5) δ : 7.98 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.41 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 7.18 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 6.34 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3), 5.04 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_5) δ : 160.1 (C-2), 153.1 (C-7), 147.4 (C-4), 144.4 (C-9), 135.8 (C-8), 123.2 (C-5), 114.1 (C-6), 113.3 (C-3),

112.4 (C-10), 100.4 (C-1'), 77.2 (C-3'), 76.7 (C-5'), 73.2 (C-2'), 69.5 (C-4'), 60.9 (C-6')。以上数据与文献报道^[6]基本一致, 故鉴定化合物 **4** 为祖师麻乙素。

化合物 **5**: 白色粉末, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。ESI-MS m/z : 325 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_5) δ : 8.01 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-4), 7.65 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.05 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 7.01 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6), 6.32 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3), 5.02 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.68~3.71 (1H, m, H-6'), 3.43~3.48 (2H, m, H-5', 6'), 3.24~3.31 (2H, m, H-2', 3'), 3.33 (1H, m, H-4'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_5) δ : 160.2 (C-2, 7), 155.0 (C-8a), 144.2 (C-4), 129.4 (C-5), 113.6 (C-6), 113.2 (C-3), 113.1 (C-4a), 103.1 (C-8), 99.9 (C-1'), 77.1 (C-3'), 76.4 (C-5'), 73.1 (C-2'), 69.6 (C-4'), 60.6 (C-6')。以上数据与文献报道^[7]基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为茵芋苷。

化合物 **6**: 白色粉末, 易溶于氯仿、吡啶、甲醇、DMSO。ESI-MS m/z : 185 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_5) δ : 6.20 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3), 7.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-4), 7.50 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.78 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6), 6.70 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 3.38 (1H, s, 7-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_5) δ : 111.3 (C-3), 144.4 (C-4), 129.6 (C-5), 113.1 (C-6), 102.1 (C-8), 160.4 (C-2), 161.2 (C-7), 155.4 (C-9), 111.2 (C-10)。以上数据与文献报道^[8]基本一致, 故鉴定化合物 **6** 为伞形花内酯。

化合物 **7**: 白色粉末, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。ESI-MS m/z : 411 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_5) δ : 5.45 (2H, m, H-1), 7.53 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-3), 1.89 (1H, ddd, $J = 2.4, 4.2, 13.2$ Hz, H-6a), 1.60 (1H, ddd, $J = 9.6, 13.2, 12.6$ Hz, H-6), 5.33 (1H, dd, $J = 3.6, 9.6$ Hz, H-7), 3.44 (3H, s, H-3), 5.46 (1H, m, H-8), 2.67 (1H, ddd, $J = 1.8, 5.4, 9.6$ Hz, H-9), 5.32 (1H, m, H-10), 4.52 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-1'), 2.95~3.75 (6H, m, H-5, 2', 3', 4', 5', 6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_5) δ : 96.1 (C-1), 152.2 (C-3), 103.7 (C-4), 21.2 (C-5), 28.4 (C-6), 98.6 (C-7), 55.0 (C-2), 132.2 (C-8), 41.1 (C-9), 120.5 (C-10), 163.7 (C-11), 102.4 (C-1'), 73.0 (C-2'), 76.7 (C-3'), 79.9 (C-4'), 77.3 (C-5'), 60.9 (C-6')。以上数据与文献报道^[9]基本一致, 故鉴定化合物 **7** 为断马钱子苷半

缩醛内酯。

化合物 **8**: 白色粉末, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。ESI-MS m/z : 245 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_5) δ : 7.53 (2H, m, H-3), 7.70 (2H, m, H-4), 4.01 (2H, m, H-5), 1.23 (3H, t, $J = 6.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_5) δ : 158.4 (C-1), 131.6 (C-2), 129.7 (C-3), 128.7 (C-4), 71.1 (C-5), 18.9 (C-6)。以上数据与文献报道^[10]基本一致, 故鉴定化合物 **8** 为邻苯二甲酸二乙酯。

化合物 **9**: 白色粉末, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。ESI-MS m/z : 411 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_5) δ : 9.62 (1H, s, H-7), 7.49 (1H, s, H-3), 5.52 (1H, m, H-8), 5.41 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-1), 5.22 (2H, m, H-10), 4.51 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glu-1), 3.60 (3H, s, 11-OCH₃), 2.97 (1H, m, H-5), 2.68 (1H, m, H-9), 1.91 (1H, m, H-6), 1.81 (1H, m, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_5) δ : 95.4 (C-1), 152.3 (C-3), 108.2 (C-4), 26.1 (C-5), 43.4 (C-6), 201.5 (C-7), 133.6 (C-8), 43.3 (C-9), 120.5 (C-10), 166.5 (C-11), 51.0 (11-OCH₃), 98.5 (C-1'), 73.0 (C-2'), 76.6 (C-3'), 69.9 (C-4'), 77.3 (C-5'), 61.1 (C-6')。以上数据与文献报道^[11]基本一致, 故鉴定化合物 **9** 为裂环马钱素。

化合物 **10**: 白色粉末, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。ESI-MS m/z : 457 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_5) δ : 5.31 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-1), 7.40 (1H, s, H-3), 3.19 (3H, s, 7-OCH₃), 3.34 (3H, s, 7-OCH₃), 3.62 (3H, s, 11-COOCH₃), 2.91 (1H, m, H-5), 1.50 (1H, dd, $J = 12.0, 6.6$ Hz, H-6a), 2.01 (1H, dd, $J = 12.0, 4.2$ Hz, H-6b), 4.40 (1H, dd, $J = 7.8, 4.2$ Hz, H-7), 5.66 (1H, m, H-8), 2.70 (1H, m, H-9), 5.41 (1H, m, H-10a), 5.25 (1H, m, H-10b), 4.50 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_5) δ : 95.7 (C-1), 151.5 (C-3), 109.7 (C-4), 29.4 (C-5), 33.2 (C-6), 102.1 (C-7), 52.8 (11-OCH₃), 51.7 (7-OCH₃), 51.0 (7-OCH₃), 134.5 (C-8), 43.0 (C-9), 119.3 (C-10), 166.5 (C-11), 98.6 (C-1'), 72.9 (C-2'), 77.3 (C-3'), 70.0 (C-4'), 76.7 (C-5'), 61.0 (C-6')。以上数据与文献报道^[12]基本一致, 故鉴定化合物 **10** 为裂环马钱素二缩醛。

化合物 **11**: 淡黄色粉末, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。ESI-MS m/z 381 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_5) δ : 7.48 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3),

5.41~5.48 (2H, m, H-1, H-8), 5.23~5.32 (2H, m, H-10), 4.61 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.35 (1H, m, H-7), 4.33 (1H, m, H-6'a), 3.72 (1H, m, H-6'b), 3.68 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz, H-7b), 3.03~3.16 (5H, m, H-2', 3', 4', 5', 5), 2.66 (1H, dd, $J = 8.4, 5.4$ Hz, H-9), 1.75 (1H, m, H-6a), 1.50 (1H, m, H-6b); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_5) δ : 95.5 (C-1), 151.4 (C-3), 104.8 (C-4), 26.7 (C-5), 24.2 (C-6), 67.6 (C-7), 132.3 (C-8), 41.5 (C-9), 120.3 (C-10), 164.6 (C-11), 98.0 (C-1'), 73.1 (C-2'), 76.3 (C-3'), 70.0 (C-4'), 77.3 (C-5'), 61.0 (C-6')。以上数据与文献报道^[13]基本一致, 故鉴定化合物 **11** 为当药苷。

化合物 **12**: 白色粉末, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。ESI-MS m/z : 413 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_5) δ : 2.46 (2H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2), 5.80 (1H, s, H-4), 1.96~2.00 (1H, m, H-6), 1.77~1.83, 1.58~1.69 (2H, m, H-7), 1.58~1.69 (2H, m, H-8), 3.84~3.88 (1H, m, H-9), 1.17 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-10), 1.08 (3H, s, H-11), 1.01 (3H, s, H-12), 2.04 (3H, d, $J = 1.2$ Hz, H-13), 4.31 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.13 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-2'), 3.29~3.34 (1H, m, H-3'), 3.29~3.34 (1H, m, H-4'), 3.39~3.41 (1H, m, H-5'), 4.06 (2H, dd, $J = 11.4, 1.8$ Hz, H-6'), 3.68 (2H, dd, $J = 11.4, 6.0$ Hz, H-6'), 4.28 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1''), 3.57 (1H, dd, $J = 9.0, 6.0$ Hz, H-2''), 3.48~3.50 (1H, m, H-3''), 3.78~3.79 (1H, m, H-4''), 3.84 (2H, dd, $J = 12.0, 3.6$ Hz, H-5''), 3.49 (1H, dd, $J = 12.0, 1.5$ Hz, H-5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_5) δ : 37.6 (C-1), 48.5 (C-2), 202.8 (C-3), 125.7 (C-4), 170.5 (C-5), 52.8 (C-6), 27.4 (C-7), 38.3 (C-8), 76.1 (C-9), 20.2 (C-10), 27.8 (C-11), 29.49 (C-12), 25.3 (C-13), 102.5 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.3 (C-3'), 72.1 (C-4'), 77.1 (C-5'), 70.1 (C-6'), 105.6 (C-1''), 72.6 (C-2''), 74.5 (C-3''), 69.7 (C-4''), 66.9 (C-5'')。以上数据与文献报道^[14]基本一致, 故鉴定化合物 **12** 为 foliasalacioside B。

化合物 **13**: 白色粉末, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。ESI-MS m/z : 425 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_5) δ : 7.35~7.26 (5H, m, H-2, 3, 4, 5, 6), 4.90 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-1''), 4.79 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7a), 4.58 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7b), 4.21 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_5) δ : 63.0 (C-5''), 67.7 (C-6'), 69.5 (C-7),

70.3 (C-4'), 73.2 (C-2'), 73.4 (C-4''), 75.6 (C-5'), 75.8 (C-2''), 76.6 (C-3'), 78.8 (C-3''), 101.9 (C-1'), 109.3 (C-1''), 127.4 (C-4), 128.1 (C-2, 6), 127.8 (C-3, 5), 137.9 (C-1)。以上数据与文献报道^[15]基本一致, 故鉴定化合物 **13** 为苜蓿基-*O*- β -D-呋喃芹糖基-(1'' $\rightarrow$ 6')- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **14**: 白色粉末, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。Molish 反应呈阳性, 与对照品麦芽糖薄层色谱 R_f 值一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **14** 为麦芽糖。

化合物 **15**: 白色粉末, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。Molish 反应呈阳性, 与对照品葡萄糖薄层色谱 R_f 值一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **15** 为葡萄糖。

化合物 **16**: 白色粉末, 易溶于吡啶、甲醇、DMSO。Molish 和 Libermann Burchard 反应呈阳性, 与对照品胡萝卜苷薄层色谱 R_f 值一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **16** 为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴 (第二册) [M]. 北京: 科学出版社, 1972.
- [2] 中国药材公司. 中国中药志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [3] 李玉林, 晨旭, 刘健全, 等. 红直獐牙菜的苷类成分 [J]. 中草药, 2002, 33(2): 104-106.
- [4] Pabst A, Barron D, Semon E, *et al.* A 4-hydroxy- β -ionone disaccharide glycoside from raspberry fruits [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(9): 3105-3107.
- [5] Evans H B, Tarpley A R, Goldstein J H. Nuclear magnetic resonance spectra of mona and disubstituted benzenes containing OH, SH, NH₂, and COOH [J]. *J Phys Chem C*, 1968, 72(7): 2552-2556.
- [6] 李书慧. 祖师麻化学成分及其原植物黄瑞香细胞培养的研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2005.
- [7] 马燕燕, 伏劲松, 单晓庆, 等. 香柏的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 32-36.
- [8] 张丽媛, 任灵芝, 王腾华, 等. 抱石莲的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(20): 2890-2894.
- [9] 李畅, 戴毅, 张金博, 等. 金银花中 1 个新的环烯醚萜苷类化合物 [J]. 中草药, 2013, 44(21): 2951-2954.
- [10] Zhao Y, Jin L, Li P, *et al.* Palladium-catalyzed oxidative carbonylation of alkyl and aryl indium reagents with CO under mild conditions [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(29): 9429-9433.
- [11] 王广树, 周小平, 升杰, 等. 金银忍冬果实中化学成分的研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2010, 20(3): 211-213.
- [12] 马俊利, 肖楠, 宋琨, 等. 忍冬叶中的环烯醚萜苷类成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(9): 121-123.
- [13] 段朝辉, 石宝俊, 吴立宏, 等. 长梗秦艽的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(6): 417-420.
- [14] Zhang Q P, Zhang B F, Chou G X, *et al.* Two new megastigmane glycosides and a new iridoid glycoside from *Gelsemium melegans* [J]. *Helv Chim Acta*, 2011, 9(6): 1130-1138.
- [15] 邓改改, 崔治家, 杨秀伟, 等. 川白芷根极性化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(19): 3805-3910.