

小果菝葜根茎的化学成分研究

周 梦, 刘 星, 李琳玉, 舒积成, 梁永红, 黄慧莲*

江西中医药大学, 江西 南昌 330004

摘 要: 目的 研究菝葜属植物小果菝葜 *Smilax davidiana* 根茎的化学成分。方法 采用反相硅胶 (RP₁₈)、半制备 HPLC 色谱法等多种方法分离纯化, 并对化合物进行结构鉴定。结果 从小果菝葜根茎 70%乙醇提取部位分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为香橙素 7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (1)、黄檀素 (2)、3,5,7,4'-四羟基黄酮-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (3)、山柰酚-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (4)、槲皮素-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (5)、槲皮素-3-*O*-β-*L*-鼠李糖 (6)、4,6-二羟基-2-*O*-(β-*D*-吡喃葡萄糖苷) 苯乙酮 (7)、3,5-二羟基-4-*O*-(β-*D*-吡喃葡萄糖苷) 苯乙酮 (8)、2,4,6-三羟基苯乙酮-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (9)、2,4,6-三羟基苯乙酮-2,4-二-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (10)、表儿茶素 (11)、latifolin (12)、3'-*O*-(*E*-4-酰基)-奎尼酸 (13)、5-*O*-咖啡酰奎宁酸丁酯 (14)、5,5'-二甲氧基落叶松树脂醇 4'-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (15)、1-*O*-二十六烷酰基甘油酯 (16)、cinchonain Ib (17)、腺嘌呤核苷 (18)、白藜芦醇 (19) 和 3,4,5-三甲氧苯基-1-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (20)。结论 化合物 4~9、12~16 均为首次从菝葜属植物中分离得到, 1~3、17、18 为首次从小果菝葜中分离得到。

关键词: 小果菝葜; 黄檀素; 山柰酚-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷; 槲皮素-3-*O*-β-*L*-鼠李糖; 1-*O*-二十六烷酰基甘油酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)24-5099-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.24.007

Chemical constituents from rhizome of *Smilax davidiana*

ZHOU Meng, LIU Xing, LI Lin-yu, SHU Ji-cheng, LIANG Yong-hong, HUANG Hui-lian

Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract: **Objective** To study on the chemical constituents from the rhizome of *Smilax davidiana*. **Methods** The compounds were separated and purified by sephadex LH-20 column chromatography and high performance liquid chromatography. Their structures were identified by spectroscopic analysis and comparison with literatures. **Results** Twenty compounds were isolated and identified as aromadendrin-7-*O*-β-*D*-glucopyranoside (1), dalbergin (2), 3,5,7,4'-tetrahydroxyflavanone-7-*O*-β-*D*-glucopyranoside (3), kaempferol-7-*O*-β-*D*-glucopyranoside (4), quercetin-7-*O*-β-*D*-glucopyranoside (5), quercetin-3-*O*-β-*L*-rhamnopyranoside (6), 4,6-dihydroxy-2-*O*-(β-*D*-glucopyranosyl)-acetophenone (7), 3,5-dihydroxy-4-*O*-(β-*D*-glucopyranosyl) acetophenone (8), 2,4,6-trihydroxy-acetophenone-4-*O*-β-*D*-glucopyranoside (9), 2,4,6-trihydroxyacetophenone-2,4-di-*O*-β-*D*-glucopyranoside (10), epicatechin (11), latifolin (12), 3'-*O*-(*E*-4-coumaroyl)-quinic acid (13), 5-*O*-caffeoylquinic acid butyl ester (14), 5,5'-dimethoxylariciresinol 4'-*O*-β-*D*-glucopyranoside (15), 1-cerotoylglycerol (16), cinchonain Ib (17), adenosine (18), resveratrol (19), and 3,4,5-trimethoxyphenyl-1-β-*D*-glucopyranoside (20). **Conclusion** Compounds 4—9, and 12—16 are isolated from *Smilax* genus for the first time, and compounds 1—3, 17, and 18 are from *S. davidiana* for the first time.

Key words: *Smilax davidiana* A. DC.; dalbergin; kaempferol-7-*O*-β-*D*-glucopyranoside; quercetin-3-*O*-β-*L*-rhamnopyranoside; 1-cerotoylglycerol

小果菝葜 *Smilax davidiana* A. DC. 为菝葜属植物, 产自江苏、安徽、江西等地, 具有祛痰止咳、祛风活络的功效菝葜属植物均为根茎入药, 具有祛风利湿、解毒消肿的作用, 主要用于治疗关节风湿

痛和妇科炎症等。本实验对小果菝葜根茎中的化学成分进行了研究, 从其 70%乙醇提取物的正丁醇萃取部分共分离鉴定得到 20 个化合物, 其中黄酮类 7 个、苯乙酮类 4 个、其他类 9 个, 分别为香橙素

收稿日期: 2017-03-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31370376, 81360628, 81560640); 省科技计划项目 (20151BBG70141)

作者简介: 周 梦 (1991—), 男, 在读硕士, 研究方向为中药学。E-mail: zhoumengdr@163.com

*通信作者 黄慧莲 (1973—), 女, 博士生导师, 教授, 研究方向为中药分析学。Tel: (0791)87118658 E-mail: huilianh@163.com

7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (aromadendrin-7-*O*- β -D-glucopyranoside, **1**)、黄檀素 (dalbergin, **2**)、3,5,7,4'-四羟基黄酮-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (3,5,7,4'-tetrahydroxyflavanone-7-*O*- β -D-glucopyranoside, **3**)、山柰酚-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-7-*O*- β -D-glucopyranoside, **4**)、槲皮素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (quercetin-7-*O*- β -D-glucopyranoside, **5**)、槲皮素-3-*O*- β -L-鼠李糖 (quercetin-3-*O*- β -L-rhamnopyranoside, **6**)、4,6-二羟基-2-*O*-(β -D-吡喃葡萄糖苷)苯乙酮 [4,6-dihydroxy-2-*O*-(β -D-glucopyranosyl)-acetophenone, **7**]、3,5-二羟基-4-*O*-(β -D-吡喃葡萄糖苷)苯乙酮 [3,5-dihydroxy-4-*O*-(β -D-glucopyranosyl)-acetophenone, **8**]、2,4,6-三羟基苯乙酮-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (2,4,6-trihydroxy-acetophenone-4-*O*- β -D-glucopyranoside, **9**)、2,4,6-三羟基苯乙酮-2,4-二-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (2,4,6-trihydroxyacetophenone-2,4-di-*O*- β -D-glucopyranoside, **10**)、表儿茶素 (epicatechin, **11**)、latifolin (**12**)、3'-*O*-(*E*-4-酰基)-奎尼酸 [3'-*O*-(*E*-4-coumaroyl)-quinic acid, **13**]、5-*O*-咖啡酰奎宁酸丁酯 (5-*O*-caffeoylquinic acid butyl ester, **14**)、5,5'-二甲氧基落叶松树脂醇 4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (5,5'-dimethoxylariciresinol 4'-*O*- β -D-glucopyranoside, **15**)、1-*O*-二十六烷酰基甘油酯 (1-cerotoylglycerol, **16**)、cinchonain Ib (**17**)、腺嘌呤核苷 (adenosine, **18**)、白藜芦醇 (resveratrol, **19**) 和 3,4,5-三甲氧苯基-1- β -D-吡喃葡萄糖苷 (3,4,5-trimethoxyphenyl-1- β -D-glucopyranoside, **20**)。其中, 化合物 **4**~**9**、**12**~**16** 均为首次从菝葜属植物中分离得到, **1**~**3**、**17**、**18** 为首次从小果菝葜中分离得到。

1 仪器与材料

LC3000 型高效液相色谱仪 (北京创新通恒科技有限公司); AGILENT1200 高效液相色谱仪 (德国安捷伦科技有限公司); EYELA-SB-1100 型旋转蒸发仪 (上海爱朗仪器有限公司); BRUKER AM-400M 核磁共振仪 (瑞士 BRUKER 公司); ZF-I 型三用紫外分析仪 (上海顾村电光仪器厂)。硅胶薄层色谱板 GF₂₅₄、制备薄层硅胶板和柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目) 均为青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶 (瑞士 Pharmacia Biotech), 所有试剂均为分析纯。

小果菝葜根茎于 2015 年 11 月在江西省采收, 并经江西中医药大学刘庆华高级实验师鉴定为菝葜

属植物小果菝葜 *Smilax davidiana* A. DC.。凭证标本 (20151128) 现保存于江西中医药大学现代制剂教育部重点实验室。

2 提取与分离

取小果菝葜根茎 7.87 kg, 用 70% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 3 h, 滤过后合并提取液, 减压回收溶剂, 将提取液浓缩至无醇味后, 得总浸膏 1 264 g。将总浸膏混悬于适量水中, 依次用醋酸乙酯、水饱和正丁醇进行萃取, 分别得到醋酸乙酯部位 132 g、正丁醇部位 643 g。取正丁醇萃取物 (600 g) 用适量水混悬, 过大孔吸附树脂柱 AB-8, 依次用单蒸水和不同比例的乙醇洗脱。将各个流分减压浓缩, 得到 95% 乙醇 (24 g)、70% 乙醇 (30 g)、50% 乙醇 (170 g)、30% 乙醇 (150 g) 共 4 个洗脱部位 (A~D)。

取 B 部位 30 g, 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (25:1→0:1) 梯度洗脱, 再进一步分离纯化得到化合物 **2** (2.6 mg)、**3** (800 mg)、**12** (3.1 mg)。取 D 部位 150 g, MCI 分离, 根据薄层色谱 (TLC) 结果, 将主斑点明显相同的部分合并后得到 Fr. I (15.3 g)、Fr. II (20.6 g) 和 Fr. III (17.6 g) 3 个部分。Fr. I (15.3 g) 经硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇 (40:1→0:1) 梯度洗脱, 再采用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法、制备 HPLC 等方法分离纯化得到化合物 **1** (1.8 mg)、**4** (3.1 mg)、**5** (3.3 mg)、**6** (3.4 mg)。Fr. II (20.6 g) 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (35:1→0:1) 梯度洗脱, 再进一步分离纯化得到化合物 **7** (4.2 mg)、**8** (3.1 mg)、**9** (2.5 mg)、**10** (3 mg)、**11** (2.5 mg)。Fr. III (17.6 g) 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (30:1→0:1) 梯度洗脱, 再进一步分离纯化得到化合物 **13** (2.3 mg)、**14** (3.2 mg)、**15** (1.9 mg)、**16** (3.7 mg)、**17** (2.4 mg)、**18** (3.6 mg)、**19** (4.2 mg)、**20** (3.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, 可溶于甲醇, 结合 ¹³C-NMR 谱可知其分子式为 C₂₁H₂₂O₁₁, 不饱和度为 11。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.35 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.23 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.6 Hz, H-6), 5.03 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-2), 4.96 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1"), 4.60 (1H, d, J = 11.7 Hz, H-3), 3.90~3.37 (6H, m, H-2"~6"); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 199.4 (C-4), 167.3 (C-7), 164.8 (C-4'), 164.3 (C-5), 159.3 (C-9), 130.4 (C-3', 5'), 129.1

(C-1'), 116.2 (C-2', 6'), 103.5 (C-10), 101.3 (C-1''), 98.3 (C-6), 97.0 (C-8), 85.2 (C-2), 78.3 (C-5''), 77.8 (C-3''), 74.6 (C-2''), 73.8 (C-3), 71.2 (C-4''), 62.3 (C-6''). 上述波谱数据与文献报道一致^[1], 故鉴定化合物 **1** 为香橙素 7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, 可溶于甲醇, 结合 ¹³C-NMR 谱可知其分子式为 C₁₆H₁₂O₄, 不饱和度为 11。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.55 (2H, m, H-3', 5'), 7.53 (1H, m, H-4'), 7.48 (2H, m, H-2', 6'), 7.04 (1H, s, H-8), 6.86 (1H, s, H-5), 6.19 (1H, s, H-3), 3.97 (3H, s, 7-OMe); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 163.9 (C-2), 112.3 (C-3), 158.2 (C-4), 111.9 (C-5), 145.2 (C-6), 153.6 (C-7), 101.1 (C-8), 150.4 (C-9), 113.1 (C-10), 137.1 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 130.0 (C-3', 5'), 130.8 (C-4'), 56.9 (7-OMe)。上述波谱数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **2** 为黄檀素。

化合物 **3**: 黄色粉末, 可溶于二甲基亚砜, 结合 ¹³C-NMR 谱可知其分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁, 不饱和度为 12。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.49 (1H, s, 5-OH), 9.55 (1H, s, H-4'), 8.08 (2H, d, *J* = 5.1 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.42 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-6), 5.12 (1H, d, *J* = 6.7 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 147.4 (C-2), 136.0 (C-3), 176.0 (C-4), 160.2 (C-5), 98.6 (C-6), 162.6 (C-7), 94.2 (C-8), 155.6 (C-9), 104.6 (C-10), 121.4 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 115.3 (C-3', 5'), 159.3 (C-4'), 99.7 (C-1''), 73.0 (C-2''), 77.0 (C-3''), 69.4 (C-4''), 76.3 (C-5''), 60.5 (C-6'')。上述波谱数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **3** 为 3,5,7,4'-四羟基黄酮-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末, 可溶于二甲基亚砜, 结合 ¹³C-NMR 谱可知其分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁, 不饱和度为 12。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.50 (1H, s, H-5), 10.15 (1H, s, H-4'), 9.55 (1H, s, H-3), 8.07 (2H, d, *J* = 8.9 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, *J* = 11.6 Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.42 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.43 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 176.0 (C-4), 162.6 (C-7), 160.2 (C-5), 159.3 (C-4'), 155.6 (C-9), 147.4 (C-2), 135.9 (C-3), 129.5 (C-2', 6'), 121.4 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 104.6 (C-10), 99.7 (C-1''), 98.6 (C-6), 94.2 (C-8), 77.0 (C-5''), 76.3 (C-3''), 73.0 (C-2''), 69.4 (C-4''), 60.5 (C-6'')。上述波谱数据与文

献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **4** 为山柰酚-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 淡黄色粉末, 可溶于甲醇, 结合 ¹³C-NMR 谱可知其分子式为 C₂₁H₂₀O₁₂, 不饱和度为 12。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.76 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2'), 7.67 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.1 Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.76 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.47 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.05 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 148.8 (C-2), 137.6 (C-3), 177.5 (C-4), 162.1 (C-5), 100.2 (C-6), 164.5 (C-7), 95.6 (C-8), 157.7 (C-9), 106.3 (C-10), 124.0 (C-1'), 121.9 (C-2'), 146.3 (C-3'), 149.0 (C-4'), 116.2 (C-5'), 116.3 (C-6'), 101.7 (C-1''), 74.8 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.3 (C-4''), 78.4 (C-5''), 62.5 (C-6'')。上述波谱数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **5** 为槲皮素-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 黄色粉末, 可溶于二甲基亚砜, 结合 ¹³C-NMR 谱可知其分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁, 不饱和度为 12。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.66 (1H, s, 5-OH), 7.30 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2'), 7.25 (1H, dd, *J* = 8.3, 2.1 Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.21 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 5.25 (1H, d, *J* = 1.4 Hz, H-1''), 4.94~4.61 (3H, s, H-2''~4''), 3.97 (1H, brs, H-5''), 0.82 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 177.7 (C-4), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 157.3 (C-9), 156.4 (C-2), 148.4 (C-4'), 145.2 (C-3'), 134.2 (C-3), 121.1 (C-6'), 120.7 (C-1'), 115.6 (C-5'), 115.4 (C-2'), 104.0 (C-10), 101.8 (C-1''), 98.6 (C-6), 93.6 (C-8), 71.1 (C-4''), 70.5 (C-2''), 70.3 (C-3''), 70.0 (C-5''), 17.5 (C-6'')。上述波谱数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **6** 为槲皮素-3-*O*-β-*L*-鼠李糖。

化合物 **7**: 白色粉末, 可溶于甲醇, 结合 ¹³C-NMR 谱可知其分子式为 C₁₄H₁₈O₉, 不饱和度为 6。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.18 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-3), 5.94 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-5), 5.02 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1'), 3.53 (1H, dd, *J* = 16.5, 8.7 Hz, H-2'), 3.72 (1H, dd, *J* = 12.0, 8.7 Hz, H-6'a), 3.91 (1H, dd, *J* = 12.0, 1.5 Hz, H-6'b), 3.47~3.39 (3H, m, H-3'~5'), 2.69 (3H, s, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 106.8 (C-1), 162.6 (C-2), 95.4 (C-3), 166.3 (C-4), 98.2 (C-5), 167.7 (C-6), 204.8 (C-7), 33.5 (C-8), 102.0 (C-1'), 74.7 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.1

(C-4'), 78.4 (C-5'), 62.4 (C-6')。上述波谱数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **7** 为 4,6-二羟基-2-*O*-(β-*D*-吡喃葡萄糖苷) 苯乙酮。

化合物 **8**: 白色粉末, 可溶于甲醇, 结合 ¹³C-NMR 谱可知其分子式为 C₁₄H₁₈O₉, 不饱和度为 6。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 2.63 (3H, s, H-8), 6.08 (2H, s, H-2, 6), 3.30~3.48 (4H, m, H-2'~5'), 3.71 (1H, dd, *J* = 12.0, 5.2 Hz, H-6'a), 3.91 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.0 Hz, H-6'b), 4.92 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 205.3 (C-7), 165.5 (C-3), 165.2 (C-4, 5), 107.2 (C-1), 101.2 (C-1'), 96.3 (C-2, 6), 78.3 (C-5'), 77.9 (C-3'), 74.7 (C-2'), 71.2 (C-4'), 62.4 (C-6'), 33.0 (C-8)。上述波谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **8** 为 3,5-二羟基-4-*O*-(β-*D*-吡喃葡萄糖苷) 苯乙酮。

化合物 **9**: 黄色粉末, 可溶于二甲基亚砜, 结合 ¹³C-NMR 谱可知其分子式为 C₁₄H₁₈O₉, 不饱和度为 6。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.13 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-5), 5.93 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-3), 3.31 (3H, m, H-8), 5.35 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, H-1'), 5.93 (1H, d, *J* = 4.4 Hz, H-3), 3.71 (1H, m, H-6b), 3.52 (1H, m, H-6a); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 203.0 (C-7), 165.7 (C-2), 164.8 (C-6), 161.1 (C-4), 104.9 (C-1), 100.7 (C-1'), 96.6 (C-3), 94.2 (C-5), 77.1 (C-3'), 76.7 (C-5'), 73.1 (C-2'), 69.4 (C-4'), 60.4 (C-6'), 32.9 (C-8)。上述波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为 2,4,6-三羟基苯乙酮-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色粉末, 可溶于甲醇, 结合 ¹³C-NMR 谱可知其分子式为 C₂₀H₂₈O₁₄, 不饱和度为 7。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.46 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-3), 6.22 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-3), 5.11 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 5.03 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 2.71 (3H, s, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 205.5 (C-7), 166.8 (C-6), 164.9 (C-4), 162.1 (C-2), 108.4 (C-1), 101.8 (C-1'), 101.0 (C-1''), 99.6 (C-5), 95.6 (C-3), 78.4 (C-5'), 78.4 (C-3'), 78.3 (C-5''), 77.8 (C-3''), 74.7 (C-2', 2''), 71.6 (C-4'), 71.5 (C-4''), 62.7 (C-6', 6''), 33.8 (C-8)。上述波谱数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为 2,4,6-三羟基苯乙酮-2,4-二-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末, 可溶于甲醇, 结合 ¹³C-NMR 谱可知其分子式为 C₁₅H₁₄O₆, 不饱和度为 9。

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.97 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-5'), 6.77 (1H, dd, *J* = 9.9, 1.7 Hz, H-6'), 5.91 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 5.94 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-6), 4.81 (1H, brs, H-2), 4.17 (1H, t, *J* = 5.8, 2.9 Hz, H-3), 2.85 (1H, dd, *J* = 17.0, 4.5 Hz, H-4), 2.75 (1H, dd, *J* = 17.0, 3.0 Hz, H-4); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 158.0 (C-7), 157.7 (C-5), 157.4 (C-9), 146 (C-3'), 145.8 (C-4'), 132.3 (C-1'), 119.4 (C-6'), 115.9 (C-2'), 115.3 (C-5'), 100.1 (C-10), 96.4 (C-6), 95.9 (C-8), 79.9 (C-2), 67.9 (C-3), 29.3 (C-4)。上述波谱数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为表儿茶素。

化合物 **12**: 白色块状固体, 可溶于甲醇, 结合 ¹³C-NMR 谱可知其分子式为 C₁₇H₁₈O₄, 不饱和度为 9。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.01 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-6'), 7.0 (1H, m, H-4'), 6.74 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-3'), 6.71 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, H-5), 6.71 (1H, d, *J* = 5.3 Hz, H-3), 6.57 (1H, d, *J* = 5.3 Hz, H-6), 6.16 (1H, ddd, *J* = 16.2, 10.2, 5.9 Hz, H-8), 5.36 (1H, d, *J* = 5.8 Hz, H-7), 3.80 (3H, m, 4-OMe), 3.67 (3H, m, 2-OMe); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 156.0 (C-2'), 152.1 (C-2), 147.6 (C-4), 141.8 (C-8), 140.9 (C-5), 131 (C-1'), 130.4 (C-6'), 128.1 (C-4'), 125.3 (C-1), 120.2 (C-5'), 117.6 (C-6), 116.1 (C-3'), 115.4 (C-9), 99.9 (C-3), 57.5 (4-OMe), 56.8 (2-OMe), 41.5 (C-7)。上述波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **12** 为 latifolin。

化合物 **13**: 无色粉末, 可溶于二甲基亚砜, 结合 ¹³C-NMR 谱可知其分子式为 C₁₆H₁₈O₇, 不饱和度为 8。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.53 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2, 6), 7.48 (1H, s, H-7), 6.80 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3, 5), 6.28 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 5.08 (1H, m, H-3'), 4.91 (1H, d, *J* = 5.1 Hz, 4-OH), 4.78 (1H, d, *J* = 5.6 Hz, 1-OH), 3.93 (1H, brs, H-5'), 3.57 (1H, m, H-4'), 2.04~1.92 (3H, m, H-2'a, 2'b, 6'b), 1.79 (1H, dd, *J* = 13.2, 7.5 Hz, H-6'a); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 174.9 (COOH), 165.7 (C=O), 159.7 (C-4), 144.5 (C-7), 130.2 (C-2, 6), 125.1 (C-1), 115.7 (C-3, 5), 114.5 (C-8), 73.5 (C-1'), 70.8 (C-5'), 70.4 (C-3'), 68.2 (C-4'), 37.2 (C-6'), 36.3 (C-2')。上述波谱数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **13** 为 3'-*O*-(*E*-4-酰基)-奎尼酸。

化合物 **14**: 黄色粉末, 可溶于二甲基亚砜, 结

合 ^{13}C -NMR 谱可知其分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_9$, 不饱和度为 8。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.10 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2'), 7.38 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3'), 6.76 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8'), 6.97 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-9'), 7.01 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5'), 2.10 (2H, m, H-6), 4.0 (1H, m, H-3), 3.57 (1H, brs, H-4), 5.02 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-5), 1.92 (2H, dd, $J = 13.5, 3.3$ Hz, H-2), 3.90 (2H, m, H-8), 1.49 (2H, m, H-9), 1.25 (2H, m, H-10), 0.80 (3H, t, $J = 14.8, 7.4$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 73.1 (C-1), 37.2 (C-2), 71.0 (C-4), 173.1 (C-7), 64.0 (C-8), 30.0 (C-9), 18.5 (C-10), 13.5 (C-11), 125.3 (C-1'), 114.5 (C-2'), 145.6 (C-3'), 145.1 (C-4'), 115.8 (C-5'), 121.2 (C-6'), 148.4 (C-7'), 113.8 (C-8'), 165.3 (C-9')。上述波谱数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **14** 为 5-*O*-咖啡酰奎宁酸丁酯。

化合物 **15**: 无色结晶, 可溶于二甲基亚砜, 结合 ^{13}C -NMR 谱可知其分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{13}$, 不饱和度为 10。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.59 (2H, s, H-2', 6'), 6.44 (2H, s, H-2, 6), 4.87 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 4.73 (1H, dd, $J = 10.6, 5.0$ Hz, H-1''), 3.91 (1H, t, $J = 14.8, 8.1$ Hz, H-9), 2.82 (1H, dd, $J = 13.5, 4.6$ Hz, H-7a), 2.61 (1H, m, H-8), 2.41 (1H, m, H-7b), 2.24 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 33.1 (C-17), 42.4 (C-8), 52.8 (C-8'), 56.4 (3-OMe), 56.9 (3'-OMe), 59.2 (C-9'), 61.4 (C-6''), 70.4 (C-4''), 72.5 (C-9), 74.6 (C-2''), 77.0 (C-3''), 77.6 (C-5''), 82.3 (C-7'), 103.2 (C-1''), 104.3 (C-2', 6'), 106.4 (C-2, 6), 131.4 (C-1), 133.9 (C-4), 134.0 (C-4'), 140.1 (C-1'), 148.4 (C-3, 5), 152.9 (C-3', 5')。上述波谱数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **15** 为 5,5'-二甲氧基落叶松树脂醇 4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **16**: 白色粉末, 可溶于二甲基亚砜, 结合 ^{13}C -NMR 谱可知其分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_4$, 不饱和度为 1。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 4.85 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, 2-OH), 4.62 (1H, t, $J = 11.4, 5.7$ Hz, 3-OH), 4.03 (1H, dd, $J = 11.1, 4.2$ Hz, H-1 α), 3.89 (1H, dd, $J = 11.1, 6.5$ Hz, H-1 β), 3.62 (1H, m, H-2), 3.33 (2H, m, H-3), 2.28 (2H, t, $J = 15.4, 7.4$ Hz, H-2'), 1.24 (46H, brs, H-3'~25'), 0.85 (3H, t, $J = 13.6, 6.6$ Hz, 26'-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 173.4 (C-1'), 69.8 (C-2), 66.0 (C-1), 63.1 (C-3), 34.0 (C-2'), 24.9 (C-3'), 28.9, 29.2, 29.5 (C-4'~26'), 31.8

(C-27'), 22.6 (C-28'), 14.4 (C-29')。上述波谱数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **16** 为 1-*O*-二十六烷酰基甘油酯。

化合物 **17**: 浅黄色粉末, 可溶于甲醇, 结合 ^{13}C -NMR 谱可知其分子式为 $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_8$, 不饱和度为 15。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.97 (1H, s, H-2'), 6.79~6.74 (2H, m, H-5', 5''), 6.61 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2''), 6.53 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6''), 6.44 (1H, dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, H-6'), 6.79~6.74 (2H, m, H-5', 5''), 6.61 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2), 4.25 (1H, brs, H- β), 3.05 (1H, dd, $J = 15.7, 7.0$ Hz, H- α), 2.89~2.82 (3H, m, H-4, α); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 79.7 (C-2), 66.6 (C-3), 29.5 (C-4), 105.2 (C-4a), 157.3 (C-5), 96.3 (C-6), 152.1 (C-7), 106.1 (C-8), 153.4 (C-8a), 38.6 (C- α), 35.4 (C- β), 170.9 (C = O), 132.0 (C-1'), 115.1 (C-2'), 146.0 (C-3'), 146.3 (C-4'), 116.1 (C-5'), 119.3 (C-6'), 135.4 (C-1''), 115.1 (C-2''), 145.1 (C-3''), 146.3 (C-4''), 116.5 (C-5'')。上述波谱数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **17** 为 cinchonain Ib。

化合物 **18**: 无色粉末, 可溶于吡啶, 结合 ^{13}C -NMR 谱可知其分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$, 不饱和度为 7。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.60 (1H, s, H-2), 6.71 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, H-1'), 5.45 (1H, t, $J = 5.3$ Hz, H-2'), 5.05 (1H, m, H-3'), 4.75 (1H, m, H-4'), 4.33 (1H, dd, $J = 12.2, 3.3$ Hz, H-5'a), 4.12 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-5'b), 8.34 (2H, brs, NH₂); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 153.3 (C-2), 150.2 (C-4), 121.4 (C-5), 157.7 (C-6), 140.6 (C-8), 90.9 (C-1'), 75.5 (C-2'), 72.4 (C-3'), 87.8 (C-4'), 63.1 (C-5')。上述波谱数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **18** 为腺嘌呤核苷。

化合物 **19**: 白色粉末, 可溶于二甲基亚砜, 结合 ^{13}C -NMR 谱可知其分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$, 不饱和度为 9。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.53 (1H, s, H-5), 9.18 (2H, s, H-3), 7.39 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H-7'), 6.81 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-8'), 6.75 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.37 (2H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2, 6), 6.11 (1H, t, $J = 2.1, 4.2$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 158.5 (C-3', 5'), 157.2 (C-4), 139.2 (C-1'), 128.0 (C-1), 127.8 (C-2, 6, 8'), 125.6 (C-7'), 115.5 (C-3, 5), 104.2 (C-2', 6'), 101.7 (C-4')。上述波谱数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **19** 为白藜芦醇。

化合物 **20**: 淡黄色无定型粉末, 可溶于甲醇, 结合 ^{13}C -NMR 谱可知其分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$, 不饱和度为 5。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 3.80 (6H, s, 3, 5-OMe), 3.7 (6H, s, 4-OMe), 4.81 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 6.48 (2H, s, H-2, 6), 3.48~3.30 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 56.6 (3', 5'-OMe), 61.2 (4'-OMe), 62.8 (C-6), 71.7 (C-4), 75.0 (C-2), 78.1 (C-3), 78.4 (C-5), 96.2 (C-2', 6'), 103.2 (C-1), 134.5 (C-4'), 154.8 (C-3', 5'), 156.1 (C-1')。上述波谱数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **20** 为 3,4,5-三甲氧苯基 1- β -D-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- [1] Rune S, Øyvind M A, George W F. Ampelopsin 7-glucoside and other dihydroflavonol 7-glucosides from needles of *Piceaabies* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(2): 550-552.
- [2] Geoffrey C K, Paul W C G, Nigel C V, *et al.* Dalnigrin, a neoflavonoid marker for the identification of Brazilian rosewood (*Dalbergianigra*) in CITES enforcement [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(10): 1122-1131.
- [3] 王映红, 冯子明, 姜建双, 等. 构棘化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(5): 406-409.
- [4] 马俊利, 李 宁, 李 铎, 等. 忍冬叶中黄酮类成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(1): 37-39.
- [5] Ei G, Maged G, Ei L, *et al.* Chemical constituents of *Helichrysum conglobatum* growing in Egypt [J]. *Nat Prod Sci*, 2003, 9(4): 213-219.
- [6] 周志宏, 张颖君, 杨崇仁, 等. 怒茶素——怒江山茶的一个新黄酮甙 [J]. 云南植物研究, 2000, 22(1): 90-96.
- [7] 瞿 璐, 李晓霞, 陈 玥, 等. 鸡血藤中的酚酸类化合物 [J]. 热带亚热带植物学报, 2014, 22(3): 301-306.
- [8] Jeong Y C, Kang D L, Sun Y P, *et al.* Isolation and identification of α -glucosidase inhibitors from the stem bark of the nutgall tree (*Rhus Javanica* Linné) [J]. *J Korean Soc Appl Biol Chem*, 2013, 56(5): 547-552.
- [9] Dai Y, He X J, Zhou G X, *et al.* Acylphloroglucinol glycosides from the fruits of *Pyracantha fortuneana* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10(2): 111-117.
- [10] 王立波, 刘凤芝, 甘春丽, 等. 沙生蜡菊花降脂活性部位的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 29(3): 109-125.
- [11] Cheng B C, Yasuhiro T E, Tohru K K, *et al.* Constituents of a fern, *Davallia mariesii* MOORE. II. Identification and ^1H - and ^{13}C -nuclear magnetic resonance spectra of procyanidin B-5, epicatechin-(4 β →8)-epicatechin- (4 β →6)-epicatechin, and epicatechin-(4 β →6)-epicatechin-(4 β →8)-epicatechin-(4 β →6)-epic [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(4): 889-898.
- [12] 李来明, 李国强, 吴 霞, 等. 黄药子芪类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2014, 45(3): 328-332.
- [13] 舒仁庚, 舒积成. 青钱柳中的酚类化学成分 [J]. 中草药, 2007, 38(4): 507-508.
- [14] 许小方, 李会军, 李 萍, 等. 灰毡毛忍冬花蕾中的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(1): 45-47.
- [15] Yoshiteru I D, Yohko S, Masumi O, *et al.* Phenolic constituents of *Phellodendron amurense* bark [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(1): 209-215.
- [16] 刘 丽, 戴铁群, 谢国勇, 等. 荔枝草根的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2014, 49(16): 1393-1396.
- [17] Xu C L, Chen H S, Tan X Q, *et al.* Studies on the active constituents of *Asparagi Radix* [J]. *Nat Prod Res Development*, 2005, 17(2): 131-137.
- [18] 程永现, 周 俊, 腾荣伟, 等. 短瓣花中的含氮化合物 [J]. 云南植物研究, 2001, 23(4): 527-530.
- [19] Kittisak L B, Sritularak W D E. Tyrosinase Inhibitors from *Artocarpus gomezianus* [J]. *Planta Medica*, 2000, 66(3): 275-277.
- [20] Hans A, Gerd B. Joannesialactone and other compounds from *Joannesia princeps* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 149-157.