

苍耳子的化学成分研究

姜海¹, 杨柳¹, 邢绪东¹, 张妍妍¹, 颜美玲¹, 杨炳友¹, 王秋红^{1,2*}, 匡海学^{1*}

1. 黑龙江中医药大学 北药基础与应用研究省部共建教育部重点实验室 黑龙江省中药及天然药物药效物质基础研究重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040
2. 广东药科大学, 广东 广州 510006

摘要: 目的 研究菊科植物苍耳 *Xanthium sibiricum* 的干燥成熟带总苞果实(苍耳子)的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、ODS 反相柱色谱、Sephadex LH-20、MCI gel CHP 20P 和 HPLC 等色谱方法进行分离纯化,并结合 HR-ESI-MS 与现代波谱学技术鉴定化合物结构。结果 从苍耳子 70%乙醇提取物中分离得到 14 个化合物,分别鉴定为 xanthiazone (1)、羟基苍耳子噻嗪双酮苷 (2)、尿苷 (3)、3-吲哚甲醛 (4)、naphthosoxazol A (5)、氨基苯丙酰胺 (6)、*N*-benzoyl-2-aminoethyl- β -D-glucopyranoside (7)、 ω -hydroxypropionguaiacone (8)、arbutin (9)、icariside D1 (10)、lcariside F2 (11)、(+)-erythroguaiacylglycerol-8-O-4'-(coniferyl alcohol) ether (12)、(-)-threo-guaiacylglycerol-8-O-4'-(coniferyl alcohol) ether (13) 和 coniferine (14)。结论 化合物 3~14 为首次从苍耳属植物中分离得到。

关键词: 苍耳子; 菊科; 尿苷; 3-吲哚甲醛; 氨基苯丙酰胺; icariside D1; lcariside F2; coniferine

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)01-0047-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.01.006

Chemical constituents from fruits of *Xanthium sibiricum*

JIANG Hai¹, YANG Liu¹, XING Xu-dong¹, ZHANG Yan-yan¹, YAN Mei-ling¹, YANG Bing-you¹,
WANG Qiu-hong^{1,2}, KUANG Hai-xue¹

1. Key Laboratory of Chinese Materia Medica Ministry of Education, Heilongjiang Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine and Natural Medicine Pharmacodynamics Material Bases, Heilongjiang University of Chinese Medicine, Harbin 150040, China
2. Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the fruits of *Xanthium sibiricum*. **Methods** The constituents were isolated and purified by silica gel column chromatography, ODS reverse phase column chromatography, Sephadex LH-20, MCI gel CHP 20P, and HPLC methods. The structures were identified by HR-ESI-MS and spectral analysis methods. **Results** Fourteen compounds were isolated from the fruits of *X. sibiricum* and the structures were identified as xanthiazone (1), 2-hydroxy-xanthoside (2), uridine (3), indole-3-carbaldehyde (4), naphthosoxazol A (5), aminobenzene propanamide (6), *N*-benzoyl-2-aminoethyl β -D-glucopyranoside (7), ω -hydroxypropionguaiacone (8), arbutin (9), icariside D1 (10), lcariside F2 (11), (+)-erythroguaiacylglycerol-8-O-4'-(coniferyl alcohol) ether (12), (-)-threo-guaiacylglycerol-8-O-4'-(coniferyl alcohol) ether (13), and coniferine (14). **Conclusion** Compounds 3—14 are obtained from the fruits of *X. sibiricum* for the first time.

Key words: fruits of *Xanthium sibiricum*; Compositae; uridine; indole-3-carbaldehyde; amino benzenepropanamide; icariside D1; lcariside F2; coniferine

苍耳子为菊科植物苍耳 *Xanthium sibiricum* 有毒, 归肺经, 具有散风寒、通鼻窍、祛风湿的功效, 临床常用于治疗风寒头痛、鼻塞流涕、湿痹拘

收稿日期: 2016-07-11

基金项目: 黑龙江省自然科学基金面上项目(H2015037); 哈尔滨市科技局科技创新人才项目(2014RFQXJ149); 黑龙江中医药大学博士创新基金(2014bs05)

作者简介: 姜海(1982—), 博士, 副教授, 从事中药炮制、中药化学研究。Tel: 13946125679 E-mail: jianghai_777@126.com

*通信作者 匡海学(1955—), 博士, 教授, 从事中药药理学物质基础和中药性味理论研究。Tel: (0451)82193001 E-mail: hxkuang56@163.com
王秋红(1969—), 博士, 教授, 从事中药炮制研究。Tel: (0451)87266856 E-mail: qhwang668@sina.com

挛、风疹瘙痒^[1]。现代药理学研究发现其具有抗微生物作用^[2],对心血管系统^[3]、血液系统^[4]以及免疫系统功能^[5]也有一定的影响,而且具有抗氧化、抗炎和镇痛作用^[6-7]。苍耳子所含化学成分复杂多样,主要包括甾醇类、噻嗪类、倍半萜类、水溶性苷类、酚酸及其衍生物、黄酮类、蒽醌类等化学成分^[8-11]。本课题组前期研究发现苍耳子所含的部分化合物具有抗炎活性,为了更加深入全面地探寻活性化合物,本实验对苍耳子 70%乙醇提取物进行系统研究,分离得到 14 个化合物,分别鉴定为 xanthiazone (1)、羟基苍耳子噻嗪双酮苷 (2-hydroxy-xanthiside, 2)、尿苷 (uridine, 3)、3-吲哚甲醛 (indole-3-carbaldehyde, 4)、naphthisoxazol A (5)、氨基苯丙酰胺 (amino benzenepropanamide, 6)、*N*-benzoyl-2-aminoethyl-β-*D*-glucopyranoside (7)、ω-hydroxypropioiguaiacone (8)、arbutin (9)、icariside D1 (10)、icariside F2 (11)、(+)-erythro-guaiacylglycerol-8-*O*-4'-(coniferyl alcohol) ether (12)、(-)-threo-guaiacylglycerol-8-*O*-4'-(coniferyl alcohol) ether (13)、coniferine (14)。化合物 3~14 为首次从苍耳属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker-400 核磁共振光谱仪 (德国 Bruker 公司); ACQUITY Ultra Performance LCTM 液质联用仪 (美国 Waters 公司); 2695-2996 型分析 HPLC 色谱仪 (美国 Waters 公司); 515-2414 型制备 HPLC 色谱仪 (美国 Waters 公司); 柱色谱硅胶和薄层色谱用硅胶 G、H、GF₂₅₄ (青岛海洋化工有限公司), Sephadex LH-20 凝胶 (Pharmaciagongsi 公司), MCI gel CHP 20P (日本三菱化学公司), ODS 反相色谱 (日本 YMC 公司), 所用试剂均为分析纯 (天津富宇公司); 常规试剂均为分析纯; 超纯水为 Milli-Q 纯水仪 (Millipore, USA) 自制。

苍耳子采收于黑龙江省哈尔滨市五常县, 原植物标本存放于黑龙江中医药大学药学院 (20111077), 经黑龙江中医药大学药学院中药资源教研室王振月教授鉴定为苍耳 *Xanthium sibiricum* Patr. 的干燥带苞果实。

2 提取与分离

苍耳子干燥果实 (2.7 kg) 用 70%乙醇提取 3 次, 合并提取液, 减压回收溶剂。分别用醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得正丁醇萃取部位 59.4 g。正丁醇部位用二氯甲烷-甲醇 (20:1、10:1、5:1、2:1) 洗脱, 对其中二氯甲烷-甲醇 (10:1) 组分进行反

复柱色谱分离得组分 Fr. 1~9, 对 Fr. 3 进行反相 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (1:1) 洗脱获得 Fr. 3-1, 再经过制备液相色谱分离, 甲醇-水 (1:4) 纯化得到化合物 1 (18 mg)、2 (25 mg)、3 (7 mg)。对 Fr. 4 进行 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 甲醇洗脱, 合并后获得 3 个组分, 其中 Fr. 4-3 再经过制备液相色谱分离, 甲醇-水 (1:1) 洗脱得到化合物 4 (19 mg)、5 (27 mg)、6 (14.1 mg)、7 (18.6 mg)、8 (27.7 mg)。Fr. 6 进行 MCI gel CHP 20P 反复柱色谱分离, 甲醇-水 (1:3) 洗脱, 获得各组分再经过制备液相分离, 甲醇-水 (1.5:1) 纯化得到化合物 9 (26.3 mg)、10 (28.2 mg)、11 (9.7 mg)、12 (17.9 mg)、13 (10.3 mg)、14 (25.9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色无定形粉末, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS m/z : 239.061 6 $[M]^+$, 分子式为 C₁₁H₁₃NSO₃。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 3.48 (2H, s, H-2), 6.54 (1H, s, H-6), 1.45 (3H, s, H-9), 1.45 (3H, s, H-10), 4.44 (2H, s, H-11); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 29.7 (C-2), 164.7 (C-3), 131.0 (C-4a), 177.2 (C-5), 121.5 (C-6), 171.8 (C-7), 43.4 (C-8), 143.4 (C-8a), 27.5 (C-9), 27.4 (C-10), 61.2 (C-11)。以上数据与文献报道^[12]一致, 故鉴定化合物 1 为 xanthiazone。

化合物 2: 黄色无定形粉末, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS m/z : 417.099 1 $[M]^+$, 分子式为 C₁₇H₂₃NSO₉。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.28 (1H, s, H-2), 6.67 (1H, s, H-6), 1.47 (3H, s, H-9), 1.46 (3H, s, H-10), 4.52 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-11a), 4.78 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-11b), 4.36 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'), 3.30 (1H, m, H-2'), 3.35 (1H, m, H-3'), 3.25 (1H, m, H-4'), 3.38 (1H, m, H-5'), 3.47 (1H, d, J = 11.7, 2.0 Hz, H-6a'), 3.89 (1H, d, J = 11.7, 5.0 Hz, H-6b'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 70.9 (C-2), 164.8 (C-3), 131.1 (C-4a), 177.2 (C-5), 123.2 (C-6), 167.2 (C-7), 43.4 (C-8), 143.4 (C-8a), 27.2 (C-9), 27.6 (C-10), 64.4 (C-11), 103.8 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.9 (C-6')。以上数据与文献报道^[13]一致, 故鉴定化合物 2 为羟基苍耳子噻嗪双酮苷。

化合物 3: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS m/z : 244.069 5 $[M]^+$, 分子式为 C₉H₁₂N₂O₆。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.69 (1H, d, J = 8.1

Hz, H-5), 8.00 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 5.89 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-1'), 4.15 (1H, dd, $J = 4.5, 3.6$ Hz, H-2'), 4.15 (1H, dd, $J = 4.5, 3.6$ Hz, H-3'), 3.99 (1H, m, H-4'), 3.78 (1H, m, H-5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 152.5 (C-2), 166.2 (C-4), 102.6 (C-5), 142.7 (C-6), 90.7 (C-1'), 71.3 (C-2'), 75.7 (C-3'), 86.4 (C-4'), 62.3 (C-5')。以上数据与文献报道^[14]一致, 故鉴定化合物 **3** 为尿苷。

化合物 **4**: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS m/z : 146.052 8 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.09 (1H, s, H-2), 8.15 (1H, dd, $J = 6.8, 1.2$ Hz, H-4), 7.26 (1H, td, $J = 7.2, 1.4$ Hz, H-5), 7.23 (1H, td, $J = 7.2, 1.4$ Hz, H-6), 7.47 (1H, dd, $J = 6.8, 1.3$ Hz, H-7), 9.88 (1H, s, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 139.7 (C-2), 120.1 (C-3), 125.7 (C-3a), 125.0 (C-4), 122.4 (C-5), 123.6 (C-6), 113.1 (C-7), 138.9 (C-7a), 187.4 (C-8)。以上数据与文献报道^[15]一致, 故鉴定化合物 **4** 为 3-吲哚甲醛。

化合物 **5**: 黄色油状物, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS m/z : 188.062 8 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.19 (1H, s, H-4), 7.69 (1H, brd, $J = 7.8$ Hz, H-5), 7.04 (1H, ddd, $J = 7.8, 6.9, 0.9$ Hz, H-6), 7.11 (1H, ddd, $J = 7.8, 6.9, 0.9$ Hz, H-7), 7.36 (1H, brd, $J = 7.8$ Hz, H-8), 3.86 (1H, dd, $J = 9.2, 3.7$ Hz, H-9a) 3.51 (1H, dd, $J = 15.1, 3.7$ Hz, H-9 α), 3.15 (1H, dd, $J = 15.1, 9.2$ Hz, H-9 β); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 174.6 (C-3), 109.7 (C-3a), 112.4 (C-4), 128.5 (C-4a), 119.4 (C-5), 120.1 (C-6), 122.9 (C-7), 125.1 (C-8), 138.4 (C-8a), 28.6 (C-9), 56.8 (C-9a)。以上数据与文献报道^[16]一致, 故鉴定化合物 **5** 为 naphthisoxazol A。

化合物 **6**: 黄色无定形粉末, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS m/z : 165.079 0 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.25~7.36 (5H, m, H-2, 3, 4, 5, 6), 3.50 (1H, dd, $J = 14.7, 4.0$ Hz, H-2'), 3.33 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-3'), 3.15 (1H, d, $J = 14.5$ Hz, H-3'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 137.4 (C-1), 173.9 (C-1'), 130.0 (C-2, 6), 130.4 (C-3, 5), 128.4 (C-4), 57.6 (C-2'), 38.3 (C-3')。以上数据与文献报道^[17]一致, 故鉴定化合物 **6** 为氨基苯丙酰胺。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS m/z : 328.131 8 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_7$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.83 (2H, d, $J = 7.1$

Hz, H-2, 6), 7.46 (2H, d, $J = 7.1$ Hz, H-3, 5), 7.53 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-4), 3.09 (1H, m, H-8), 3.53 (1H, m, H-8), 3.86 (1H, m, H-9a), 3.62 (1H, m, H-9b), 8.44 (1H, t, $J = 5.4$ Hz, -NH), 4.18 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.20 (1H, m, H-2'), 3.17 (1H, m, H-3'), 3.25 (1H, m, H-4'), 3.28 (1H, m, H-5'), 3.78 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.59 (1H, dd, $J = 12.0, 5.0$ Hz, H-6'b); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 134.3 (C-1), 127.1 (C-2, 6), 128.3 (C-3, 5), 131.2 (C-4), 166.4 (C-7), 39.3 (C-8), 61.0 (C-9), 103.1 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.5 (C-3'), 70.0 (C-4'), 76.8 (C-5'), 63.0 (C-6')。以上数据与文献报道^[18]一致, 故鉴定化合物 **7** 为 *N*-benzoyl-2-aminoethyl- β -D-glucopyranoside。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS m/z : 196.073 6 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 3.16 (2H, t, $J = 6.2$ Hz, H-2), 3.94 (2H, t, $J = 6.2$ Hz, H-3), 7.55 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 7.58 (1H, dd, $J = 10.2, 2.0$ Hz, H-6'), 3.90 (3H, s, OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 199.7 (C-1), 41.7 (C-2), 58.9 (C-3), 130.6 (C-1'), 111.8 (C-2'), 153.4 (C-3'), 149.1 (C-4'), 115.8 (C-5'), 124.7 (C-6'), 56.4 (OCH_3)。以上数据与文献报道^[19]一致, 故鉴定化合物 **8** 为 ω -hydroxypropioquiagone。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS m/z : 273.087 4 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.96 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2), 6.69 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3), 6.67 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 6.94 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 4.72 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.30 (1H, m, H-2'), 3.40 (1H, m, H-3'), 3.29 (1H, m, H-4'), 3.36 (1H, m, H-5'), 3.70 (1H, dd, $J = 12.0, 5.2$ Hz, H-6a'), 3.88 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6b'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 152.5 (C-1), 119.4 (C-2, 6), 116.6 (C-3, 5), 153.8 (C-4), 103.7 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.6 (C-6')。以上数据与文献报道^[20]一致, 故鉴定化合物 **9** 为 arbutin。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS m/z : 417.152 2 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.41 (2H, m, H-2, 6), 7.32 (2H, m, H-3, 5), 7.26 (1H, m, H-4), 3.23 (2H, m, H-7 β), 4.00 (2H, m, H-8 α), 4.31 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.27 (1H, m, H-2'), 3.40 (1H, m, H-3'), 3.39

(1H, m, H-4'), 3.37 (1H, m, H-5'), 3.61 (1H, dd, $J = 12.0, 4.0$ Hz, H-6'), 3.98 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'), 5.03 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-1''), 3.91 (1H, brs, H-2''), 3.74 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-4''), 3.97 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-4''), 3.58 (2H, s, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 139.0 (C-1), 129.3 (C-2, 6), 129.3 (C-3, 5), 128.7 (C-4), 37.5 (C-7 β), 71.8 (C-8 α), 103.2 (C-1'), 75 (C-2'), 78 (C-3'), 71.8 (C-4'), 77 (C-5'), 68.7 (C-6'), 111 (C-1''), 78.1 (C-2''), 80.6 (C-3''), 75.1 (C-4''), 65.6 (C-5''). 以上数据与文献报道^[21]一致, 故鉴定化合物 **10** 为 icaraside D1。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS m/z : 403.153 3 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.42 (2H, m, H-3, 5), 7.33 (2H, m, H-2, 6), 7.26 (1H, m, H-4), 4.87 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-7a), 4.62 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-7b), 4.84 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.29 (1H, m, H-2'), 3.35 (1H, m, H-3'), 3.37 (1H, m, H-4'), 3.34 (1H, m, H-5'), 3.61 (1H, dd, $J = 12.0, 4.0$ Hz, H-6'), 3.98 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'), 5.04 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-1''), 4.65 (1H, brs, H-2''), 3.71 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-4a''), 3.95 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-4b''), 3.56 (2H, s, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 139.0 (C-1), 129.3 (C-3, 5), 129.3 (C-2, 6), 128.7 (C-4), 71.8 (C-7), 103.2 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.8 (C-4'), 77.0 (C-5'), 68.7 (C-6'), 111.0 (C-1''), 78.1 (C-2''), 80.6 (C-3''), 75.0 (C-4''), 65.6 (C-5''). 以上数据与文献报道^[22]一致, 故鉴定化合物 **11** 为 icaraside F2。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS m/z : 377.152 2 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_7$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.01 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.74 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.84 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6), 4.82 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-7), 4.30 (1H, dt, $J = 5.6, 3.8$ Hz, H-8), 3.73 (1H, dd, $J = 12.0, 4.0$ Hz, H-9a), 3.86 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz, H-9b), 6.86 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-2'), 6.98 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.00 (1H, dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz, H-6'), 6.52 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-7'), 6.22 (1H, dt, $J = 14.0, 6.0$ Hz, H-8'), 4.19 (1H, dd, $J = 5.8, 1.4$ Hz, H-9'), 3.80 (3H, s, OCH_3), 3.79 (3H, s, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 134.1 (C-1), 111.9 (C-2), 148.7 (C-3), 147.0 (C-4), 115.7 (C-5), 121.0 (C-6), 74.1

(C-7), 86.2 (C-8), 62.2 (C-9), 133.1 (C-1'), 111.4 (C-2'), 151.9 (C-3'), 149.0 (C-4'), 118.9 (C-5'), 120.7 (C-6'), 128.5 (C-7'), 131.5 (C-8'), 63.8 (C-9'), 56.5 (OCH_3), 56.3 (OCH_3)。以上数据与文献报道^[23]一致, 故鉴定化合物 **12** 为 (+)-erythro-guaiacylglycerol-8-*O*-4'-(coniferyl alcohol) ether。

化合物 **13**: 白色无定形粉末。HR-ESI-MS m/z : 377.167 9 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_7$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.05 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.75 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.85 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6), 4.88 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-7), 4.30 (1H, dt, $J = 5.2, 4.4$ Hz, H-8), 3.73 (1H, dd, $J = 12.0, 3.9$ Hz, H-9a), 3.47 (1H, dd, $J = 12.0, 5.3$ Hz, H-9b), 7.02 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.91 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6'), 6.53 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 6.22 (1H, dt, $J = 15.9, 5.8$ Hz, H-8'), 4.19 (1H, dd, $J = 5.7, 1.1$ Hz, H-9'), 3.81 (3H, s, OCH_3), 3.86 (3H, s, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 133.8 (C-1), 111.8 (C-2), 148.9 (C-3), 147.2 (C-4), 115.9 (C-5), 120.8 (C-6), 74.0 (C-7), 87.1 (C-8), 61.9 (C-9), 133.2 (C-1'), 111.3 (C-2'), 151.7 (C-3'), 149.2 (C-4'), 118.8 (C-5'), 120.8 (C-6'), 128.6 (C-7'), 131.4 (C-8'), 63.8 (C-9'), 56.4 (OCH_3), 56.6 (OCH_3)。以上数据与文献报道^[23]一致, 故鉴定化合物 **13** 为 (-)-threo-guaiacylglycerol-8-*O*-4'-(coniferyl alcohol) ether。

化合物 **14**: 黄色无定形粉末, 易溶于甲醇。HR-ESI-MS m/z : 342.131 5 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.05 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 7.06 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 6.94 (1H, dd, $J = 8.3, 1.8$ Hz, H-6), 6.54 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 6.27 (1H, dt, $J = 15.8, 5.7$ Hz, H-8), 4.21 (2H, dd, $J = 5.7, 1.3$ Hz, H-9), 3.86 (3H, s, 3- OCH_3), 4.79 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.44 (1H, m, H-2'), 3.27 (1H, m, H-3'), 3.35 (1H, m, H-4'), 3.46 (1H, m, H-5'), 3.84 (1H, m, H-6a'), 3.71 (1H, dd, $J = 11.8, 4.6$ Hz, H-6b'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 131.8 (C-1), 109.8 (C-2), 150.4 (C-3), 146.7 (C-4), 117.3 (C-5), 119.1 (C-6), 129.9 (C-7), 127.2 (C-8), 62.9 (C-9), 55.0 (3- OCH_3), 103.1 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.5 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.4 (C-5'), 61.2 (C-6')。以上数据与文献报道^[24]一致, 故鉴定化合物 **14** 为 coniferine。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 苏新国, 宓穗卿, 王宁生. 苍耳子药用研究进展 [J]. 中药新药与临床药理, 2006, 17(1): 68-71.
- [3] 李红, 周谋. 苍耳子及复方制剂的药理作用和临床研究进展 [J]. 山西医科大学学报, 2004, 35(3): 313-315.
- [4] 阎云山, 罗燕梅, 李喜香. 复方苍耳子滴鼻液的药效学实验研究 [J]. 卫生职业教育, 2005, 23(17): 142-143.
- [5] 左祖英, 唐恩洁, 夏建平, 等. 防风苍耳子水煎剂对小鼠免疫功能的影响 [J]. 川北医学院学报, 1997, 12(3): 9-10.
- [6] Huang M H, Wang B S, Chiu C S, *et al.* Antioxidant, antinociceptive, and anti-inflammatory activities of *Xanthii Fructus* extract [J]. *J Ethnopharmacol*, 2011, 135(2): 545-552.
- [7] 崔秀荣, 马海波, 张旗, 等. 苍耳子的化学成分和临床应用研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2012, 27(6): 614-618.
- [8] Piacente S, Pizza C, Tommasi N D, *et al.* Sesquiterpene and diterpene glycosides from *Xanthium spinosum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(41): 1357-1360.
- [9] Qin L, Han T, Li H, *et al.* A new thiazinedione from *Xanthium strumarium* [J]. *Fitoterapia*, 2006, 77(3): 245-246.
- [10] Jiang H, Yang L, Liu C, *et al.* Four new glycosides from the fruit of *Xanthium sibiricum* Patr. [J]. *Molecules*, 2013, 18(18): 12464-12473.
- [11] 姜海, 张妍妍, 张颖. 苍耳子化学成分研究 [J]. 中医药信息, 2016, 33(3): 8-10.
- [12] Ma Y T, Huang M C, Hsu F L, *et al.* Thiazinedione from *Xanthium strumarium* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(6): 1083-1085.
- [13] Han T, Li H, Zhang Q, *et al.* New thiazinediones and other components from *Xanthium strumarium* [J]. *Chem Nat Compd*, 2006, 42(5): 567-570.
- [14] Boakye-Yiadom M, Han L F, Li W, *et al.* Chemical constituents from stems of *Cistanches deserticola* [J]. *Chin Herb Med*, 2016, 8(3): 293-296.
- [15] 厉学, 宋少江, 朴淑娟, 等. 辽宁海绵 *Aplysinopsis* sp. 的化学成分研究 [J]. 中国海洋药物, 2009, (4): 21-25.
- [16] Guo Q L, Yang B Z, Hua S G. A new isoxazol from *Glehnia littoralis* [J]. *Fitoterapia*, 2008, 79(3): 238-239.
- [17] 彭燕, 郑建仙, 黄日明, 等. 海燕中含氮化合物的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 208-210.
- [18] Pocci M, Alfei S, Lucchesini F, *et al.* Nanostructured styrenic co-polymers containing glucopyranosyl residues and their functionalization [J]. *Tetrahedron*, 2009, 65(29): 5684-5692.
- [19] Achenbach H, Stöcker M, Constenla M A. Flavonoid and other constituents of *Bauhinia manca* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(6): 1835-1841.
- [20] Zhong X N, Otsuka H, Ide T, *et al.* Hydroquinone glycosides from leaves of *Myrsine seguinii* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(49): 2149-2153.
- [21] 王立波, 王健伟, 王策, 等. 沙生蜡菊降脂活性部位的化学成分 (III) [J]. 中国药物化学杂志, 2012, 22(3): 220-222.
- [22] Wang M, Li J, Rangarajan M, *et al.* Antioxidative phenolic compounds from sage (*Salvia officinalis*) [J]. *J Agr Food Chem*, 1999, 46(12): 4869-4873.
- [23] Lourith N, Katayama T, Suzuki T. Stereochemistry and biosynthesis of 8-O-4' neolignans in *Eucommia ulmoides*: diastereoselective formation of guaiacylglycerol-8-O-4'-(sinapyl alcohol) ether [J]. *J Wood Sci*, 2005, 51(4): 370-378.
- [24] Kazaz C. Secondary metabolites from *Nepeta heliotropifolia* [J]. *Turk J Chem*, 2009, 33(5): 667-675.