

长尾粗叶木根的化学成分研究 (II)

黄 腾, 潘玲玲, 吴亚芬, 万 娜, 李 斐, 周 翔, 李 斌*

江西中医药大学中药资源与民族药研究中心, 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330004

摘 要: 目的 研究长尾粗叶木 *Lasianthus acuminatissimus* 根的化学成分。方法 利用正相硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、反相柱色谱和制备液相色谱等方法进行分离纯化, 通过波谱数据并结合文献报道数据鉴定结构。结果 从长尾粗叶木根中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为对甲氧基苯酚 (1)、3-乙酰基白桦酸 (2)、十六烷酸 (3)、3,8-二羟基-2-乙氧基甲基-1-甲氧基-9,10-蒽醌 (4)、1,3-二羟基-2-乙氧基甲基-9,10-蒽醌 (5)、1,3-二羟基-3-甲基-9,10-蒽醌 (6)、3,8-二羟基-1-甲氧基-9,10-蒽醌 (7)、3-羟基-1-甲氧基-9,10-蒽醌 (8)、1,3-二羟基-2-甲氧基甲基-9,10-蒽醌 (9)、4-羟甲基-2-糠醛 (10)、邻苯二甲酸二丁酯 (11)、长尾粗叶木素 A (12)、异东莨菪素 (13)、虎刺醇 (14)、钩藤苷元 A (15)、长尾粗叶木苷 A (16)。结论 化合物 1~11 为首次从粗叶木属植物中分离得到。

关键词: 粗叶木属; 长尾粗叶木; 3-乙酰基白桦酸; 3,8-二羟基-2-乙氧基甲基-1-甲氧基-9,10-蒽醌; 1,3-二羟基-3-甲基-9,10-蒽醌; 4-羟甲基-2-糠醛

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2018)04-0801-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.04.008

Chemical constituents from root of *Lasianthus acuminatissimus* (II)

HUANG Teng, PAN Ling-ling, WU Ya-fen, WAN Na, LI Fei, ZHOU Xiang, LI Bin

Research Center of Natural Resources of Chinese Medicinal Materials and Ethnic Medicine, National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation in Chinese Herbal Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the root of *Lasianthus acuminatissimus*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography, Sephadex LH-20, ODS column chromatography, preparative HPLC and so on. Their structures were determined on the basis of physicochemical properties and their spectroscopic data, as well as literature. **Results** A total of 16 compounds were separated and identified as 4-methoxyphenol (1), 3-acetylbutulinic acid (2), palmitic acid (3), 3,8-dihydroxy-2-ethoxymethyl-1-methoxy-9,10-anthraquinone (4), 1,3-dihydroxy-2-ethoxymethyl-9,10-anthraquinone (5), 1,3-dihydroxy-2-methyl-9,10-anthraquinone (6), 3,8-dihydroxy-1-methoxy-9,10-anthraquinone (7), 3-hydroxy-1-methoxy-9,10-anthraquinone (8), 1,3-dihydroxy-2-methoxymethyl-9,10-anthraquinone (9), 4-hydroxymethyl-2-furaldehyde (10), butyl benzyl phthalate (11), lasianthurin A (12), isoscopletin (13), damnacanthol (14), uncargenin A (15), and lasianthuoside A (16). **Conclusion** Compounds 1—11 are isolated from the genus of *Lasianthus* for the first time.

Key words: *Lasianthus* Jack; *Lasianthus acuminatissimus* Merr.; 3-acetylbutulinic acid; 3,8-dihydroxy-2-ethoxymethyl-1-methoxy-9,10-anthraquinone; 1,3-dihydroxy-3-methyl-9,10-anthraquinone; 4-hydroxymethyl-2-furaldehyde

长尾粗叶木 *Lasianthus acuminatissimus* Merr. 是茜草(Rubiaceae)粗叶木属 *Lasianthus* Jack 植物, 分布于我国南方各省。其根俗称“铁骨人参”, 民间多用于治疗风湿性关节痛、腰肌劳损、跌打损伤等, 《全国中草药汇编》记载其功效为“行气活血, 祛湿

强筋, 止痛, 主治跌打损伤, 风湿关节痛, 腰肌劳损”^[1]。为找寻长尾粗叶木的生物活性成分, 为其临床应用及开发应用提供科学依据, 本课题组对长尾粗叶木的化学成分进行系统研究, 先后分离鉴定了 30 个化合物, 其中 5 个为新化合物^[2-5]。本

收稿日期: 2017-09-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20262003, 20662006)

作者简介: 黄 腾 (1993—), 女, 在读硕士, 研究方向为天然药物化学。E-mail: 401582923@qq.com

*通信作者 李 斌 (1970—), 女, 博士生导师, 教授, 研究方向为中药化学。E-mail: lbin@jzjt.com

实验继续报道从长尾粗叶木根的95%乙醇提取物中分离鉴定的16个化合物,分别为对甲氧基苯酚(4-methoxyphenol, **1**)、3-乙酰基白桦酸(3-acetylbetulinic acid, **2**)、十六烷酸(palmitic acid, **3**)、3,8-二羟基-1-甲氧基-2-乙氧甲基-9,10-蒽醌(3,8-dihydroxy-2-ethoxymethyl-1-methoxy-9,10-anthraquinone, **4**)、1,3-二羟基-2-乙氧甲基-9,10-蒽醌(1,3-dihydroxy-2-ethoxymethyl-9,10-anthraquinone, **5**)、1,3-二羟基-3-甲基-9,10-蒽醌(1,3-dihydroxy-2-methyl-9,10-anthraquinone, **6**)、3,8-二羟基-1-甲氧基-9,10-蒽醌(3,8-dihydroxy-1-methoxy-9,10-anthraquinone, **7**)、3-羟基-1-甲氧基-9,10-蒽醌(3-hydroxy-1-methoxy-9,10-anthraquinone, **8**)、1,3-二羟基-2-甲氧甲基-9,10-蒽醌(1,3-dihydroxy-2-methoxymethyl-9,10-anthraquinone, **9**)、4-羟甲基-2-糠醛(4-hydroxymethyl-2-furaldehyde, **10**)、邻苯二甲酸二丁酯(butyl benzyl phthalate, **11**)、长尾粗叶木素A(lasianthurin A, **12**)、异东茛菪素(isoscoptetin, **13**)、虎刺醇(damnacanthol, **14**)、钩藤苷元A(uncargenin A, **15**)、长尾粗叶木苷A(lasianthuoside A, **16**)。其中,化合物**1**~**11**为首次从粗叶木属植物中得到。

1 仪器与材料

WRS-2A 微机熔点仪(上海仪电物理光学仪器有限公司); Bruker avance III HD 600 HZ 型核磁共振仪(布鲁克北京科技有限公司);薄层色谱硅胶 G、硅胶 GF₂₅₄ 板、柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); R-1002N 旋转蒸发仪(郑州长城科工贸有限公司); HH-6 数显恒温水浴锅(常州智博瑞仪器制造有限公司); ZF-2 型三用紫外仪(上海市安亭电子仪器厂);分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);其他实验用试剂为色谱纯或分析纯。

长尾粗叶木药材 2016 年 4 月采于江西省玉山县,并经江西中医药大学赖学文教授鉴定为长尾粗叶木 *Lasianthus acuminatissimus* Merr.。标本存放于江西中医药大学中药系。

2 提取与分离

长尾粗叶木根 85 kg, 95%乙醇回流提取 2 次,每次 1 h,浓缩得总浸膏 895 g,总浸膏通过硅胶柱色谱,依次用氯仿、醋酸乙酯、丙酮、正丁醇和甲醇进行洗脱,分别获得氯仿(168 g)、醋酸乙酯(50 g)、丙酮(147 g)、正丁醇(15 g)和甲醇(394 g)

5 个部位。氯仿部位 60 g 经硅胶(200~300 目)柱色谱,石油醚-丙酮(20:1→1:1)梯度洗脱,薄层色谱检查合并相同流分,得 6 份(A1~A6)。A1 经过反复硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯)、Sephadex LH-20 柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)、制备液相(30%乙腈),得化合物 **1** (28 mg); A4 经反复硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯)、Sephadex LH-20 柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)、重结晶(丙酮),得化合物 **2** (37 mg)、**3** (20 mg)、**4** (16 mg)、**12** (6 mg)。

醋酸乙酯部位 50 g 经硅胶(200~300 目)柱色谱,二氯甲烷-甲醇(30:1→1:1)梯度洗脱,薄层色谱检查合并相同流分,得到 11 份(Y1~Y11)合并液。Y5 经反复重结晶得化合物 **5** (130 mg)、**13** (170 mg); Y7 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 10:1→1:1)、Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)、重结晶(甲醇),得化合物 **6** (12 mg)、**7** (45 mg)、**14** (9 mg); Y8 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 8:1→1:1)、Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)、重结晶(甲醇),得化合物 **8** (12 mg)、**9** (9 mg)、**15** (150 mg)、**16** (10 mg); Y5 经 ODS 柱色谱(20%~100%甲醇)、硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 5:1→0:1)、制备液相色谱(10%甲醇)分离,得化合物 **10** (90 mg)。

正丁醇部位 15 g 经 ODS 柱色谱,得 30%甲醇(13 g)、60%甲醇(700 mg)、90%甲醇(190 mg)、100%甲醇(80 mg)共 4 个部位。90%甲醇部位(190 mg)过硅胶 H 柱色谱,二氯甲烷-甲醇(10:1→0:1)梯度洗脱,薄层色谱检查合并相同流分,得到 5 份(B1~B5),B4 经制备液相(75%甲醇)分离,得化合物 **11** (15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色胶状固体, mp 53~54 °C, ESI-MS m/z : 147 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.28 (2H, s, H-2, 6), 6.78 (2H, s, H-3, 5), 3.82 (3H, s, 4-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 146.8 (C-1), 115.3 (C-2, 6), 151.9 (C-4), 112.9 (C-3, 5), 55.9 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[6],故鉴定化合物 **1** 为对甲氧基苯酚。

化合物 **2**: 白色针晶(氯仿), mp 180~182 °C, ESI-MS m/z : 521 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.27 (1H, td, J = 12.6 Hz, H-16), 3.0 (1H, td, J = 10.8 Hz, H-19), 1.67 (3H, brs, H-28), 4.72 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-30 α), 4.59 (1H, brs, H-30 β), 2.05 (3H, s, CH₃COO), 0.80, 0.82, 0.84, 0.92, 1.01 (各 3H,

s, $5 \times \text{CH}_3$); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 34.3 (C-1), 23.3 (C-2), 80.5 (C-3), 37.1 (C-4), 50.6 (C-5), 18.5 (C-6), 36.5 (C-7), 41.3 (C-8), 54.8 (C-9), 37.4 (C-10), 21.1 (C-11), 25.0 (C-12), 38.8 (C-13), 42.9 (C-14), 30.1 (C-15), 32.6 (C-16), 56.7 (C-17), 49.7 (C-18), 47.3 (C-19), 150.8 (C-20), 31.0 (C-21), 37.6 (C-22), 28.2 (C-23), 16.3 (C-24), 16.4 (C-25), 15.3 (C-26), 16.4 (C-27), 181.7 (C-28), 19.8 (C-29), 110.1 (C-30), 171.3 (CH_3COO), 21.8 (CH_3COO)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 2 为 3-乙酰基白桦酸。

化合物 3: 淡黄色粉末, mp 62~63 °C, ESI-MS m/z : 279 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.32 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.26 (24H, brs, H-4~15), 0.87 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-16); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 179.3 (C-1), 34.2 (C-2), 25.1 (C-3), 29.5 (C-4), 29.6 (C-5), 29.8~30.1 (C-6~12), 29.8 (C-13), 32.3 (C-14), 23.1 (C-15), 14.5 (C-16)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 3 为十六烷酸。

化合物 4: 黄色针晶 (氯仿), mp 174~176 °C, ESI-MS m/z : 351 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.56 (1H, s, H-4), 7.73 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 7.57 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-6), 7.26 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 4.98 (2H, s, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.88 (3H, s, OCH_3), 3.71 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, OCH_2CH_3), 1.33 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, CH_2CH_3); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 160.5 (C-1), 123.0 (C-2), 163.6 (C-3), 113.0 (C-4), 133.0 (C-4a), 117.8 (C-5), 135.9 (C-6), 124.9 (C-7), 162.7 (C-8), 119.1 (C-8a), 187.7 (C-9), 117.0 (C-9a), 182.3 (C-10), 136.6 (C-10a), 62.2 (1- OCH_3), 67.4 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 67.8 (OCH_2CH_3), 15.1 (OCH_2CH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 4 为 3,8-二羟基-2-乙氧甲基-1-甲氧基-9,10-蒽醌。

化合物 5: 黄色针晶 (氯仿), mp 181~183 °C, ESI-MS m/z : 321 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 13.26 (1H, s, 1-OH), 9.61 (1H, s, 3-OH), 7.72 (1H, s, H-4), 8.25 (2H, dd, $J = 7.2, 2.5$ Hz, H-5, 8), 7.77 (2H, td, $J = 7.2$ Hz, H-6, 7), 4.94 (2H, s, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.73 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, OCH_2CH_3), 1.33 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, CH_2CH_3); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 164.5 (C-1), 134.4 (C-2), 162.2 (C-3), 110.2 (C-4), 110.0 (C-4a), 127.7 (C-5), 134.5

(C-6), 134.5 (C-7), 127.1 (C-8), 133.9 (C-8a), 187.3 (C-9), 115.0 (C-9a), 182.6 (C-10), 133.9 (C-10a), 67.4 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 68.0 (OCH_2CH_3), 15.3 (OCH_2CH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 5 为 1,3-二羟基-2-乙氧甲基-9,10-蒽醌。

化合物 6: 黄色针晶 (氯仿), mp 282~284 °C, ESI-MS m/z : 277 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.13 (1H, s, 1-OH), 11.26 (1H, brs, 3-OH), 7.28 (1H, s, H-4), 8.16~8.23 (2H, m, H-5, 8), 7.93 (2H, m, H-6, 7), 2.09 (3H, s, CH_3); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 162.8 (C-1), 117.3 (C-2), 162.4 (C-3), 107.3 (C-4), 131.7 (C-4a), 126.7 (C-5), 134.4 (C-6), 135.0 (C-7), 126.3 (C-8), 133.0 (C-8a), 186.3 (C-9), 109.0 (C-9a), 181.8 (C-10), 132.9 (C-10a), 8.0 ($-\text{CH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 6 为 rubiadin。

化合物 7: 橙黄色粉末, mp 298~299 °C, ESI-MS m/z : 293 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.84 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2), 7.20 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4), 7.60 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 7.68 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-6), 7.30 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.6 (C-1), 104.9 (C-2), 163.5 (C-3), 107.0 (C-4), 136.7 (C-4a), 118.1 (C-5), 135.5 (C-6), 124.4 (C-7), 161.5 (C-8), 116.5 (C-8a), 186.5 (C-9), 112.6 (C-9a), 182.9 (C-10), 132.3 (C-10a), 56.3 (1- OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 7 为 3,8-二羟基-1-甲氧基-9,10-蒽醌。

化合物 8: 黄色粉末, mp 246 °C, ESI-MS m/z : 277 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.86 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2), 7.22 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-4), 7.89 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-5), 7.82 (2H, td, $J = 7.2$ Hz, H-6, 7), 8.10 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 162.8 (C-1), 105.0 (C-2), 163.6 (C-3), 106.2 (C-4), 136.7 (C-4a), 126.0 (C-5), 133.0 (C-6), 134.6 (C-7), 126.0 (C-8), 134.7 (C-8a), 179.4 (C-9), 113.7 (C-9a), 182.9 (C-10), 131.8 (C-10a), 56.2 (OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 8 为 3-羟基-1-甲氧基-9,10-蒽醌。

化合物 9: 黄色针晶 (甲醇), mp 178~179 °C, ESI-MS m/z : 307 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.22 (1H, s, 1-OH), 7.24 (1H, s, H-4),

8.12 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-5), 7.90 (2H, m, H-6, 7), 8.19 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-8), 4.42 (2H, s, CH₂O), 3.26 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.6 (C-1), 116.5 (C-2), 164.0 (C-3), 107.4 (C-4), 133.7 (C-4a), 126.6 (C-5), 134.3 (C-6), 134.5 (C-7), 126.2 (C-8), 132.8 (C-8a), 186.0 (C-9), 108.8 (C-9a), 181.6 (C-10), 132.6 (C-10a), 60.9 (-OCH₃), 57.5 (11-CH₂O)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为 lucidin- ω -methyl ether。

化合物 **10**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 149 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 9.54 (1H, s, 2-CHO), 6.58 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-3), 7.38 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-5), 4.61 (2H, s, 4-CH₂OH); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 163.2 (C-2), 110.9 (C-3), 153.9 (C-4), 124.8 (C-5), 179.4 (CHO), 57.6 (CH₂OH)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 4-羟甲基-2-糠醛。

化合物 **11**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 301 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.72 (2H, m, H-3, 6), 7.62 (2H, m, H-4, 5), 4.30 (4H, t, $J = 6.6$ Hz, H-8, 8'), 1.71 (4H, m, H-9, 9'), 1.47 (4H, m, H-10, 10'), 0.99 (6H, t, $J = 7.2$ Hz, 11, 11'-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 133.7 (C-1, 2), 130.0 (C-3, 6), 132.5 (C-4, 5), 169.5 (C-7, 7'), 66.8 (C-8, 8'), 31.9 (C-9, 9'), 20.4 (C-10, 10'), 14.2 (C-11, 11')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **12**: 黄色针晶(甲醇), mp 188~190 °C, ESI-MS m/z : 337 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.58 (1H, s, H-4), 7.75 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 7.60 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-6), 7.27 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-7), 4.95 (2H, s, H-11), 3.89 (3H, s, 1-OCH₃), 3.54 (3H, s, 11-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 160.6 (C-1), 122.7 (C-2), 163.5 (C-3), 113.0 (C-4), 133.0 (C-4a), 125.0 (C-5), 135.9 (C-6), 118.0 (C-7), 163.0 (C-8), 136.7 (C-8a), 187.7 (C-9), 117.0 (C-9a), 182.3 (C-10), 132.8 (C-10a), 69.4 (C-11), 62.3 (1-OCH₃), 59.5 (11-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **12** 为长尾粗叶木素 A。

化合物 **13**: 淡黄色针晶(甲醇), mp 184~185 °C, ESI-MS m/z : 215 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.25 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 7.58

(1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 6.89 (1H, s, H-5), 6.82 (1H, s, H-8), 3.92 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 161.4 (C-2), 113.4 (C-3), 143.2 (C-4), 103.2 (C-5), 149.7 (C-6), 150.3 (C-7), 107.5 (C-8), 144.0 (C-9), 111.5 (C-10), 56.4 (OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[2], 故鉴定化合物 **13** 为异东茛菪素。

化合物 **14**: 橙黄色针晶(甲醇), mp 288~290 °C, ESI-MS m/z : 307 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.52 (1H, s, H-4), 8.12 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 7.85 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-6), 7.91 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-7), 8.17 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-8), 3.85 (3H, s, OCH₃), 4.56 (2H, s, CH₂OH); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 161.6 (C-1), 128.8 (C-2), 162.1 (C-3), 109.7 (C-4), 135.3 (C-4a), 126.1 (C-5), 133.4 (C-6), 134.5 (C-7), 126.6 (C-8), 134.3 (C-8a), 180.0 (C-9), 117.8 (C-9a), 182.5 (C-10), 132.0 (C-10a), 52.1 (C-11), 62.4 (1-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **14** 为虎刺醇。

化合物 **15**: 无色片状结晶(甲醇), mp 256~257 °C, ESI-MS m/z : 511 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 2.92 (1H, dd, $J = 12.5, 3.0$ Hz, H-3), 4.74 (1H, m, H-6), 5.30 (1H, t, $J = 3.5$ Hz, H-12), 2.68 (1H, ddd, $J = 12.0, 11.5, 3.0$ Hz, H-16 α), 2.58 (1H, brs, H-18), 1.68, 1.57, 1.56, 1.44, 1.39, 1.37 (各 3H, s, 6 $\times$ CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 40.3 (C-1), 26.5 (C-2), 76.3 (C-3), 38.8 (C-4), 56.3 (C-5), 62.4 (C-6), 42.6 (C-7), 39.2 (C-8), 49.2 (C-9), 36.8 (C-10), 23.7 (C-11), 122.9 (C-12), 135.8 (C-13), 43.6 (C-14), 32.4 (C-15), 28.7 (C-16), 48.3 (C-17), 51.0 (C-18), 67.9 (C-19), 42.7 (C-20), 25.5 (C-21), 38.2 (C-22), 17.7 (C-23), 30.0 (C-24), 16.5 (C-25), 18.4 (C-26), 25.1 (C-27), 178.4 (C-28), 27.5 (C-29), 14.6 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **15** 为钩藤苷元 A。

化合物 **16**: 黄色针晶(甲醇), mp 223~225 °C, ESI-MS m/z : 469 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.74 (1H, s, H-4), 8.14~8.18 (2H, m, H-5, 8), 7.88~7.92 (2H, m, H-6, 7), 4.68 (2H, m, H-11), 3.85 (3H, s, OCH₃), 5.11 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 160.8 (C-1), 131.7 (C-2), 160.8 (C-3), 109.1 (C-4), 136.1 (C-4a), 126.3 (C-5), 133.8 (C-6), 134.5 (C-7), 126.8 (C-8), 135.8 (C-8a), 180.5 (C-9), 120.6 (C-9a), 182.2 (C-10),

132.2 (C-10a), 52.0 (C-11), 62.8 (1-OCH₃), 101.1 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.1 (C-3'), 69.5 (C-4'), 77.5 (C-5'), 61.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **16** 为长尾粗叶木苜 A。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (第六卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 李 斌, 张东明, 罗永明. 长尾粗叶木根化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(2): 133-135.
- [3] Li B, Zhang D M, Luo Y M, *et al.* Three new and antitumor anthraquinone glycosides from *Lasianthus acuminatissimus* Merr. [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(3): 297-300.
- [4] 李 斌, 张东明, 罗永明. 长尾粗叶木根一个新倍半萜内酯的分离 [J]. 药学学报, 2006, 41(5): 426-430.
- [5] 李 斌, 赖学文, 徐向红, 等. 长尾粗叶木根中一个新蒽醌的分离 [J]. 药学学报, 2007, 42(5): 2-4.
- [6] 蔡元元. 月季花正丁醇部位的化学成分及抗肿瘤活性的研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- [7] Ali M, Latif A, Zamam K, *et al.* Anti-ulcer xanthenes from the roots of *Hypericum oblongifolium* Wall [J]. *Fitoterapia*, 2014, 95(10): 258-265.
- [8] 任冰如, 夏 冰, 李维林, 等. 乌菲的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2009, 40(1): 104-106.
- [9] 利国威, 潘启超, 杨小平, 等. 短刺虎刺中 8-羟基虎刺素- ω -乙基醚的分离和结构鉴定 [J]. 药学学报, 1984, 19(9): 681-685.
- [10] 袁珊琴, 赵毅民. 红芽大戟化学成分的研究 [J]. 药学学报, 2005, 40(5): 432-434.
- [11] Yoo N H, Jang D S, Lee Y M, *et al.* Anthraquinones from the roots of *Knoxia valerianoides* inhibit the formation of advanced glycation end products and rat lens aldose reductase *in vitro* [J]. *Arch Pharm Res*, 2010, 33(2): 209-214.
- [12] Brachmann A O, Joyce S A, Kodama H J, *et al.* A type II polyketide synthase is responsible for anthraquinone biosynthesis in *photorhabdus luminescens* [J]. *Chembiochem*, 2007, 8(14): 1721-1728.
- [13] Berger Y, Castonguay A, Brassard P. Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of anthraquinones Part II-hydroxymethoxyanthraquinones, acetoxymethoxy-anthraquinones and naturally occurring anthraquinone analogues [J]. *Org Mag Res*, 1980, 14(2): 103-108.
- [14] 余振喜, 王钢力, 边巴次仁, 等. 萝卜秦艽化学成分的研究 I [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(8): 656-658.
- [15] 黄贤校, 高文远, 谷克仁, 等. 毛重楼的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(9): 1366-1369.