

广东紫珠化学成分研究

戴冕^{1,2}, 付辉政^{2*}, 周志强², 毕红玉², 冯童童², 钟瑞建^{2*}

1. 江西中医药大学, 江西 南昌 330006

2. 江西省药品检验检测研究院, 江西省药品与医疗器械质量工程技术研究中心, 江西 南昌 330029

摘要: 目的 研究广东紫珠 *Callicarpa kwangtungensis* 醋酸乙酯部位的化学成分。方法 运用正、反相硅胶, 凝胶以及制备液相色谱方法进行分离纯化, 并根据理化性质、波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从广东紫珠茎叶和叶醋酸乙酯部位分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 carpeside B (1)、loliolide (2)、(3*S*,6*E*,10*R*)-10-β-*D*-吡喃葡萄糖-3,11-二羟基-3,7,11-三甲基-1,6-二烯 (3)、lanceolatin A (4)、大豆素 (5)、开环异落叶松脂醇 (6)、(7*S*,8*R*)-4,9,9'-三羟基-3,3'-二甲氧基-7,8-二氢苯并呋喃-1'-丙基新木脂素 (7)、silybin A (8)、isosilybin A (9)、isosilybin B (10)、2,3-脱氢水飞蓟宾 (11)、silychristin A (12)、silychristin B (13)、isosilychristin (14)、silydianin (15)、nigaichigoside F2 (16)。结论 化合物 4~15 为首次从紫珠属植物中分离得到。

关键词: 广东紫珠; lanceolatin A; 大豆素; 开环异落叶松脂醇; 2,3-脱氢水飞蓟宾

中图分类号: R284.1/R284.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)09-2013-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.09.006

Study on chemical constituents of *Callicarpa kwangtungensis*

DAI Mian^{1,2}, FU Hui-zheng², ZHOU Zhi-qiang², BI Hong-yu², FENG Tong-tong², ZHONG Rui-jian²

1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China

2. Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Drug and Medical Device Quality, Jiangxi Provincial Institute for Drug Control, Nanchang 330029, China

Abstract: **Objective** To study the ethyl acetate-soluble chemical constituents of *Callicarpa kwangtungensis*. **Methods** The chemical constituents were isolated by column chromatography on silica gel, ODS, Sephadex LH-20, and MPLC. Their chemical structures were elucidated on the basis of special analysis. **Results** Sixteen compounds were isolated and identified as carpeside B (1), loliolide (2), (3*S*,6*E*,10*R*)-10-β-*D*-glucopyranosyloxy-3,11-dihydroxy-3,7,11-trimethyldodeca-1,6-diene (3), lanceolatin A (4), daidzein (5), secoisolariciresinol (6), (7*S*,8*R*)-4,9,9'-trihydroxy-3,3'-dimethoxy-7,8-dihydrobenzofuran-1'-propylneolignan (7), silybin A (8), isosilybin A (9), isosilybin B (10), 2,3-dehydrosilybin (11), silychristin A (12), silychristin B (13), isosilychristin (14), silydianin (15), and nigaichigoside F2 (16). **Conclusion** Compounds 4—15 are isolated from the genus *Callicarpa* for the first time.

Key words: *Callicarpa kwangtungensis* Chun; lanceolatin A; daidzein; secoisolariciresinol; 2,3-dehydrosilybin

广东紫珠 *Callicarpa kwangtungensis* Chun 为马鞭草科 (Verbenaceae) 紫珠属落叶灌木, 主要分布于江西、广东、广西等地^[1], 为《中国药典》2015 年版一部收录药材, 其药用部位为干燥茎枝和叶, 具有收敛止血、散瘀、清热解毒的功效, 用于衄血、咯血、吐血、便血、崩漏、外伤出血等症^[2], 是民间临床妇科及各科出血症的常用药物, 也是目前消炎类“抗宫炎”系列中成药的主要原料^[3]。已有文

献报道其主要含有苯丙素糖苷、三萜、黄酮苷及酚酸类等成分^[4-6], 为了更好地开发利用该药用资源, 本课题组对广东紫珠地上部分进行了系统的化学成分研究, 在前期研究^[7-10]基础上, 现又从广东紫珠醇提物的醋酸乙酯部位分离得到 16 个化合物, 经理化性质及光谱分析分别鉴定为 carpeside B (1)、loliolide (2)、(3*S*,6*E*,10*R*)-10-β-*D*-吡喃葡萄糖-3,11-二羟基-3,7,11-三甲基-1,6-二烯 [(3*S*,6*E*,10*R*)-10-β-

收稿日期: 2017-10-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81460589)

作者简介: 戴冕 (1990—), 男, 在读硕士, 主要从事中药活性成分研究。

*通信作者 付辉政, 副研究员。Tel: (0791)88158716 E-mail: fhzhfz620@sohu.com

钟瑞建, 主任药师。Tel: (0791)88158786 E-mail: zhongrj@jxfda.gov.cn

D-glucopyranosyloxy-3,11-dihydroxy-3,7,11-trimethyl-dodeca-1,6-diene, 3], lanceolatin A (4)、大豆素 (daidzein, 5)、开环异落叶松脂醇 (secroisolariciresinol, 6)、(7*S*,8*R*)-4,9,9'-三羟基-3,3'-二甲氧基-7,8-二氢苯并呋喃-1'-丙基新木脂素 [(7*S*,8*R*)-4,9,9'-trihydroxy-3,3'-dimethoxy-7,8-dihydrobenzofuran-1'-propylneolignan, 7]、silybin A (8)、isosilybin A (9)、isosilybin B (10)、2,3-脱氢水飞蓟宾 (2,3-dehydrosilybin, 11)、silychristin A (12)、silychristin B (13)、isosilychristin (14)、silydianin (15)、nigaichigoside F2 (16)。其中化合物 4~15 为首次从紫珠属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Varian UNITY INOVA 600 超导核磁共振仪 (美国 Varian 公司); Micromass ZabSpec 质谱仪 (美国 Micromass 公司); Büchi 中压液相制备色谱仪 (瑞士步琪公司); 安捷伦 1260 型高效液相色谱仪 (美国安捷伦公司); 岛津 20-AD 型制备高效液相色谱仪 (日本岛津公司); Rudolph Autopol IV 型全自动旋光仪 (美国鲁道夫公司); C₁₈ 反相填料为日本 YMC 公司产品; Sephadex LH-20 (瑞典 Amersham Biosciences 公司); Sartorius BP211D 型电子天平 (德国赛托利斯集团); EYELA SB-1000 旋转蒸发仪 (日本 EYELA 公司); 电热恒温水浴锅 (上海跃进医疗器械厂); 柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 水为双蒸水; 液相色谱用试剂为市售色谱纯, 其他试剂均为市售分析纯。

广东紫珠药材采自江西萍乡, 经萍乡市食品药品监督管理局梁宏副主任中药师鉴定为马鞭草科紫珠属植物广东紫珠 *Callicarpa kwangtungensis* Chun。标本 (GDZZ20160822) 保存在江西省药品检验检测研究院。

2 提取与分离

广东紫珠干燥茎枝和叶 10 kg, 粉碎, 用 10 倍量水煎煮 2 次, 每次 2 h, 提取液浓缩至密度为 1.15 g/mL, 依次用氯仿、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取。萃取液分别减压浓缩至干, 得氯仿部分 (60 g)、醋酸乙酯部分 (130 g) 和正丁醇部分 (360 g)。将醋酸乙酯部分用适量甲醇溶解后, 经正相硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (5:1) 为洗脱剂, 得 Fr. 1~10。其中 Fr. 4 (12.3 g) 以氯仿-甲醇 (30:1→1:1) 梯度洗脱, 经 TLC 检测合并相似流分得 4 个组分 Fr. 4-1~4-4。Fr. 4-2 (3.7 g) 经中压制备液相色谱,

以甲醇-水 (20:80→80:20) 梯度洗脱, 经薄层色谱检视, 合并相近流分, 得 9 个组分, Fr. 4-2-1~4-2-9。Fr. 4-2-1 (0.458 g) 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-0.01%三氟乙酸 (37:63, 体积流量 7 mL/min) 为流动相, 得到化合物 1 (14 mg)、2 (18 mg) 和 3 (8 mg)。Fr. 4-2-2 (0.332 g) 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-0.01%三氟乙酸 (44:56, 体积流量 7 mL/min) 为流动相, 得到化合物 4 (21 mg)。Fr. 4-2-4 (0.379 g) 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-0.01%三氟乙酸 (56:44, 体积流量 7 mL/min) 为流动相, 得到化合物 5 (7.5 mg) 和 6 (5.5 mg)。Fr. 4-2-5 (0.181 g) 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-0.01%三氟乙酸 (38:62, 体积流量 7 mL/min) 为流动相, 分离得到化合物 16 (14.5 mg)。Fr. 4-2-6 (0.248 g) 以甲醇-0.01%三氟乙酸 (48:52, 体积流量 7 mL/min) 为流动相, 得到化合物 7 (7.8 mg)、8 (9.5 mg) 和 9 (8.8 mg)。Fr. 4-2-8 (0.238 g) 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-0.01%三氟乙酸 (60:40, 体积流量 7 mL/min) 为流动相, 分离得到化合物 10 (15.8 mg) 和 11 (5.8 mg)。Fr. 4-2-9 (0.381 g) 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-0.01%三氟乙酸 (53:47, 体积流量 7 mL/min) 为流动相, 分离得到化合物 12 (7.8 mg)、13 (9.8 mg)、14 (11.5 mg) 和 15 (6.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 561 $[M + Na]^+$, 537 $[M - H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.04 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.99 (1H, s, H-2), 6.86 (1H, dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, H-6'), 6.79 (1H, dd, $J = 8.4, 1.6$ Hz, H-6), 6.67 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.57 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.45 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7'), 6.25 (1H, dt, $J = 16.2, 5.4$ Hz, H-8'), 4.95 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-7), 4.50 (1H, dt, $J = 5.8, 4.6$ Hz, H-8), 4.09 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-9'), 3.79 (3H, s, 3-OMe), 3.72 (3H, s, 3'-OMe), 3.69 (1H, dd, $J = 11.2, 4.8$ Hz, H-9a), 3.58 (1H, dd, $J = 11.2, 4.9$ Hz, H-9b); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 130.2 (C-1), 111.7 (C-2), 149.6 (C-3), 145.7 (C-4), 115.2 (C-5), 119.7 (C-6), 77.6 (C-7), 81.8 (C-8), 61.6 (C-9), 128.6 (C-1'), 109.6 (C-2'), 147.3 (C-3'), 146.8 (C-4'), 114.6 (C-5'), 119.1 (C-6'), 129.6 (C-7'), 128.5 (C-8'), 63.1 (C-9'), 102.2 (C-1''), 74.2 (C-2''), 77.1 (C-3''), 70.0 (C-4''), 76.5 (C-5''), 61.0 (C-6''), 55.5 (3'-OMe), 55.4

(3-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **1** 为 carpeside B。

化合物 **2**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 219 $[M + Na]^+$, 195 $[M - H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.77 (1H, s, H-7), 4.24 (1H, m, H-3), 2.44 (1H, m, H-4a), 2.02 (1H, m, H-2a), 1.78 (3H, s, H-11), 1.76 (1H, m, H-2b), 1.55 (1H, dd, $J = 14.4, 3.7$ Hz, H-4b), 1.49 (3H, s, H-9), 1.30 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 37.3 (C-1), 46.6 (C-2), 67.4 (C-3), 48.1 (C-4), 89.1 (C-5), 185.6 (C-6), 113.5 (C-7), 174.6 (C-8), 27.1 (C-9), 30.6 (C-10), 27.6 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **2** 为 loliolide。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 441 $[M + Na]^+$, 417 $[M - H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 5.90 (1H, dd, $J = 17.4, 10.8$ Hz, H-2), 5.22 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-6), 5.18 (1H, dd, $J = 17.4, 1.8$ Hz, H-1a), 5.02 (1H, dd, $J = 10.8, 1.8$ Hz, H-1b), 4.44 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.41 (1H, m, H-10), 1.58 (3H, s, H-14), 1.51 (1H, m, H-4), 1.24 (3H, s, H-15), 1.17 (3H, s, H-12), 1.13 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 111.7 (C-1), 147.6 (C-2), 79.3 (C-3), 43.8 (C-4), 23.8 (C-5), 126.2 (C-6), 135.6 (C-7), 37.0 (C-8), 31.0 (C-9), 91.2 (C-10), 72.8 (C-11), 24.7 (C-12), 27.1 (C-13), 16.7 (C-14), 28.9 (C-15), 107.3 (C-1'), 76.6 (C-2'), 78.8 (C-3'), 72.1 (C-4'), 79.3 (C-5'), 63.2 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **3** 为 (3*S*,6*E*,10*R*)-10- β -*D*-吡喃葡萄糖-3,11-二羟基-3,7,11-三甲基-1,6-二烯。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 359 $[M + Na]^+$, 335 $[M - H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.58 (1H, s, H-14), 4.93 (1H, s, H-17a), 4.70 (1H, s, H-17b), 4.35 (1H, s, H-6), 3.09 (1H, m, H-3), 2.10 (3H, s, H-16), 1.11 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, s, H-18), 1.00 (1H, s, H-5), 0.97 (3H, s, H-20); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 40.5 (C-1), 28.8 (C-2), 80.0 (C-3), 41.1 (C-4), 57.7 (C-5), 69.8 (C-6), 50.0 (C-7), 145.5 (C-8), 57.9 (C-9), 41.6 (C-10), 23.1 (C-11), 40.8 (C-12), 162.2 (C-13), 116.9 (C-14), 170.4 (C-15), 19.1 (C-16), 109.9 (C-17), 28.6 (C-18), 17.5 (C-19), 17.4 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **4** 为 lanceolatin A。

化合物 **5**: 淡黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 277

$[M + Na]^+$, 253 $[M - H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 8.28 (1H, s, H-2), 7.97 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.38 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (1H, dd, $J = 8.8, 1.8$ Hz, H-6), 6.85 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.80 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 152.8 (C-2), 123.5 (C-3), 174.7 (C-4), 127.3 (C-5), 115.1 (C-6), 162.5 (C-7), 102.1 (C-8), 157.4 (C-9), 116.6 (C-10), 122.5 (C-1'), 130.1 (C-2', 6'), 114.9 (C-3', 5'), 157.2 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **5** 为大豆素。

化合物 **6**: 白色晶体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 386 $[M + Na]^+$, 362 $[M - H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 3.59 (4H, m, H-9, 9'), 2.67 (2H, dd, $J = 13.8, 6.6$ Hz, H-7a, 7'a), 2.57 (2H, dd, $J = 13.3, 7.8$ Hz, H-7b, 7'b), 1.91 (2H, s, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 134.0 (C-1, 1'), 113.5 (C-2, 2'), 149.0 (C-3, 3'), 145.6 (C-4, 4'), 115.9 (C-5, 5'), 122.9 (C-6, 6'), 36.2 (C-7, 7'), 44.3 (C-8, 8'), 62.3 (C-9, 9'), 56.3 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为开环异落叶松脂素。

化合物 **7**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 383 $[M + Na]^+$, 359 $[M - H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.96 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.88 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.73 (1H, s, H-2'), 6.73 (1H, s, H-6'), 5.50 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃), 3.82 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.57 (2H, m, H-9'), 3.47 (1H, m, H-8), 2.63 (2H, m, H-7'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 135.0 (C-1), 110.7 (C-2), 149.2 (C-3), 147.7 (C-4), 116.3 (C-5), 119.9 (C-6), 89.1 (C-7), 55.6 (C-8), 65.2 (C-9), 130.0 (C-1'), 114.2 (C-2'), 147.6 (C-3'), 145.4 (C-4'), 137.1 (C-5'), 118.1 (C-6'), 33.1 (C-7'), 36.0 (C-8'), 62.4 (C-9'), 56.9 (3'-OMe), 56.5 (3-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **7** 为 (7*S*,8*R*)-4,9,9'-三羟基-3,3'-二甲氧基-7,8-二氢苯并呋喃-1'-丙基新木脂素。

化合物 **8**: 白色粉末 (甲醇)。 $[\alpha]_D^{25} +20.56^\circ$ (c 0.34, MeOH), ESI-MS m/z : 505 $[M + Na]^+$, 481 $[M - H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.12 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.10 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2''), 7.05 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6''), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.85 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5''), 5.94 (1H, d, $J = 2.4$ Hz,

H-6), 5.90 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 4.99 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-2), 4.93 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-7'), 4.53 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-3), 4.08 (1H, ddd, $J = 7.9, 4.4, 2.5$ Hz, H-8'), 3.88 (3H, s, 3''-OMe), 3.72 (1H, dd, $J = 12.4, 2.4$ Hz, H-9'a), 3.50 (1H, dd, $J = 12.4, 4.2$ Hz, H-9'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 84.9 (C-2), 73.8 (C-3), 198.5 (C-4), 165.5 (C-5), 96.5 (C-6), 168.9 (C-7), 97.5 (C-8), 164.6 (C-9), 102.0 (C-10), 131.7 (C-1'), 118.0 (C-2'), 145.3 (C-3'), 145.7 (C-4'), 117.7 (C-5'), 122.4 (C-6'), 77.8 (C-7'), 80.2 (C-8'), 62.2 (C-9'), 129.6 (C-1''), 112.2 (C-2''), 149.4 (C-3''), 148.5 (C-4''), 116.4 (C-5''), 121.8 (C-6''), 56.6 (3''-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为 silybin A。

化合物 **9**: 白色粉末 (甲醇)。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +48.92^\circ$ (c 0.22, MeOH), ESI-MS m/z : 505 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 481 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.12 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.10 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2''), 7.05 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6''), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.85 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5''), 5.94 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 5.90 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 4.99 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-2), 4.93 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-7'), 4.53 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-3), 4.08 (1H, ddd, $J = 7.9, 4.4, 2.5$ Hz, H-8'), 3.88 (3H, s, 3''-OMe), 3.72 (1H, dd, $J = 12.4, 2.4$ Hz, H-9'a), 3.50 (1H, dd, $J = 12.4, 4.2$ Hz, H-9'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 84.9 (C-2), 73.9 (C-3), 198.5 (C-4), 165.5 (C-5), 96.5 (C-6), 168.9 (C-7), 97.5 (C-8), 164.6 (C-9), 102.0 (C-10), 131.9 (C-1'), 118.0 (C-2'), 144.9 (C-3'), 145.7 (C-4'), 117.7 (C-5'), 122.1 (C-6'), 77.9 (C-7'), 80.1 (C-8'), 62.2 (C-9'), 129.6 (C-1''), 112.2 (C-2''), 149.0 (C-3''), 148.5 (C-4''), 116.4 (C-5''), 121.8 (C-6''), 56.6 (3''-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为 isosilybin A。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇)。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -23.33^\circ$ (c 0.15, MeOH), ESI-MS m/z : 505 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 481 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.12 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.10 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2''), 7.05 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6''), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.85 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5''), 5.94 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 5.90 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 4.99 (1H, d, $J =$

11.4 Hz, H-2), 4.93 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-7'), 4.53 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-3), 4.08 (1H, ddd, $J = 7.9, 4.4, 2.5$ Hz, H-8'), 3.88 (3H, s, 3''-OMe), 3.72 (1H, dd, $J = 12.4, 2.4$ Hz, H-9'a), 3.50 (1H, dd, $J = 12.4, 4.2$ Hz, H-9'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 84.9 (C-2), 73.9 (C-3), 198.4 (C-4), 165.5 (C-5), 96.5 (C-6), 168.9 (C-7), 97.5 (C-8), 164.6 (C-9), 102.0 (C-10), 131.8 (C-1'), 118.0 (C-2'), 144.9 (C-3'), 145.7 (C-4'), 117.7 (C-5'), 122.1 (C-6'), 77.9 (C-7'), 80.1 (C-8'), 62.3 (C-9'), 129.6 (C-1''), 112.2 (C-2''), 149.0 (C-3''), 148.5 (C-4''), 116.4 (C-5''), 121.8 (C-6''), 56.6 (3''-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为 isosilybin B。

化合物 **11**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 503 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 479 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.42 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 9.57 (1H, s, 3-OH), 9.18 (1H, s, 4''-OH), 7.77 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.76 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 7.12 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.04 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2''), 6.89 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6''), 6.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2''), 6.45 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 4.96 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H- α), 4.27 (1H, m, $J = 7.8$ Hz, H- β), 3.79 (3H, s, 3''-OMe), 3.37 (2H, m, H- γ); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 120.6 (C-2), 145.7 (C-3), 176.0 (C-4), 160.7 (C-5), 98.3 (C-6), 164.0 (C-7), 93.6 (C-8), 156.2 (C-9), 103.1 (C-10), 75.9 (C- α), 78.5 (C- β), 60.1 (C- γ), 136.4 (C-1'), 115.3 (C-2'), 143.4 (C-3'), 145.0 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.3 (C-6'), 127.2 (C-1''), 111.7 (C-2''), 147.7 (C-3''), 147.1 (C-4''), 116.9 (C-5''), 123.8 (C-6''), 55.7 (3''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为 2,3-脱氢水飞蓟宾。

化合物 **12**: 淡黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 505 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 481 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。CD (MeOH) λ_{ext} ($\Delta\epsilon$): 233 (+11.3), 247 (+4.2), 298 (-9.2), 330 (+3.3) nm。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.00 (1H, brs, 5-OH), 6.98 (1H, s, H-2''), 6.93 (1H, brs, H-6'), 6.91 (1H, brs, H-2'), 6.86 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6''), 6.83 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 5.96 (1H, brs, H-6), 5.91 (1H, brs, H-8), 5.51 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H- α), 5.00 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-2), 4.55 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-3), 3.79 (3H, s, 3''-OMe), 3.70 (1H, m, H- γ), 3.55

(1H, brs, H- β); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 83.3 (C-2), 71.7 (C-3), 197.5 (C-4), 163.5 (C-5), 96.1 (C-6), 166.8 (C-7), 95.0 (C-8), 162.1 (C-9), 100.1 (C-10), 86.8 (C- α), 52.9 (C- β), 63.1 (C- γ), 130.2 (C-1'), 115.2 (C-2'), 145.9 (C-3'), 140.5 (C-4'), 130.2 (C-5'), 115.3 (C-6'), 132.1 (C-1''), 110.1 (C-2''), 147.7 (C-3''), 147.1 (C-4''), 116.1 (C-5''), 119.1 (C-6''), 55.7 (3''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **12** 为 *silychristin A*。

化合物 **13**: 淡黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 505 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 481 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。CD (MeOH) λ_{ext} ($\Delta\epsilon$): 233 (+2.5), 247 (-2.3), 302 (-6.3), 332 (+6.1) nm。 ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.98 (1H, brs, 5-OH), 7.04 (1H, brs, H-2''), 6.95 (1H, brs, H-6'), 6.95 (1H, brs, H-2'), 6.85 (1H, overlapped, H-6''), 6.81 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 5.94 (1H, brs, H-6), 5.90 (1H, brs, H-8), 5.48 (1H, brs, H- α), 5.01 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2), 4.58 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3), 3.76 (3H, s, 3''-OMe), 3.68 (1H, m, H- γ), 3.45 (1H, brs, H- β); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 83.3 (C-2), 71.5 (C-3), 197.7 (C-4), 163.9 (C-5), 96.4 (C-6), 166.6 (C-7), 95.2 (C-8), 161.8 (C-9), 99.7 (C-10), 87.1 (C- α), 53.0 (C- β), 63.3 (C- γ), 130.5 (C-1'), 114.8 (C-2'), 146.2 (C-3'), 140.1 (C-4'), 130.5 (C-5'), 114.7 (C-6'), 132.3 (C-1''), 110.5 (C-2''), 148.1 (C-3''), 146.9 (C-4''), 115.5 (C-5''), 119.5 (C-6''), 55.6 (3''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **13** 为 *silychristin B*。

化合物 **14**: 淡黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 505 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 481 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。CD (MeOH) λ_{ext} ($\Delta\epsilon$): 227 (+83.3), 244 (-2.5), 301 (-10.2), 330 (+6.3) nm。 ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.04 (1H, brs, H-6'), 6.90 (1H, s, H-2''), 6.82 (1H, brs, H-6''), 6.80 (1H, brs, H-5''), 6.73 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5''), 5.90 (1H, brs, H-6), 5.88 (1H, brs, H-8), 5.71 (1H, brs, H- α), 5.20 (1H, d, $J = 12.1$ Hz, H-2), 4.65 (1H, d, $J = 12.1$ Hz, H-3), 3.90 (1H, m, H- γ), 3.77 (3H, s, 3''-OMe), 3.71 (1H, brs, H- β), 3.58 (1H, brs, H- β); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 80.2 (C-2), 71.2 (C-3), 196.8 (C-4), 163.2 (C-5), 96.5 (C-6), 167.1 (C-7), 95.4 (C-8), 162.4 (C-9), 100.5 (C-10), 86.3 (C- α), 52.2 (C- β), 63.5 (C- γ), 124.2 (C-1'), 128.2 (C-2'), 141.9 (C-3'), 145.5 (C-4'), 116.2 (C-5'), 119.3

(C-6'), 132.7 (C-1''), 110.6 (C-2''), 147.2 (C-3''), 146.9 (C-4''), 115.1 (C-5''), 118.1 (C-6''), 55.3 (3''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为 *isosilychristin*。

化合物 **15**: 淡黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 505 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 481 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.76 (1H, brs, H-2''), 6.69 (1H, brs, H-5''), 6.65 (1H, brs, H-6''), 6.12 (1H, brs, H-6'), 5.98 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 5.92 (1H, brs, H-8), 4.90 (1H, brs, H-2), 4.48 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-3), 4.29 (1H, brs, H- γ), 3.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2'), 3.80 (3H, s, 3''-OMe), 3.60 (1H, brs, H- α), 2.95 (1H, brs, H- β); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 82.2 (C-2), 71.1 (C-3), 196.4 (C-4), 163.6 (C-5), 96.3 (C-6), 167.7 (C-7), 95.1 (C-8), 162.3 (C-9), 100.2 (C-10), 46.3 (C- α), 43.8 (C- β), 73.2 (C- γ), 140.2 (C-1'), 48.2 (C-2'), 96.9 (C-3'), 201.8 (C-4'), 53.2 (C-5'), 124.3 (C-6'), 133.2 (C-1''), 112.6 (C-2''), 147.5 (C-3''), 144.9 (C-4''), 114.7 (C-5''), 120.1 (C-6''), 55.1 (3''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **15** 为 *silydianin*。

化合物 **16**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 689 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 665 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.32 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 5.52 (1H, brs, H-12), 5.42 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2), 5.11 (1H, s, H-3), 3.95 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-23), 3.79 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3 β), 3.75 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-23), 2.55 (1H, s, H-18), 1.65 (3H, s, H-27), 1.40 (3H, s, H-29), 1.25 (3H, s, H-28), 1.09 (3H, s, H-25), 1.06 (3H, d, $J = 7.8$ Hz, H-30), 0.91 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 42.7 (C-1), 66.7 (C-2), 79.8 (C-3), 42.6 (C-4), 44.0 (C-5), 19.0 (C-6), 33.7 (C-7), 41.2 (C-8), 48.2 (C-9), 38.2 (C-10), 25.1 (C-11), 128.8 (C-12), 139.8 (C-13), 43.4 (C-14), 29.7 (C-15), 27.2 (C-16), 49.1 (C-17), 54.9 (C-18), 73.1 (C-19), 42.4 (C-20), 26.6 (C-21), 38.9 (C-22), 71.5 (C-23), 18.2 (C-24), 17.6 (C-25), 18.1 (C-26), 27.4 (C-27), 117.5 (C-28), 24.6 (C-29), 17.2 (C-30), 96.3 (C-1'), 74.5 (C-2'), 79.8 (C-3'), 71.7 (C-4'), 79.5 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **16** 为 *nigaichigoside F2*。

参考文献

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M].

- 北京: 科学出版社, 1982.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [3] 孙秀漫. 广东紫珠物质基础及其主要活性成分的药代动力学研究 [D]. 广州: 广州中医药大学, 2015.
- [4] 周伯庭, 李新中, 徐平声, 等. 广东紫珠地上部位化学成分研究 (II) [J]. 湖南中医药大学学报, 2005, 25(1): 20-22.
- [5] 陈艳华, 冯 锋, 任冬春, 等. 广东紫珠地上部分的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(2): 120-122.
- [6] 徐云辉, 蒋学阳, 徐 健, 等. 广东紫珠的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2016, 47(3): 299-302.
- [7] 袁铭铭, 钟瑞建, 付辉政, 等. 广东紫珠乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2014, 37(11): 2005-2007.
- [8] 郭 文, 付辉政, 周国平, 等. 广东紫珠正丁醇部位化学成分分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(3): 30-33.
- [9] Zhou G P, Yu Y, Yuan M M, *et al.* Four new triterpenoids from *Callicarpa kwangtungensis* [J]. *Molecules*, 2015, 20(5): 9071-9083.
- [10] Yuan M M, Zhong R J, Chen G, *et al.* Two new triterpenoids from *Callicarpa kwangtungensis* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2015, 17(2): 138-142.
- [11] Ma J P, Tan C H, Zhu D Y. Glycosidic constituents from *Carpesium cernuum* L. [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10(6): 565-569.
- [12] Shinde P B, Kim M A, Son B W, *et al.* Apocarotenoids from an association of two marine sponges [J]. *Nat Prod Sci*, 2007, 13(4): 365-368.
- [13] Fiorentino A, DellaGreca M, D'Abrosca B, *et al.* Unusual sesquiterpene glucosides from *Amaranthus retroflexus* [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62(38): 8952-8958.
- [14] He Y R, Shen Y H, Shan L, *et al.* Diterpenoid lanceolatin A-G from *Cephalotaxus lanceolata* and their anti-inflammatory and antitumor activities [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(6): 4126-4134.
- [15] 栾 兰, 王钢力, 郁建平, 等. 冬虫夏草菌丝体化学成分的研究 [J]. 中草药, 2007, 38(6): 825-826.
- [16] 杨保华, 张卫东, 顾正兵, 等. 长白落叶松树皮化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(4): 270-272.
- [17] 冯卫生, 郑晓珂, 王彦志, 等. 马尾松松针中木脂素类成分的分离与鉴定 [J]. 药学学报, 2003, 38(12): 927-930.
- [18] Lee D Y, Liu Y Z. Molecular Structure and stereochemistry of silybin A, silybin B, isosilybin A, and isosilybin B, isolated from *Silybum marianum* (milk thistle) [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(9): 1171-1174.
- [19] 王 沛, 孙铁民. 从水飞蓟宾快速合成 2, 3-脱氢水飞蓟宾 [J]. 中草药, 2003, 34(8): 691.
- [20] Wang C H, Zhang X F, Wei P L, *et al.* Chemical constituents from *Inula wissmanniana* and their anti-inflammatory activities [J]. *Arch Pharm Res*, 2015, 36(12): 1516-1524.
- [21] 戚 进, 陈纪军, 屠 莹, 等. 非洲植物魔鬼爪的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(2): 105-107.