

• 化学成分 •

壮药两粤黄檀化学成分研究 (I)

韦建华, 谭红声, 卢澄生, 王金贤, 徐 锦, 霍丽妮, 卢汝梅*

广西中医药大学药学院, 广西 南宁 530001

摘要: 目的 研究壮药两粤黄檀 *Dalbergia benthami* 的化学成分。方法 通过硅胶、凝胶、HPLC 等柱色谱及重结晶方法进行分离和纯化, 根据理化性质和波谱数据对化合物结构进行鉴定。结果 从两粤黄檀乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 4'-羟基-6-羟甲基-5,7-二甲氧基异黄酮 (1)、 β -谷甾醇 (2)、胡萝卜苷 (3)、豆甾醇 (4)、大鱼藤树酸 (5)、robustin (6)、4-hydroxy-3-(3'-hydroxy-4'-methoxyphenyl)-5-methoxy-2'',2''-dimethylpyrano-(5'',6'':6,7)-coumarin (7)、大鱼藤树素甲醚 (8)、大鱼藤树酸甲酯 (9)、4'-羟基-5,7-二甲氧基-6-(3-甲基-2-丁烯基)-异黄酮 (10)、芒柄花黄素 (11)、伪脛腓苷元 (12)、毛蕊异黄酮 (13)、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (14)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为两粤黄檀酮; 所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 两粤黄檀; 香豆素; 异黄酮; 两粤黄檀酮; 大鱼藤树酸; 芒柄花黄素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)11-2159-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.11.001

Chemical constituents from Zhuang medicine *Dalbergia benthami* (I)

WEI Jian-hua, TAN Hong-sheng, LU Cheng-sheng, WANG Jin-xian, XU Jin, HUO Li-ni, LU Ru-mei

College of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of Zhuang medicine *Dalbergia benthami*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 chromatography, HPLC and so on. The structures of the compounds were identified on the basis of chemical and spectral methods. **Results** Fourteen compounds were isolated from the ethanol extract of *Dalbergia benthami* and identified as 4'-hydroxy-6-hydroxymethyl-5,7-dimethoxy isoflavone (1), β -sitosterol (2), daucosterol (3), stigmasterol (4), robustin acid (5), robustin (6), 4-hydroxy-3-(3'-hydroxy-4'-methoxyphenyl)-5-methoxy-2'',2''-dimethylpyrano-(5'',6'':6,7)coumarin (7), robustin methyl ether (8), methyl robustate (9), 4'-hydroxy-5,7-dimethoxy-6-(3-methyl-2-butenyl)-isoflavone (10), formononetin (11), pseudobaptigenin (12), calycosin (13), and stigmasterol-3-O- β -D-glucopyranoside (14). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named dalbergibenthamone, and all compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Dalbergia benthami* Prain; coumarin; isoflavone; dalbergibenthamone; robustin acid; formononetin

两粤黄檀 *Dalbergia benthami* Prain 是豆科黄檀属植物, 其树干或根部心材作为药用, 是壮医临床常用药, 具有抗菌、抗病毒、抗肿瘤等多种活性; 常用于治跌打损伤、筋骨疼痛和气滞血瘀所致月经不调等症^[1-2]。目前国内外对两粤黄檀的研究仅见生药鉴定、总皂苷提取等初步研究, 对其药效物质基础的研究较少。本实验从两粤黄檀乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 4'-羟基-6-羟甲基-5,7-

二甲氧基异黄酮 (4'-hydroxy-6-hydroxymethyl-5,7-dimethoxy isoflavone, 1)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 2)、胡萝卜苷 (daucosterol, 3)、豆甾醇 (stigmasterol, 4)、大鱼藤树酸 (robustin acid, 5)、robustin (6)、4-hydroxy-3-(3'-hydroxy-4'-methoxyphenyl)-5-methoxy-2'',2''-dimethylpyrano-(5'',6'':6,7) coumarin (7)、大鱼藤树素甲醚 (robustin methyl ether, 8)、大鱼藤树酸甲酯 (methyl robustate, 9)、4'-羟基-5,7-二甲

收稿日期: 2016-10-31

基金项目: 广西自然科学基金项目 (2014GXNSFAA118213); 广西高校科学技术研究项目 (ZD2014071); 2015 年广西优势特色重点学科——中药学 (J15002); 广西卫生厅中医药民族医药继承创新工程课题 (GZZC 13-01, GZZC13-02); 广西高校中药提取纯化与质量分析重点实验室 (桂教科研 (2014) 6 号)

作者简介: 韦建华 (1972—), 硕士, 副教授, 从事中药、天然药物化学成分研究。E-mail: 237619535@qq.com

*通信作者 卢汝梅 (1969—), 博士, 教授, 从事中药、天然药物化学成分研究。E-mail: lrm1969@163.com

氧基-6-(3-甲基-2-丁烯基)-异黄酮 [4'-hydroxy-5,7-dimethoxy-6-(3-methyl-2-butenyl)-isoflavone, **10**]、芒柄花黄素 (formononetin, **11**)、伪赝靛苷元 (pseudobaptigenin, **12**)、毛蕊异黄酮 (calycosin, **13**)、豆甾醇-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (stigmasterol-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **14**)。其中化合物 **1** 为新化合物, 命名为两粤黄檀酮; 所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Waters Autospec Premier 776 质谱仪 (Waters 公司, 美国); Bruker Drx-600 MHz、Bruker Drx-500 MHz、Bruker AV-400 MHz 核磁共振仪 (Bruker 公司, 瑞士); TD 电子分析天平 (德国赛多利斯公司), XT4-100A 控温型显微熔点测定仪 (北京科仪电光仪器厂); Agilent 1100 高效液相色谱仪 (美国安捷伦公司); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目, 国药集团化学试剂有限公司); Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司); MCI (日本三菱化学公司), 所有试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。

两粤黄檀药材 2015 年 5 月采于广西靖西, 经广西中医药大学壮医药学院韦松基教授鉴定为豆科黄檀属植物两粤黄檀 *Dalbergia benthami* Prain 的树干或根部心材。标本 (H20150525) 存放于广西中医药大学中药化学实验室。

2 提取与分离

取两粤黄檀药材粗粉 15 kg, 分别以 10 倍量 95% 和 60% 乙醇渗漉提取, 合并提取液, 回收溶剂, 得到乙醇总提取物 (浓缩至无醇味) 1 587.38 g, 乙醇总提取物加水悬浮, 依次用石油醚 (60~90 °C)、三氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压回收溶剂, 得石油醚萃取部位 66.8 g、三氯甲烷萃取部位 246.42 g、醋酸乙酯萃取部位 288.28 g、正丁醇萃取部位 333.22 g 和水部位 651.66 g, 各浸膏于 4 °C 冰箱保存备用。

取三氯甲烷萃取部位 174.6 g, 用硅胶柱色谱分离, 以三氯甲烷-丙酮 (三氯甲烷 $\rightarrow$ 70:1 $\rightarrow$ 50:1 $\rightarrow$ 30:1 $\rightarrow$ 15:1 $\rightarrow$ 7:1 $\rightarrow$ 丙酮) 梯度洗脱, 共得到 14 个组分 (A~N)。A 组分经硅胶柱色谱分离及反复丙酮重结晶得到化合物 **2** (89 mg)、**3** (36 mg) 和 **4** (28 mg); B 组分经硅胶柱色谱分离, 三氯甲烷-甲醇反复重结晶得到化合物 **5** (15 mg); C 组分经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮 (80:1 $\rightarrow$ 50:1 $\rightarrow$ 30:1 $\rightarrow$ 15:1 $\rightarrow$ 1:1 $\rightarrow$ 丙酮) 梯度洗脱, 得到白色

粉末经制备液相分离纯化, 得到化合物 **6** (8 mg)、**7** (11 mg)、**8** (4.5 mg) 和 **9** (16 mg); D 组分经硅胶柱色谱分离, 三氯甲烷-丙酮 (50:1 $\rightarrow$ 30:1 $\rightarrow$ 15:1 $\rightarrow$ 5:1 $\rightarrow$ 丙酮) 梯度洗脱, 经三氯甲烷-丙酮反复重结晶得到化合物 **10** (15 mg)、**11** (9 mg)、**12** (12 mg), 经甲醇反复重结晶得到化合物 **1** (8 mg); F 组分经硅胶柱色谱分离得到化合物 **13** (8 mg); H 组分得到白色粉末经甲醇重结晶得到化合物 **14** (16 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色针状结晶 (三氯甲烷), HR-ESI-MS m/z : 327.316 0 $[M-H]^-$ (计算值为 328.094 7), 给出分子式为 $C_{18}H_{16}O_6$; 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) 谱显示 16 个氢信号, δ 3.77 (3H, s) 和 3.90 (3H, s) 为 2 个甲氧基信号; δ 6.79 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) 和 7.34 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) 分别为 H-3', 5' 和 H-2', 6' 信号; δ 6.94 (1H, s) 为 H-8 信号, δ 8.23 (1H, s) 为 H-2 信号, δ 9.52 (1H, s) 为 -OH 信号。 ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) 谱显示 18 个碳信号, δ 56.3、62.8 为 2 个甲氧基信号, δ 162.2、158.7、158.4、121.3、95.8 和 112.1 为 1 个五取代的苯环, δ 157.1、130.3、122.5、114.9 为 1 个 1,4-二取代苯环, δ 157.2 为连氧烯区次甲基碳信号, δ 173.8 为羰基信号。结合一维核磁谱图可初步推断该化合物为异黄酮类化合物。通过仔细分析二维核磁谱图 (图 1) 发现, HMBC 显示 H-2 和 C-9、C-4、C-1' 的相关, 以及 H-2'、H-6' 和 C-3 的相关, 证实该化合物为异黄酮类^[3], 根据甲氧基氢 (δ_H 3.90 和 3.77) 分别与 C-5 和 C-7 相关, 以及 1 个酚羟基氢和 C-3', C-4' 和 C-5' 的相关可证实酚羟基取代在 C-4' 位。羟甲基信号 H-1' 和 C-5, C-6 和 C-7 相关, 说明羟甲基在 C-6 取代。进一步通过观察 ROESY 谱 (图 1) 发现 H-1''/5-OCH₃ 相关, H-8/7-OCH₃, H-2/H-2', H-6', H-3'/4'-OH 相关。由此确定化合物 **1** 的结构为 4'-羟基-6-羟甲基-5,7-二甲氧基异黄酮, 为新化合物,

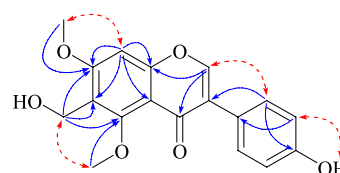


图 1 化合物 **1** 的主要 HMBC 及 ROESY 相关
Fig. 1 Key HMBC and ROESY correlations of compound **1**

命名为藤春异黄酮，结构式见图 2。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据归属见表 1。

化合物 **2**：白色针晶（三氯甲烷），Liebermann-Burchard 反应阳性，与 β-谷甾醇对照品共薄层色谱，在 3 种不同的展开系统中比较，R_f 值完全一致，且显色也相同，且与 β-谷甾醇对照品混合熔点不下降，

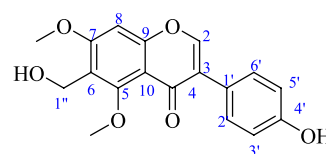


图 2 化合物 1 的结构

Fig. 2 Structure of compound 1

表 1 化合物 1 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 光谱数据

Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopic data for compound 1

碳位	δ _H	δ _C (DEPT)	碳位	δ _H	δ _C (DEPT)
2	8.23 (1H, s)	151.2 (d)	1'	—	122.5 (s)
3	—	124.7 (s)	2',6'	7.34 (2H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	130.3 (d)
4	—	173.8 (s)	3',5'	6.79 (2H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	114.9 (d)
5	—	158.7 (s)	4'	—	157.1 (s)
6	—	121.3 (s)	1''	4.49 (2H, d, <i>J</i> = 5.4 Hz)	51.4 (t)
7	—	162.2 (s)	5-OMe	3.77 (3H, s)	62.8 (q)
8	6.94 (1H, s)	95.8 (d)	7-OMe	3.90 (3H, s)	56.3 (q)
9	—	158.4 (s)	4'-OH	9.52 (1H, s)	—
10	—	112.1 (s)	1''-OH	4.70 (1H, t, <i>J</i> = 5.4 Hz)	—

故鉴定化合物 **2** 为 β-谷甾醇。

化合物 **3**：白色片状物（三氯甲烷），EI-MS *m/z*: 413 [M+H]⁺, 397, 382, 255, 213, 145，分子式为 C₂₉H₄₈O；¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.36 (1H, br, H-6), 5.16 (1H, dd, *J* = 15.2, 8.9 Hz, H-22), 4.99 (1H, dd, *J* = 15.2, 8.9 Hz, H-23), 3.82 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-21), 0.99 (3H, s, H-19), 0.87 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-26), 0.78 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-29), 0.64 (3H, s, H-18)；¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 37.3 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 39.7 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 28.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.2 (C-9), 37.0 (C-10), 21.1 (C-11), 39.7 (C-12), 42.3 (C-13), 56.9 (C-14), 24.4 (C-15), 28.3 (C-16), 56.0 (C-17), 12.1 (C-18), 19.4 (C-19), 40.5 (C-20), 21.2 (C-21), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 51.3 (C-24), 31.9 (C-25), 21.1 (C-26), 19.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.2 (C-29)。以上波谱数据与文献报道^[4]基本一致，鉴定化合物 **3** 为豆甾醇。

化合物 **4**：白色粉末（甲醇），与胡萝卜苷对照品共薄层色谱，碘蒸气显色，在 3 种不同的展开系统中 R_f 值相同且均为棕黄色的单斑，与对照品混合熔点不下降，故化合物 **4** 鉴定为胡萝卜苷。

化合物 **5**：白色针状结晶（三氯甲烷），EI-MS *m/z*: 380 [M]⁺，分子式为 C₂₂H₂₀O₆；¹H-NMR (400

MHz, CDCl₃) δ: 1.48 (6H, s, 2''-CH₃×2), 3.82 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.98 (3H, s, 5-OCH₃), 5.77 (1H, d, *J* = 10 Hz, H-3''), 6.50 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-4''), 6.64 (1H, s, H-8), 6.97 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3', 5'), 7.46 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', 6'), 9.97 (1H, s, 4-OH)；¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 160.1 (C-2), 101.7 (C-3), 162.6 (C-4), 153.7 (C-5), 124.2 (C-6), 157.6 (C-7), 110.6 (C-8), 152.1 (C-9), 103.8 (C-10), 123.2 (C-1'), 131.4 (C-2'), 113.5 (C-3'), 158.8 (C-4'), 113.5 (C-5') 131.4 (C-6'), 77.5 (C-2''), 115.0 (C-3''), 131.7 (C-4''), 64.4 (5-OCH₃), 55.2 (4'-OCH₃), 27.9 (2''-CH₃)。以上波谱数据与文献报道^[5-6]基本一致，故鉴定化合物 **5** 为大鱼藤树酸。

化合物 **6**：白色粉末（三氯甲烷），EI-MS *m/z*: 394 [M]⁺, 379 [M-CH₃]⁺, 351 [M-CH₃-CO]⁺, 233 [M-163]⁺。分子式为 C₂₂H₁₈O₇；¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 1.48 (6H, s, 2'', 2-CH₃), 3.98 (3H, s, 5-OCH₃), 5.75 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-7), 5.98 (2H, s, -OCH₂O-), 6.50 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-6), 6.65 (1H, s, H-10), 6.97 (2H, m, H-2', 6'), 9.97 (1H, s, 4-OH)；¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 161.2 (C-2), 101.8 (C-3), 162.7 (C-4), 153.8 (C-5), 110.6 (C-6), 157.2 (C-7), 101.2 (C-8), 154.8 (C-9), 105.2 (C-10), 124.7 (C-1'), 108.2 (C-2'), 145.7 (C-3'), 147.5 (C-4'), 109.8

(C-5'), 124.3 (C-6'), 77.5 (C-2''), 131.8 (C-3''), 115.4 (C-4''), 101.0 (-OCH₂O-), 64.4 (5-OCH₃), 27.9 (2''-CH₃)。以上波谱数据与文献报道^[7]基本一致, 鉴定化合物 **6** 为 robustin。

化合物 **7**: 白色粉末 (三氯甲烷)。EI-MS m/z : 396 [M]⁺, 381 [M-CH₃]⁺, 233 [M-163]⁺, 分子式为 C₂₂H₂₀O₇; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.49 (6H, s, 2'', 2-CH₃), 3.84 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.99 (3H, s, 5-OCH₃), 5.71 (1H, s, 3'-OH), 5.80 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-3''), 6.53 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-4''), 6.64 (1H, s, H-8), 6.97 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-2'), 6.96 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.98 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 9.93 (1H, s, 4-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 160.1 (C-2), 103.7 (C-3), 162.6 (C-4), 153.8 (C-5), 111.1 (C-6), 157.1 (C-7), 101.7 (C-8), 153.8 (C-9), 101.7 (C-10), 124.3 (C-1'), 115.9 (C-2'), 145.0 (C-3'), 146.2 (C-4'), 110.6 (C-5'), 123.1 (C-6'), 77.5 (C-2''), 115.0 (C-2''), 131.7 (C-2''), 55.3 (4'-OCH₃), 64.4 (5-OCH₃), 27.9 (2''-CH₃)。以上波谱数据与文献报道^[8]基本一致, 鉴定化合物 **7** 为 4-hydroxy-3-(3'-hydroxy-4'-methoxyphenyl)-5-methoxy-2'',2''-dimethylpyrano (5'',6'': 6,7) coumarin。

化合物 **8**: 白色粉末 (三氯甲烷), EI-MS m/z : 408 [M]⁺, 393 [M-CH₃]⁺, 365 [M-CH₃-CO]⁺, 分子式为 C₂₃H₂₀O₇; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.47 (6H, s, 2'', 2-CH₃), 3.60 (3H, s, 4-OCH₃), 3.81 (3H, s, 5-OCH₃), 5.45 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-3''), 5.98 (2H, s, -OCH₂O-), 6.68 (1H, dd, J = 7.6, 0.7 Hz, H-4''), 6.63 (1H, d, J = 0.7 Hz, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 163.0 (C-2), 115.2 (C-3), 164.7 (C-4), 152.9 (C-5), 112.9 (C-6), 157.2 (C-7), 101.2 (C-8), 154.8 (C-9), 105.2 (C-10), 125.2 (C-1'), 108.2 (C-2'), 147.4 (C-3'), 147.5 (C-4'), 108.2 (C-5'), 124.5 (C-6'), 77.5 (C-2''), 130.6 (C-3''), 115.9 (C-4''), 101.0 (-OCH₂O-), 61.4 (4-OCH₃), 63.4 (5-OCH₃), 27.9 (2''-CH₃)。以上波谱数据与文献报道^[9]基本一致, 鉴定化合物 **8** 为大鱼藤素甲醚。

化合物 **9**: 白色粉末 (三氯甲烷), EI-MS m/z : 394 [M]⁺, 379 [M-Me]⁺, 366 [M-CO]⁺, 351 [M-CO-Me]⁺, 135 [M-CO-Me-216]⁺, 分子式为 C₂₃H₂₂O₆; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.47 (6H, s, 2'', 2-CH₃), 3.56 (3H, s, 4-OCH₃), 3.82 (3H, s, 5-OCH₃), 3.84 (3H, s, 4'-OCH₃), 5.72 (1H, d, J = 10.0

Hz, H-3''), 6.65 (1H, dd, J = 10.0, 0.7 Hz, H-4''), 6.61 (1H, d, J = 0.7 Hz, H-8), 6.97 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 7.41 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 163.1 (C-2), 105.2 (C-3), 164.4 (C-4), 152.8 (C-5), 112.8 (C-6), 159.2 (C-7), 101.0 (C-8), 154.8 (C-9), 112.7 (C-10), 124.0 (C-1'), 131.8 (C-2'), 113.7 (C-3'), 157.0 (C-4'), 113.7 (C-5'), 131.8 (C-6'), 77.5 (C-2''), 115.9 (C-3''), 130.6 (C-4''), 55.2 (4'-OCH₃), 61.3 (4-OCH₃), 63.3 (5-OCH₃), 27.9 (2''-CH₃)。以上波谱数据与文献报道^[10]基本一致, 鉴定化合物 **9** 为大鱼藤树酸甲酯。

化合物 **10**: 白色针状结晶 (丙酮), EI-MS m/z : 366 [M]⁺, 分子式为 C₂₂H₂₂O₅; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.75 (1H, s, H-2), 6.60 (1H, s, H-8), 7.28 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-2', 6'), 6.81 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-3', 5'), 3.41 (2H, d, J = 6.7 Hz, H-7'), 5.09 (1H, t, J = 6.4 Hz, H-8'), 3.76 (3H, s, 5-OCH₃), 3.85 (3H, s, 7-OCH₃), 1.59 (3H, s, H-10'), 1.71 (3H, s, H-11'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 150.6 (C-2), 125.8 (C-3), 175.6 (C-4), 157.8 (C-5), 122.3 (C-6), 162.2 (C-7), 95.1 (C-8), 157.8 (C-9), 112.7 (C-10), 123.0 (C-1'), 130.3 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 155.6 (C-4'), 22.3 (C-7'), 122.3 (C-8'), 131.7 (C-9'), 25.6 (C-10'), 17.7 (C-11'), 62.1 (5-OCH₃), 55.9 (7-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道^[11]基本一致, 鉴定化合物 **10** 为 4'-羟基-5,7-二甲氧基-6-(3-甲基-2-丁烯基)-异黄酮。

化合物 **11**: 白色颗粒 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 269 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₆H₁₂O₄; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.81 (1H, s, 7-OH), 8.34 (1H, s, H-2), 7.97 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5), 6.94 (1H, dd, J = 2.2, 8.8 Hz, H-6), 7.51 (2H, dd, J = 2.0, 6.7 Hz, H-2', 6'), 6.99 (2H, dd, J = 2.0, 6.7 Hz, H-3', 5'), 6.86 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8) 3.76 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 153.4 (C-2), 123.1 (C-3), 174.6 (C-4), 127.3 (C-5), 115.6 (C-6), 162.6 (C-7), 102.1 (C-8), 157.4 (C-9), 116.6 (C-10), 124.2 (C-1'), 130.0 (C-2', 6'), 113.5 (C-3', 5'), 159.0 (C-4'), 55.1 (4'-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道^[12]基本一致, 鉴定化合物 **11** 为芒柄花黄素。

化合物 **12**: 白色针状结晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 283 [M]⁺, 分子式为 C₁₆H₁₀O₅; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 10.87 (1H, brs, 7-OH), 8.36 (1H, s, H-2), 7.99 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-5), 5.96 (2H, s,

-OCH₂O-); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 153.4 (C-2), 123.4 (C-3), 174.5 (C-4), 125.7 (C-5), 115.2 (C-6), 162.6 (C-7), 102.1 (C-8), 157.4 (C-9), 116.7 (C-10), 125.7 (C-1'), 109.3 (C-2'), 147.0 (C-3', 4'), 108.1 (C-5'), 122.4 (C-6'), 101.0 (-OCH₂O-)。以上波谱数据与文献报道^[13]基本一致, 鉴定化合物 **12** 为伪蒾萆苣元。

化合物 **13**: 淡黄色针状结晶 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 283 [M-H]⁻, 269 [M-CH₃]⁻; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.18 (1H, s, H-2), 8.02 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5), 7.09 (2H, d, *J* = 1.3 Hz, H-2'), 6.96 (1H, dd, *J* = 8.7, 1.6 Hz, H-6), 6.94 (1H, dd, *J* = 7.4, 1.3 Hz, H-6'), 6.92 (2H, d, *J* = 7.4 Hz, H-5'), 6.85 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-8), 3.88 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 154.8 (C-2), 125.8 (C-3), 177.5 (C-4), 128.5 (C-5), 117.3 (C-6), 164.6 (C-7), 103.2 (C-8), 159.7 (C-9), 118.2 (C-10), 125.8 (C-1'), 116.4 (C-2'), 146.3 (C-3'), 147.4 (C-4'), 112.5 (C-5'), 121.6 (C-6'), 56.3 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道^[14]基本一致, 鉴定化合物 **13** 为毛蕊异黄酮。

化合物 **14**: 白色片状结晶 (丙酮), EI-MS *m/z*: 591 [M]⁺, 分子式为 C₃₅H₅₈O₆; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.34 (1H, m, H-6), 5.07 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, Glu-H-1), 4.58 (1H, dd, *J* = 12.0, 9.5 Hz, H-22), 4.42 (1H, dd, *J* = 12.0, 6.8 Hz, H-23); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 37.3 (C-1), 30.3 (C-2), 78.2 (C-3), 39.4 (C-4), 141.0 (C-5), 121.9 (C-6), 32.2 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 37.0 (C-10), 21.3 (C-11), 40.0 (C-12), 42.6 (C-13), 56.9 (C-14), 24.6 (C-15), 28.6 (C-16), 56.3 (C-17), 12.2 (C-18), 12.0 (C-19), 40.8 (C-20), 19.0 (C-21), 138.9 (C-22), 129.6 (C-23), 51.5 (C-24), 32.1 (C-25), 20.0 (C-26), 19.2 (C-27), 26.5 (C-28), 12.6 (C-29), 102.7 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.7 (C-5'), 62.9 (C-6')。以上波谱数据与文献报道^[15-16]基本一致, 故鉴定化合物 **14** 为豆甾醇-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005.
- [2] 王 昊, 梅文莉, 郭志凯, 等. 降香的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(9): 1625-1629.
- [3] 李丽梅, 姜 洁, 刘贵友, 等. 玫瑰花中的异黄酮类化合物及其活性研究 [J]. 中草药, 2015, 46(10): 1420-1422.
- [4] Lee S H, Kim J Y, Seo G S, *et al.* Isoliquiritigenin from *Dalbergia odorifera*, up-regulates anti-inflammatory heme oxygenase-1 expression in RAW 264. 7 macrophages [J]. *Inflammation Res*, 2009, 58(5): 257-262.
- [5] Martinez O E, Lwande W, Delle M F, *et al.* Tephrosieae. Part 12. A pyrano-isoflavone from seeds of *Milletia thonningii* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(7): 1763-1765.
- [6] 杨东爱, 黄东挺, 陆志科. 土甘草化学成分的 X-单晶衍射测定 [J]. 时珍国医国药, 2012, 23(9): 2160-2162.
- [7] Wang B H, Ternal B, Polya G. Specific inhibition of cyclic AMP-dependent protein kinase by warangalone and robustic acid [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(5): 787-796.
- [8] Magalhaes A F, Tozzi A M G A, Magalhães E G, *et al.* New prenylated metabolites of *Deguelia longeracemosa* and evaluation of their antimicrobial potential [J]. *Planta Med*, 2006, 72(4): 358-363.
- [9] East A J, Ollis W D, Wheeler R E. Natural occurrence of 3-aryl-4-hydroxycoumarins Part 1. phytochemical examination of *Derris robusta* (Roxb.) Benth [J]. *J Chem Soc*, 1969(8): 365-374.
- [10] Magalhães A F, Tozzi A M G A, Magalhães E G, *et al.* New spectral data of some flavonoids from *Deguelia hatschbachii* A. M. G. Azevedo [J]. *J Braz Chem Soc*, 2003, 14(1): 133-137.
- [11] Zhang H X, Lunga P K, Li Z J, *et al.* Flavonoids and stilbenoids from *Derris eriocarpa* [J]. *Fitoterapia*, 2014, 95: 147-153.
- [12] Han T, Li H L, Zhang Q Y, *et al.* New thiazinediones and other components from *Xanthium strumarium* [J]. *Chem Nat Compds*, 2006, 42(5): 567-570.
- [13] Matin A, Gavande N, Kim M S, *et al.* 7-Hydroxy-benzopyran-4-one derivatives: A novel pharmacophore of peroxisome proliferator-activated receptor α and-γ (PPARα and γ) dual agonists [J]. *J Med Chem*, 2009, 52(21): 6835-6850.
- [14] 陈寒冬, 金征宇. 红车轴草异黄酮的分离、纯化及结构鉴定 [J]. 中草药, 2006, 37(11): 1629-1631.
- [15] 杨炳友, 李 婷, 郭 瑞, 等. 洋金花叶化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2013, 44(20): 2803-2807.
- [16] Cao K Y, Qiao C F, Chen X Q, *et al.* Chemical constituents from leaves of *Oplopanax horridus* [J]. *Chin Herb Med*, 2014, 6(4): 328-331.