

白花败酱草的化学成分研究

阎新佳¹, 郑威², 温静¹, 吴健², 许颖², 曹磊², 王洪湘¹, 项峥^{2*}

1. 哈尔滨商业大学 药学部, 黑龙江 哈尔滨 150076

2. 哈尔滨商业大学 生命科学与环境科学研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150076

摘要: 目的 对白花败酱草 *Patrinia villosa* 的化学成分进行研究。方法 通过大孔吸附树脂、Sephadex LH-20、反相 HPLC 等多种色谱方法分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从白花败酱草干燥全草的 70%乙醇提取物中分离得到了 14 个化合物, 分别鉴定为异地芫普内酯 (1)、citroside A (2)、grasshopper ketone (3)、(E)-4-hydroxy-3,3,5-trimethyl-4-(3-oxobut-1-en-1-yl)-cyclohexan-1-one (4)、bluemenol A (5)、pubinernoid A (6)、刺槐素 (7)、葛根素 (8)、5-(1'-hydroxyethyl)-methyl nicotinate (9)、2-[4-(3-hydroxypropyl)-2-methoxyphenoxy]-propane-1,3-diol (10)、1-O-(β-D-glucosyl)-2-[2-methoxy-4-(3-hydroxypropyl)-phenoxy]-propan-3-ol (11)、二氢芥子醇 (12)、3,5-dimethoxyl-4-hydroxyl-phenylpropanol-9-O-β-D-glucopyranoside (13)、2-phenylethyl-α-L-arabinopyranosyl-(1"→6')-β-D-glucopyranoside (14)。结论 所有化合物均为首次从败酱属植物中分离得到。

关键词: 白花败酱草; 异地芫普内酯; citroside A; bluemenol A; pubinernoid A; 刺槐素; 葛根素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)02-0247-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.02.005

Chemical constituents of *Patrinia villosa*

YAN Xin-jia¹, ZHENG Wei², WEN Jing¹, WU Jian², XU Ying², CAO Lei², WANG Hong-xiang¹, XIANG Zheng²

1. College of Pharmacy, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China

2. Center of Research on Life Science and Environmental Science, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Patrinia villosa*. **Methods** Compounds were isolated by a combination of various chromatographic techniques including column chromatography over macroporous resin, Sephadex LH-20, and reversed-phase HPLC. Their structures were elucidated by physicochemical property and spectral analysis. **Results** Fourteen compounds were isolated and identified as isololiolide (1), citroside A (2), grasshopper kectone (3), (E)-4-Hydroxy-3,3,5-trimethyl-4-(3-oxobut-1-en-1-yl)-cyclohexan-1-one (4), bluemenol A (5), pubinernoid A (6), robinin (7), puerarin (8), 5-(1'-hydroxyethyl)-methyl nicotinate (9), 2-[4-(3-hydroxypropyl)-2-methoxyphenoxy]-propan-1,3-diol (10), 1-O-(β-D-glucosyl)-2-[2-methoxy-4-(3-hydroxypropyl)-phenoxy]-propan-3-ol (11), dihydrosinapyl alcohol (12), 3,5-dimethoxyl-4-hydroxyl-phenylpropanol-9-O-β-D-glucopyranoside (13), and 2-phenylethyl-α-L-arabinopyranosyl-(1"→6')-β-D-glucopyranoside (14). **Conclusion** All compounds are isolated from the plants of *Patrinia* Juss. for the first time.

Key words: *Patrinia villosa* (Thunb.) Juss.; isololiolide; citroside A; bluemenol A; pubinernoid A; robinin; puerarin

白花败酱草 *Patrinia villosa* (Thunb.) Juss., 别名苦芥公、苦斋、败酱草、胭脂麻、苦益菜、萌菜, 是败酱科 (Valerianaceae) 败酱属 *Patrinia* Juss. 植物, 其性味苦、寒, 无毒, 具有散瘀消肿、活血排脓、治肠痈有脓、血气心腹痛、目赤障膜胬肉及敷疮疔疥癣等功效; 主要用于治疗阑尾炎、痢疾、肝炎、

扁桃体炎、痈肿疮毒等症^[1-2]。本课题组曾对白花败酱草的化学成分进行过系统的研究, 从中得到了一系列结构新颖且具有药理活性的化合物^[3-5]。本实验对白花败酱草干燥全草的 70%乙醇提取物进行分离纯化, 从中分离得到了 14 个单体化合物, 分别鉴定为异地芫普内酯 (isololiolide, 1)、citroside A (2)、

收稿日期: 2016-08-02

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (81303211); 中国博士后科学基金项目 (2013M540301)

作者简介: 阎新佳, 男, 博士, 讲师, 研究方向为天然药物的药效物质基础和质量控制研究。Tel: 17745602184 E-mail: yanxinjia@yeah.net

*通信作者 项 峥, 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为中药活性成分。Tel: (0451)84844242 E-mail: rainbowaftersnow@hotmail.com

grasshopper ketone (3)、(*E*)-4-hydroxy-3,3,5-trimethyl-4-(3-oxobut-1-en-1-yl)-cyclohexan-1-one(4)、bluemenol A (5)、pubinernoid A (6)、刺槐素 (robinin, 7)、葛根素 (puerarin, 8)、5-(1'-hydroxyethyl)-methyl nicotinate (9)、2-[4-(3-hydroxypropyl)-2-methoxyphenoxy]-propane-1,3-diol (10)、1-*O*-(β -*D*-glucosyl)-2-[2-methoxy-4-(3-hydroxypropyl)-phenoxy]-propan-3-ol (11)、二氢芥子醇 (12)、3,5-dimethoxyl-4-hydroxyl-phenylpropanol-9-*O*- β -*D*-glucopyranoside (13)、2-phenylethyl- α -*L*-arabinopyranosyl-(1" \rightarrow 6')- β -*D*-glucopyranoside (14)。所有化合物均为首次从败酱属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker ARX 400 MHz 核磁共振波谱仪 (Bruker 公司, TMS 作内标); Bruker micro-Q-ToF 高分辨质谱仪 (Bruker 公司, 瑞士); Waters Pro 150 制备高效液相色谱仪 (Waters 公司, 美国); YMC ODS-A 制备色谱柱 (250 mm \times 10 mm, 5 μ m); YMC ODS-A 分析色谱柱 (150 mm \times 4.6 mm, 5 μ m)。

柱色谱硅胶 (100~200 目, 200~300 目)、薄层色谱硅胶 H (300~400 目)、GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂); ODS 柱色谱填料 (60~80 μ m, 德国 Merck); Sephadex LH-20 (20~100 μ m, 美国 Pharmacia Fine Chemical 有限公司); AB-8 大孔吸附树脂 (天津浩聚树脂科技有限公司)。

白花败酱草药材购于河北新祁中药饮品公司, 经哈尔滨商业大学吴健博士鉴定为白花败酱草 *Patrinia villosa* (Thunb.) Juss.。

2 提取与分离

白花败酱全草 15 kg, 以 70%乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 提取液减压浓缩得到浸膏约 1 kg。以适量水溶解后用大孔吸附树脂柱色谱分离, 依次用纯水和 10%、30%、50%、95%乙醇梯度洗脱。其中 50%乙醇部分 (100 g) 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (100:1 \rightarrow 1:1) 梯度洗脱, 得到流分 Fr. 1~10。其中 Fr. 3 通过 ODS 开放柱色谱以甲醇-水 (10%~90%) 梯度洗脱得到 4 个流分 Fr. 3-1~3-4。Fr. 3-4 经过 Sephadex LH-20 柱色谱分离得到 4 个流分 Fr. 3-4-1~3-4-4, Fr. 3-4-4 通过制备 HPLC 得到化合物 1 (10 mg)。Fr. 3-2 通过硅胶开放柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (100:0 \rightarrow 0:100) 梯度洗脱得到 5 个流分 Fr. 3-2-1~3-2-5, Fr. 3-2-4 通过 HPLC 分离得到化合物 2 (12 mg)、3 (10 mg)、4

(10 mg); Fr. 3-2-5 通过 HPLC 分离得到化合物 5 (14 mg)、6 (9 mg)、7 (10 mg)、8 (20 mg)。Fr. 4 通过 ODS 开放柱色谱以甲醇-水 (10%~60%) 梯度洗脱, 共得到 4 个流分 Fr. 4-1~4-4; Fr. 4-1 通过 HPLC 分离得到化合物 9 (6 mg)、10 (9 mg)、11 (18 mg); Fr. 4-2 通过 HPLC 分离得到化合物 12 (11 mg)、13 (10 mg); Fr. 4-3 通过 HPLC 分离得到化合物 14 (5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末 (甲醇)。10%硫酸香草醛显色呈紫红色; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 2.29 (1H, dd, *J* = 13.3, 2.5 Hz, H-2a), 1.62 (1H, m, H-2b), 4.08 (1H, tt, *J* = 11.2, 4.2 Hz, H-3), 1.87 (1H, m, H-4a), 1.41 (1H, m, H-4b), 5.78 (2H, brs, H-8), 1.18 (3H, s, H-10), 1.38 (3H, s, H-11), 1.67 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 34.7 (C-1), 47.4 (C-2), 63.0 (C-3), 49.7 (C-4), 86.4 (C-5), 170.9 (C-7), 112.3 (C-8), 181.8 (C-9), 26.2 (C-10), 29.7 (C-11), 24.6 (C-12)。以上数据与文献报道^[6]基本一致, 故鉴定化合物 1 为异地芫普内酯。

化合物 2: 白色无定形粉末 (甲醇), 10%硫酸香草醛显色呈紫红色; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 1.78 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-2), 1.17 (1H, dd, *J* = 10.0, 6.5 Hz, H-2), 4.14 (1H, m, H-3), 2.37 (1H, d, *J* = 11.5 Hz, H-4a), 1.21 (1H, dd, *J* = 11.5, 6.5 Hz, H-4b), 5.85 (1H, brs, H-7), 2.11 (3H, s, H-10), 1.04 (3H, s, H-11), 1.27 (3H, s, H-12), 1.32 (3H, s, H-13), 4.34 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 2.90 (1H, m, H-2'), 3.14 (1H, m, H-3'), 2.99 (1H, m, H-4'), 3.05 (1H, m, H-5'), 3.61 (1H, m, H-6a'), 3.36 (1H, m, H-6b'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 35.5 (C-1), 49.2 (C-2), 61.1 (C-3), 46.0 (C-4), 77.0 (C-5), 117.5 (C-6), 210.7 (C-7), 99.9 (C-8), 197.6 (C-9), 26.3 (C-10), 31.8 (C-11), 29.1 (C-12), 26.4 (C-13), 96.9 (C-1'), 73.7 (C-2'), 77.4 (C-3'), 70.2 (C-4'), 76.7 (C-5'), 61.1 (C-6')。以上数据与文献报道^[7]基本一致, 故鉴定化合物 2 为 citroside A。

化合物 3: 黄色针状结晶 (甲醇), 10%硫酸香草醛显色呈紫红色; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 1.81 (1H, m, H-2a), 1.19 (1H, m, H-2b), 4.03 (1H, m, H-3), 2.04 (1H, m, H-4a), 1.23 (1H, m, H-4b), 5.75 (1H, brs, H-7), 2.10 (3H, s, H-10), 1.05 (3H, s, H-11), 1.26 (3H, s, H-12), 1.30 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (100

MHz, DMSO- d_6) δ : 35.6 (C-1), 49.3 (C-2), 62.0 (C-3) 49.6 (C-4), 70.6 (C-5), 118.7 (C-6), 209.2 (C-7), 99.6 (C-8), 197.6 (C-9) 26.1 (C-10), 31.6 (C-11), 28.7 (C-12), 30.4 (C-13)。以上数据与文献报道^[8]基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为 grasshopper ketone。

化合物 **4**: 无色油状物 (甲醇), 10%硫酸香草醛显色呈紫红色, 易溶于甲醇、乙醇等溶剂; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.74 (1H, dd, $J = 13.6, 2.1$ Hz, H-2a), 1.75 (1H, dd, $J = 13.3, 2.1$ Hz, H-2b), 2.35 (1H, m, H-4a), 2.04 (1H, m, H-4b), 1.64 (1H, m, H-5), 6.87 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-7), 6.29 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-8), 2.26 (3H, s, H-10), 0.91 (3H, s, H-11), 0.86 (3H, s, H-12), 0.79 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 42.7 (C-1), 51.0 (C-2), 210.0 (C-3), 44.5 (C-4), 35.5 (C-5), 76.9 (C-6), 150.5 (C-7), 131.1 (C-8), 197.8 (C-9), 27.1 (C-10), 24.4 (C-11), 24.4 (C-12), 15.9 (C-13)。以上数据与文献报道^[9]一致, 故鉴定化合物 **4** 为 (*E*)-4-hydroxy-3,3,5-trimethyl-4-(3-oxobu-1-en-1-yl)-cyclohexan-1-one。

化合物 **5**: 无色油状物 (甲醇), 10%硫酸香草醛显色呈棕黄色; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.35 (1H, d, $J = 16.7$ Hz, H-2a), 2.06 (1H, d, $J = 16.7$ Hz, H-2b), 5.78 (1H, brs, H-4), 5.69 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 5.64 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-8), 4.18 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-9), 1.11 (3H, s, H-10), 0.92 (3H, s, H-11), 0.91 (3H, s, H-12), 1.81 (3H, d, $J = 1.2$ Hz, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 40.9 (C-1), 49.4 (C-2), 197.3 (C-3), 125.5 (C-4), 164.4 (C-5), 77.8 (C-6), 135.9 (C-7), 127.9 (C-8), 66.1 (C-9), 24.1 (C-10), 23.0 (C-11), 24.0 (C-12), 19.0 (C-13)。以上数据与文献报道^[10]基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为 bluemanol A。

化合物 **6**: 白色无定形粉末 (甲醇)。10%硫酸香草醛显色呈红色; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.63 (1H, dd, $J = 13.4, 3.9$ Hz, H-1), 1.41 (1H, m, H-1), 4.99 (1H, m, H-2), 2.29 (1H, dt, $J = 13.2$ Hz, H-3a), 1.87 (1H, dt, $J = 13.2$ Hz, H-3b), 5.77 (1H, brs, H-6), 1.37 (3H, s, H-9), 1.19 (3H, s, H-10), 1.63 (3H, s, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 46.6 (C-1), 64.9 (C-2), 45.3 (C-3), 86.5 (C-4), 183.1 (C-5), 112.1 (C-6), 171.1 (C-7), 35.7 (C-8), 26.2 (C-9), 30.5 (C-10), 26.8 (C-11)。以上数据与文献报道^[11]一致, 故鉴定化合物 **6** 为 pubinernoid A。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末 (甲醇)。10%硫酸香草醛显色呈黄色; 易溶于甲醇、乙醇等溶剂; 紫外 365 nm 下呈黄色荧光, 提示可能为黄酮类化合物; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.44 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 8.08 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 5.34 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 3.38 (1H, m, H-2''), 3.56 (1H, m, H-3''), 3.58 (1H, m, H-4''), 3.39 (1H, m, H-5''), 3.60 (1H, m, H-6a''), 3.26 (1H, m, H-6b''), 4.39 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1'''), 3.29 (1H, m, H-2'''), 3.40 (1H, m, H-3'''), 3.08 (1H, m, H-4'''), 3.62 (1H, m, H-5'''), 1.05 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6'''), 5.54 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1'''), 3.84 (1H, m, H-2'''), 3.63 (1H, m, H-3'''), 3.30 (1H, m, H-4'''), 3.35 (1H, m, H-5'''), 1.12 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.0 (C-2), 133.6 (C-3), 177.6 (C-4), 160.8 (C-5), 99.3 (C-6), 161.6 (C-7), 94.6 (C-8), 156.0 (C-9), 105.6 (C-10), 120.7 (C-1'), 131.0 (C-2'), 115.1 (C-3'), 160.1 (C-4'), 115.1 (C-5'), 131.0 (C-6'), 101.9 (C-1''), 71.1 (C-2''), 73.6 (C-3''), 70.4 (C-4''), 73.0 (C-5''), 65.2 (C-6''), 100.0 (C-1'''), 70.6 (C-2'''), 70.1 (C-3'''), 71.9 (C-4'''), 68.0 (C-5'''), 17.9 (C-6'''), 98.4 (C-1'''), 69.8 (C-2'''), 70.3 (C-3'''), 71.6 (C-4'''), 68.2 (C-5'''), 17.9 (C-6''')。以上数据与文献报道^[12]基本一致, 因此鉴定化合物 **7** 为刺槐素。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末 (甲醇), 10%硫酸香草醛显黄色。易溶于甲醇、乙醇等溶剂; 紫外 365 nm 下呈黄色荧光, 提示可能为黄酮类成分。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.34 (1H, s, H-2), 7.94 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 6.99 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 7.39 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 4.82 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-1''), 3.28 (1H, m, H-2''), 3.59 (1H, m, H-3''), 3.63 (1H, m, H-4''), 3.92 (1H, m, H-5''), 4.05 (1H, m, H-6a''), 3.58 (1H, m, H-6b''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 152.6 (C-2), 123.0 (C-3), 174.9 (C-4), 126.2 (C-5), 115.0 (C-6), 161.1 (C-7), 112.7 (C-8), 157.1 (C-9), 116.8 (C-10), 122.5 (C-1'), 130.2 (C-2'), 115.0 (C-3'), 157.2 (C-4'), 115.0 (C-5'), 130.2 (C-6'), 78.8 (C-1''), 73.4 (C-2''), 70.9 (C-3''), 70.5 (C-4''), 81.8 (C-5''), 61.4 (C-6'')。以上数据与文献报道^[13]基本一致, 故鉴定化合物 **8** 为葛根素。

化合物 **9**: 无色油状物 (甲醇), 易溶于甲醇、

氯仿等溶剂; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 9.60 (1H, s, H-2), 8.41 (1H, s, H-4), 8.76 (1H, s, H-6), 4.97 (1H, q, $J = 6.5$ Hz, H-1'), 1.49 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-2''), 3.96 (3H, s, H-2''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 149.7 (C-2), 126.1 (C-3), 135.8 (C-4), 143.8 (C-5), 151.8 (C-6), 68.0 (C-1'), 25.3 (C-2'), 166.9 (C-1''), 53.0 (C-2''). 以上数据与文献报道^[14]基本一致, 故鉴定化合物 **9** 为 5-(1'-hydroxyethyl)-methyl nicotinate。

化合物 **10**: 黄色油状物 (甲醇)。10%硫酸香草醛显色呈粉红色; 易溶于甲醇、氯仿等溶剂; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 3.52 (2H, m, H-1), 4.04 (1H, m, H-2), 3.52 (2H, m, H-3), 6.76 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-3'), 6.64 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-5'), 6.90 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 2.60 (2H, m, H-7'), 1.66 (2H, m, H-8'), 4.42 (2H, m, H-9'), 3.70 (3H, s, 2'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 60.2 (C-1), 81.3 (C-2), 60.2 (C-3), 145.5 (C-1'), 149.8 (C-2'), 116.4 (C-3'), 135.5 (C-4'), 120.1 (C-5'), 112.9 (C-6'), 31.3 (C-7'), 34.5 (C-8'), 60.3 (C-9'), 55.5 (2'-OCH₃)。上述数据与文献报道^[15]基本一致, 故鉴定化合物 **10** 为 2-[4-(3-hydroxypropyl)-2-methoxyphenoxy]-propane-1,3-diol。

化合物 **11**: 黄色油状物 (甲醇)。10%硫酸香草醛显色呈粉红色; 易溶于甲醇、氯仿等溶剂; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 3.57 (2H, d, $J = 11.1$ Hz, H-1), 4.29 (1H, m, H-2), 3.88 (2H, m, H-3), 6.79 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-3'), 6.67 (1H, dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, H-5'), 6.97 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 2.53 (2H, m, H-7'), 1.69 (2H, m, H-8'), 4.29 (2H, m, H-9'), 3.73 (3H, s, 2'-OCH₃), 4.19 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.28 (1H, m, H-2''), 3.59 (1H, m, H-3''), 3.63 (1H, m, H-4''), 3.92 (1H, m, H-5''), 4.05 (1H, m, H-6a''), 3.58 (1H, m, H-6b''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 68.0 (C-1), 78.9 (C-2), 60.1 (C-3), 145.1 (C-1'), 149.6 (C-2'), 116.1 (C-3'), 135.6 (C-4'), 120.0 (C-5'), 112.8 (C-6'), 31.3 (C-7'), 34.5 (C-8'), 60.2 (C-9'), 55.5 (2'-OCH₃), 103.5 (C-1''), 73.4 (C-2''), 76.7 (C-3''), 70.0 (C-4''), 76.9 (C-5''), 61.0 (C-6'')。上述数据与文献报道^[16]基本一致, 故鉴定化合物 **11** 为 1-O-(β -D-glucosyl)-2-[2-methoxy-4-(3-hydroxypropyl)-phenoxy]-propan-3-ol。

化合物 **12**: 黄色油状物 (甲醇)。10%硫酸香草醛显色呈粉红色; 易溶于甲醇、氯仿等溶剂;

HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 $[\text{M} + \text{Na}]^+ m/z$: 235.115 3 ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Na}$, 计算值 235.114 9), 确定该化合物的相对分子质量为 212, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$, 不饱和度为 4。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.84 (1H, s, H-2), 6.84 (1H, s, H-6), 2.60 (2H, m, H-7), 1.87 (2H, m, H-8), 3.56 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-9), 3.86 (6H, s, 3, 5-OCH₃)。上述数据与文献报道^[17]基本一致, 故鉴定化合物 **12** 为二氢芥子醇。

化合物 **13**: 黄色油状物 (甲醇)。10%硫酸香草醛显色呈粉红色; 易溶于甲醇、氯仿等溶剂。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 $[\text{M} + \text{Na}]^+ m/z$: 397.153 0 ($\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{Na}$, 计算值 397.157 7), 确定该化合物的相对分子质量为 374, 分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_9$, 不饱和度为 5。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.69 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 6.69 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6), 2.55 (2H, m, H-7), 1.69 (2H, m, H-8), 3.78 (2H, d, $J = 5.6$ Hz, H-9), 4.91 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1'), 3.03 (1H, m, H-2'), 3.14 (1H, m, H-3'), 3.18 (1H, m, H-4'), 3.33 (1H, m, H-5'), 3.60 (1H, m, H-6a'), 3.49 (1H, m, H-6b'), 3.75 (6H, s, 3, 5-OCH₃)。上述数据与文献报道^[10]基本一致, 故鉴定化合物 **13** 为 3,5-dimethoxyl-4-hydroxyl-phenylpropanol-9-O- β -D-glucopyranoside。

化合物 **14**: 无色油状物 (甲醇)。10%硫酸香草醛显色呈粉红色; 易溶于甲醇、氯仿等溶剂。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 $[\text{M} + \text{Na}]^+ m/z$: 439.157 2 ($\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{Na}$, 计算值 439.157 5), 确定该化合物的相对分子质量为 416, 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$, 不饱和度为 6。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.28 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-2), 7.28 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-3), 7.20 (1H, m, H-4), 4.20 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.03 (1H, m, H-2'), 3.13 (1H, m, H-3'), 3.10 (1H, m, H-4'), 3.30 (1H, m, H-5'), 3.95 (1H, m, H-6a'), 3.54 (1H, m, H-6b'), 7.28 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-5), 7.28 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-6), 2.85 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-7), 3.93 (2H, q, $J = 7.6$ Hz, H-8), 4.18 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1''), 3.38 (1H, m, H-2''), 3.34 (1H, m, H-3''), 3.60 (1H, m, H-4''), 3.65 (1H, m, H-5a''), 3.29 (1H, m, H-5b''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 138.8 (C-1), 128.9 (C-2), 128.2 (C-3), 126.0 (C-4) 128.2 (C-5), 128.9 (C-6), 35.6 (C-7), 70.6 (C-8), 102.8 (C-1'), 70.1 (C-2'), 76.6 (C-3'), 73.8 (C-4'), 75.7 (C-5'), 69.5 (C-6') 103.4 (C-1''), 72.5 (C-2''), 73.3

(C-3"), 68.1 (C-4"), 64.9 (C-5")。上述数据与文献报道^[18]基本一致,故鉴定化合物 **14** 为 2-phenylethy- α -L-arabinopyranosyl-(1"→6')- β -D-glucopyranoside。

参考文献

- [1] Peng J Y, Fan G R, Wu Y T. Isolation and separation of flavones from *Patrinia villosa* by high-speed counter-current chromatography [J]. *Chin Pharm J*, 2006, 41(13): 977-979.
- [2] 崔文燕, 刘素香, 宋晓凯, 等. 黄花败酱草和白花败酱草的化学成分与药理作用研究进展 [J]. 药物评价研究, 2016, 39(3): 482-488.
- [3] Yan X J, Liu W, Zhao Y, et al. A new biphenyl neolignan from leaves of *Patrinia villosa* (Thunb.) Juss. [J]. *Pharmacogn Mag*, 2016, 12(45): 1-3.
- [4] Li W L, Zhang X, Yang X X, et al. Species classification and bioactive ingredients accumulation of Bai Jiang Cao based on characteristic inorganic elements analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry and multivariate analysis [J]. *Pharmacogn Mag*, 2005, 11(44): 756-763.
- [5] Zheng X, Ning C, Ying X, et al. New flavonoid from *Patrinia villosa* [J]. *Pharm Biol*, 2016, 54(7): 1219-1222.
- [6] 刘远, 欧阳富, 于海洋, 等. 马蓝叶化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2008, 19(4): 273-275.
- [7] Zhang Z, Zhang W, Ji Y P, et al. Gynostemosides A-E, megastigmene glycosides from *Gynostemma pentaphyllum* [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(6): 693-700.
- [8] Xie H H, Yoshikawa M. Grasshopper ketone 3-O-primveroside from *Sinocrassula indica* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2012, 14(5): 503-507.
- [9] Marsni Z E, Torres A, Varela R M, et al. Isolation of bioactive compounds from sunflower leaves (*Helianthus annuus* L.) extracted with supercritical carbon dioxide [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(28): 6410-6421.
- [10] 马跃平, 高健, 傅克玲, 等. 瓜蒌霜化学成分分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(11): 876-879.
- [11] Huang S X, Yang J, Xiao W L, et al. Three novel terpenoids from *Schisandra pubescens* var. *pubinervis* [J]. *Cheminformation*, 2006, 37(45): 1169-1175.
- [12] Yahara S, Kohjyouma M, Kohoda H. Flavonoid glycosides and saponins from *Astragalus shikokianus* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(4): 469-471.
- [13] Yu L J, Gao F, Yang L P, et al. Biotransformation of puerarin into puerarin-6"-O-phosphate by *Bacillus cereus* [J]. *J Ind Microbiol*, 2012, 39(2): 299-305.
- [14] 宋丹丹, 杨炳友, 杨柳, 等. 接骨木根皮的化学成分研究 [J]. 中医药信息, 2014, 45(3): 4-6.
- [15] Baltenweck-Guyot R, Trendel J M, Albrecht P, et al. Glycosides and phenylpropanoid glycerol in *Vitis vinifera* cv. Gewurztraminer wine [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(12): 6178-6182.
- [16] Zhou X, Liu Y, Tang L, et al. Chemical constituents from the roots of *Actinidia chinensis* [J]. *Chem Nat Compd*, 2010, 46(2): 308-309.
- [17] 毛晨梅, 李杉杉, 许琼明, 杨世林. 枸骨茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(6): 891-896.
- [18] Lee S Y, Kim K H, Lee I K, et al. A new flavonol glycoside from *Hylomecon vernalis* [J]. *Arch Pharm Res*, 2012, 35(3): 415-421.