

小驳骨的化学成分研究

李胜华

怀化学院 生命科学系, 民族药用植物资源研究与利用湖南省重点实验室, 湖南 怀化 418008

摘要: 目的 研究小驳骨 *Gendarussa vulgaris* 地下茎的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、凝胶色谱等方法进行化学成分的分离纯化, 通过理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从小驳骨地下茎的乙醇提取物分离得到了 16 个化合物, 分别鉴定为胡萝卜苷 (1)、6"-*O*-acetylisavitexin (2)、9,10-dihydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (3)、22*E*,24*R*-ergosta-7,22-diene-3 β ,5 α ,6 β ,9 α -tetraol (4)、异鼠李素 (5)、槲皮素 (6)、刺五加苷 E (7)、gusanlung A (8)、gusanlung B (9)、桦木醇 (10)、异牡荆黄素-2"-*O*-鼠李糖苷 (11)、异牡荆黄素 (12)、芫花素 (13)、芹菜素 (14)、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷 (15)、2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-3-oxo-1-propanol (16)。结论 化合物 3、5、11、12、15 均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 2、4、13、16 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 小驳骨; 6"-*O*-acetylisavitexin; 异鼠李素; 异牡荆黄素; 芫花素; 槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)17-3998-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.17.005

Chemical constituents of *Gendarussa vulgaris*

LI Sheng-hua

Key Laboratory of Hunan Province for Study and Utilization of Ethnic Medicinal Plant Resources, Department of Life Sciences, Huaihua University, Huaihua 418008, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Gendarussa vulgaris*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified with silica column chromatography and gel chromatography, etc. Their structures were identified by physico-chemical properties and various spectroscopic methods including NMR spectrum, MS, UV, etc. **Results** A total of 16 compounds were isolated and elucidated as daucosterol (1), 6"-*O*-acetylisavitexin (2), 9,10-dihydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (3), 22*E*,24*R*-ergosta-7,22-diene-3 β ,5 α ,6 β ,9 α -tetraol (4), isorhamnetin (5), quercetin (6), eleutheroside E (7), gusanlung A (8), gusanlung B (9), betulin (10), isovitexin-2"-*O*-rhamnoside (11), isovitexin (12), genkwanin (13), apigenin (14), quercetin 3-*O*- β -D-glucuronide (15), and 2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-3-oxo-1-propanol (16). **Conclusion** Compounds 3, 5, 11, 12 and 15 are isolated from *G. vulgaris* for the first time. Compound 2, 4, 13, and 16 are isolated from the plant of genus for the first time.

Key words: *Gendarussa vulgaris* Nees; 6"-*O*-acetylisavitexin; isorhamnetin; isovitexin; genkwanin; quercetin 3-*O*- β -D-glucuronide

小驳骨 *Gendarussa vulgaris* Nees 为爵床科植物, 被《中国药典》2015 年版一部收为新增药材^[1], 又名接骨草、乌骨黄藤、裹篱樵等。其味辛、苦, 性平, 归肝、肾、肺经, 具有祛瘀镇痛、续筋接骨之功效, 用于跌打损伤、筋伤骨折、风湿骨痛、血瘀经闭及产后腹痛^[2], 侗族地区主要利用小驳骨地下部分用来治疗风湿性关节炎, 目前, 有关小驳骨的主要研究集中在药材质量和药效评价等方面, 相关活性成分的研究报道甚少, 本实验利用 70% 的乙醇和超声波辅助提取小驳骨地下部分活性成分, 采

用现代色谱和波谱技术分离和鉴定活性物质, 最终从小驳骨的乙醇提取物中分离得到 16 种化合物, 分别是胡萝卜苷 (daucosterol, 1)、6"-*O*-acetylisavitexin (2)、9,10-dihydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (3)、22*E*,24*R*-ergosta-7,22-diene-3 β ,5 α ,6 β ,9 α -tetraol (4)、异鼠李素 (isorhamnetin, 5)、槲皮素 (quercetin, 6)、刺五加苷 E (eleutheroside E, 7)、gusanlung A (8)、gusanlung B (9)、桦木醇 (betulin, 10)、异牡荆黄素-2"-*O*-鼠李糖苷 (isovitexin-2"-*O*-rhamnoside, 11)、异牡荆黄素 (isovitexin, 12)、芫花素 (genkwanin,

收稿日期: 2018-04-08

基金项目: 湖南省重点建设学科经费资助项目 (2011-42)

作者简介: 李胜华 (1976—), 男, 副教授, 主要从事药用植物化学成分与药理研究。Email: lishenghua110@126.com

13)、芹菜素 (apigenin, 14)、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷 (quercetin 3-*O*- β -D-glucuronide, 15)、2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxy-5-ethoxyphenyl)-3-oxo-1-propanol (16)。其中, 化合物 3、5、11、12、15 均为首次从小驳骨中分离得到, 2、4、13、16 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

1.1 仪器

超声波循环提取仪 (北京恒祥隆有限公司); XRC-1 型显微熔点仪 (北京泰克仪器公司); Valian Inova 500 MHz 核磁共振波谱仪 (美国瓦里安公司); VG AUTO Spec-3000 质谱仪 (英国 Micromass 公司); Sepacore 制备液相色谱 (瑞士 Buchi 有限公司)。

1.2 试剂

柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (美国 Amersham Pharmacia Biotech 公司); 柱色谱聚酰胺 (中国人民解放军 83305 部队 701 厂); 色谱甲醇 (天津科密欧化工厂); 其他化学试剂均为分析纯。

1.3 材料

药材采集于贵州省黔东南自治州黎平县, 经怀化学院曾汉元教授鉴定为爵床科植物小驳骨 *Gendarussa vulgaris* Nees 的地下部分, 采集后洗净晾干, 粉碎过 60 目筛。

2 提取与分离

取 60 °C 烘干的小驳骨地下部分 15.0 kg, 粉碎至 60 目, 用 60% 的乙醇 (固液比 1:10) 室温浸泡 24 h, 利用超声波循环提取装置提取 45 min, 减压回收得乙醇浸膏 2.3 kg, 依次用水、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取, 最后得到氯仿浸膏 16.4 g, 醋酸乙酯浸膏 138.6 g 和正丁醇浸膏 95.6 g, 取氯仿浸膏经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (100:1、100:2、100:4、100:8) 梯度洗脱, 经 TLC 检识, 合并, 得到 4 个流分 (F1~4), F1 经 300~400 目硅胶柱色谱 (2 cm×20 cm, 20 g) 分离, 石油醚-丙酮 (20:1) 洗脱, 再经半制备 HPLC 纯化 (C_{18} , 甲醇-水 55:45, 1.0 mL/min) 得到化合物 1 (16.5 mg)、2 (6.5 mg); F2 经 300~400 目硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (30:1 和 20:1) 进行洗脱, 进一步用半制备 HPLC 纯化 (C_{18} , 甲醇-水 45:55, 1.0 mL/min) 获得化合物 3 (10.8 mg)、4 (16.8 mg); F3 用硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 10:1 进行洗脱, 经重结晶得化合物 5 (26.8 mg)。取醋酸乙酯

部位萃取物经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (100:4、100:8、100:16、100:32) 梯度洗脱, 经 TLC 检识, 合并, 得到 4 个部分 (F5~8); F5 经凝胶 Sephadex LH-20 用 MeOH 进行洗脱, 进一步用硅胶柱色谱进行分离, 石油醚-丙酮 (10:1、5:1) 洗脱, 进一步用半制备 HPLC 纯化 (C_{18} , 甲醇-水 57:43, 1.0 mL/min) 得到化合物 6 (17.5 mg); F6 直接用半制备 HPLC 分离纯化 (C_{18} , 甲醇-水 63:37, 1.0 mL/min) 得到化合物 7 (18.5 mg)、8 (36.5 mg); F7 经过硅胶柱色谱进行分离, 后经过半制备 HPLC 分离纯化 (C_{18} , 甲醇-水 38:62, 1.0 mL/min) 得到化合物 9 (24.7 mg) 和 10 (18.7 mg); F8 经过凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱), 再经半制备 HPLC 进行分离纯化 (C_{18} , 甲醇-水 35:65, 1.0 mL/min) 得到化合物 11 (20.5 mg)、12 (13.6 mg)。取正丁醇部位经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (10:0、5:1、1:1) 梯度洗脱, 经 TLC 检识, 合并, 得到 2 个流分 (F9~10), F9 经硅胶柱色谱和凝胶 Sephadex LH-20 用甲醇进行洗脱进一步分离, 经过 ODS 柱纯化后, 再用半制备 HPLC 分离纯化 (C_{18} , 甲醇-水 30:70, 1.0 mL/min) 得到化合物 13 (23.5 mg) 和 14 (16.8 mg); F10 经硅胶柱色谱分离, 后经过半制备 HPLC 分离纯化 (C_{18} , 甲醇-水 22:78, 1.0 mL/min) 得到化合物 15 (22.4 mg) 和 16 (18.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末 (甲醇), mp 290~292 °C, EI-MS m/z : 578 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.46 (1H, brs, H-6), 4.52 (1H, m, H-3), 4.33 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1'), 0.91 (3H, s, H-19), 0.67~0.84 (12H, m, H-21, 26, 27, 29), 0.69 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 37.5 (C-1), 28.2 (C-2), 78.2 (C-3), 38.3 (C-4), 144.4 (C-5), 118.2 (C-6), 34.1 (C-7), 30.4 (C-8), 50.8 (C-9), 26.8 (C-10), 21.6 (C-11), 28.7 (C-12), 42.8 (C-13), 55.4 (C-14), 24.6 (C-15), 42.5 (C-16), 54.6 (C-17), 12.7 (C-18), 18.6 (C-19), 35.4 (C-20), 18.4 (C-21), 36.7 (C-22), 37.5 (C-23), 44.5 (C-24), 29.4 (C-25), 19.7 (C-26), 18.7 (C-27), 23.7 (C-28), 12.6 (C-29), 103.5 (C-1'), 72.8 (C-2'), 77.6 (C-3'), 71.5 (C-4'), 77.4 (C-5'), 60.8 (C-6'), 以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 1 为胡萝卜苷。

化合物 2: 黄色粉末, EI-MS m/z : 475 $[M+H]^+$;

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.92 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3', 5'), 6.49 (1H, s, H-8), 4.58 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-1''), 3.32 (1H, m, H-2''), 3.45 (1H, m, H-3''), 4.12 (1H, m, H-4''), 3.18 (1H, m, H-5''), 4.46 (1H, m, H-6''), 2.17 (3H, m, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 164.8 (C-2), 103.8 (C-3), 182.5 (C-4), 162.8 (C-5), 109.6 (C-6), 164.8 (C-7), 95.7 (C-8), 157.8 (C-9), 103.8 (C-9), 122.7 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 117.6 (C-3', 5'), 157.8 (C-4'), 74.6 (C-1''), 71.8 (C-2''), 77.9 (C-3''), 71.2 (C-4''), 81.8 (C-5''), 65.8 (C-6''), 167.5 (CH_3CO), 18.1 (CH_3CO), 以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为 6''-*O*-acetylisavitexin。

化合物 **3**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 225 $[\text{M} + \text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.95 (1H, s, H-4), 5.61 (1H, dd, $J = 14.8, 8.2$ Hz, H-7), 5.73 (1H, dd, $J = 14.8, 5.2$ Hz, H-8), 4.38 (1H, m, H-9), 3.58 (1H, dd, $J = 10.2, 3.8$ Hz, H-10 α), 3.50 (1H, dd, $J = 10.2, 7.1$ Hz, H-10 β), 2.57 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 2.32 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-2 α), 2.11 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-2 β), 1.91 (3H, d, $J = 2.0$ Hz, H-13), 1.12 (3H, s, H-12), 0.87 (3H, s, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 35.7 (C-1), 46.5 (C-2), 198.2 (C-3), 125.7 (C-4), 159.3 (C-5), 56.3 (C-6), 130.8 (C-7), 131.8 (C-8), 76.4 (C-9), 67.8 (C-10), 29.2 (C-11), 28.9 (C-12), 21.5 (C-13), 以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 9,10-dihydroxy-4,7-megastigmadien-3-one。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇), EI-MS m/z : 445 $[\text{M} - \text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.28 (1H, dd, $J = 4.6, 2.4$ Hz, H-7), 5.15 (2H, m, H-22, 23), 4.07 (1H, m, H-3), 3.75 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-6), 2.24 (1H, brd, $J = 9.2$ Hz, H-2), 1.08 (3H, s, H-19), 1.04 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-21), 0.87 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-28), 0.89 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 0.76 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-26), 0.61 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 27.9 (C-1), 30.8 (C-2), 67.5 (C-3), 41.6 (C-4), 76.2 (C-5), 72.9 (C-6), 121.3 (C-7), 144.5 (C-8), 79.5 (C-9), 42.4 (C-10), 28.6 (C-11), 35.8 (C-12), 45.4 (C-13), 52.6 (C-14), 24.8 (C-15), 28.6 (C-16), 57.1 (C-17), 11.9 (C-18), 21.8 (C-19), 40.9 (C-20), 22.5 (C-21), 137.6 (C-22), 132.8 (C-23), 43.8 (C-24), 33.9 (C-25), 19.8 (C-26), 21.2 (C-27), 17.9 (C-28), 以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为

22 E ,24 R -ergosta-7,22-diene-3 β ,5 α ,6 β ,9 α -tetraol。

化合物 **5**: 淡黄色菱形结晶 (二氯甲烷-甲醇), mp 312~213 $^{\circ}\text{C}$, 分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$, ESI-MS m/z : 315 $[\text{M} - \text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.58 (1H, s, 5-OH), 11.08 (1H, brs, 7-OH), 9.64 (1H, brs, 4'-OH), 9.78 (1H, brs, 3-OH), 7.85 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.78 (1H, dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz, H-6'), 7.05 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-5'), 6.59 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.34 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 3.92 (3H, s, 3'- CH_3O); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 156.5 (C-2), 132.7 (C-3), 176.4 (C-4), 158.7 (C-5), 100.1 (C-6), 163.2 (C-7), 96.4 (C-8), 160.7 (C-9), 106.5 (C-10), 122.8 (C-1'), 114.8 (C-2'), 149.2 (C-3'), 151.8 (C-4'), 116.5 (C-5'), 121.3 (C-6'), 56.5 (3'- OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为异鼠李素。

化合物 **6**: 黄色针状结晶 (二氯甲烷-甲醇), mp 313~314 $^{\circ}\text{C}$, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$, ESI-MS m/z : 301 $[\text{M} - \text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 10.98 (1H, brs, 7-OH), 9.47 (1H, brs, 4'-OH), 9.52 (1H, brs, 3'-OH), 9.58 (1H, brs, 3-OH), 7.87 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J = 8.0, 2.4$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.48 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.24 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6); $^1\text{H-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 146.2 (C-2), 135.1 (C-3), 175.1 (C-4), 156.7 (C-5), 97.9 (C-6), 163.4 (C-7), 94.2 (C-8), 159.6 (C-9), 104.2 (C-10), 123.5 (C-1'), 114.3 (C-2'), 146.8 (C-3'), 147.4 (C-4'), 116.4 (C-5'), 121.5 (C-6'), 以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为槲皮素。

化合物 **7**: 白色固体; 分子式 $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_{18}$, ESI-MS m/z : 741.4 $[\text{M} - \text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.58 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.64 (2H, d, $J = 2.5$ Hz, H-7, 7'), 3.12 (2H, m, H-8, 8'), 4.21 (2H, M, H-9b, 9'b), 3.91 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.84 (12H, s, 3, 5, 3', 5'- OCH_3), 4.76 (2H, d, $J = 14.6$ Hz, H-1'', 1'''), 3.57 (2H, dd, $J = 3.7, 1.5$ Hz, H-6''b, 6'''b), 3.51 (2H, dd, $J = 3.7, 1.2$ Hz, H-6''a, 6'''a), 3.39 (2H, m, H-2'', 2'''), 3.32 (2H, m, H-3'', 3'''), 3.48 (2H, m, H-4'', 4'''), 3.25 (2H, m, H-5'', 5'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 136.5 (C-1, 1'), 103.8 (C-2, 6, 2', 6'), 153.8 (C-3, 5, 3', 5'), 134.7 (C-4, 4'), 84.8 (C-7, 7'), 54.2 (C-8, 8'), 70.6 (C-9, 9'), 103.1 (C-1'', 1'''), 73.8 (C-2'', 2'''), 78.2 (C-3'', 3'''), 70.3 (C-4'', 4'''), 78.2 (C-5'', 5'''), 61.6

(C-6'', 6'''), 55.8 (3, 5, 3', 5'-OCH₃), 以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为刺五加苷 E。

化合物 **8**: 无色粉末, mp 260~261 °C, ESI-MS m/z : 370 [M+H]⁺, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.82 (1H, s, J = 8.2 Hz, H-11), 9.20 (1H, s, OH), 7.01 (1H, s, H-1), 6.85 (1H, s, J = 8.2 Hz, H-12), 6.99 (1H, s, H-1), 6.82 (1H, s, H-4), 6.01, 5.99 (2H s, OCH₂O), 4.68 (1H, m, H-6 β), 4.74 (1H, dd, J = 12.8, 2.8 Hz, H-14 α), 3.82 (3H, s, OCH₃), 3.19 (1H, dd, J = 17.8, 3.0 Hz, H-13 α), 2.88 (1H, m, H-6 α), 2.78 (2H, m, H-5), 2.59 (1H, dd, J = 15.0, 12.8 Hz, H-13 β); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 106.8 (C-1), 147.5 (C-2), 149.2 (C-3), 109.1 (C-4), 30.7 (C-5), 37.9 (C-6), 162.5 (C-8), 151.5 (C-9), 145.8 (C-10), 120.6 (C-11), 129.5 (C-12), 38.8 (C-13), 54.8 (C-14), 129.2 (C-4a), 122.8 (C-8a), 129.6 (C-12a), 131.2 (C-14a), 102.4 (OCH₂O), 60.9 (OCH₃), 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 gusanlung A。

化合物 **9**: 淡黄色针晶(丙酮), mp 224.1~225.6 °C; ESI-MS m/z : 354 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.95 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-11), 6.98 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-12), 6.73 (1H, s, H-4), 6.72 (1H, s, H-1), 5.08 (1H, m, H-6 β), 6.15 (2H, s, OCH₂O), 4.75 (1H, dd, J = 12.8, 2.8 Hz, H-14 α), 4.14 (3H, s, 9-OCH₃), 3.93 (3H, s, 10-CH₃O), 3.08 (1H, dd, J = 17.8, 3.0 Hz, H-13 α), 2.75~2.93 (3H, m, H-5, 6 α), 2.68 (1H, dd, J = 15.0, 12.8 Hz, H-13 β); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 105.8 (C-1), 145.5 (C-2), 147.8 (C-3), 109.2 (C-4), 30.5 (C-5), 40.2 (C-6), 162.5 (C-8), 151.2 (C-9), 150.8 (C-10), 114.7 (C-11), 121.8 (C-12), 37.8 (C-13), 56.2 (C-14), 129.1 (C-4a), 124.2 (C-8a), 131.5 (C-14a), 129.6 (C-12a), 55.9 (10-OCH₃), 102.6 (OCH₂O), 62.4 (9-OCH₃), 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为 gusanlung B。

化合物 **10**: 白色粉末(氯仿), mp 213.8~216.2 °C; ESI-MS m/z : 443 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CHCl₃) δ : 4.88 (1H, s, H-29a), 4.68 (1H, s, H-29b), 4.08 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-28a), 3.65 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-28b), 3.46 (1H, dd, J = 10.8, 5.4 Hz, H-3), 2.62 (1H, td, J = 10.4, 5.6 Hz, H-19), 2.39 (1H, m, H-13), 2.21 (1H, m, H-18), 1.95 (4H, m, H-1a, 12a, 16a, 22a), 1.86 (1H, m, H-12b), 1.82 (3H, s, H-29), 1.64 (2H, m, H-2a, 12b), 1.47 (3H, m, H-6a, 15b, 21a), 1.43 (5H,

m, H-6b, 7, 11a, 16b, 22b), 1.08 (3H, s, H-27), 1.22 (3H, m, H-9, 11b, 21b), 1.09 (3H, s, H-26), 1.02 (3H, s, H-23), 1.02 (3H, s, H-24), 1.05 (1H, m, H-2b), 0.95 (3H, s, H-25), 0.76 (1H, m, H-5); ¹³C-NMR (150 MHz, CHCl₃) δ : 38.5 (C-1), 27.6 (C-2), 76.9 (C-3), 38.4 (C-4), 56.5 (C-5), 19.3 (C-6), 33.6 (C-7), 40.8 (C-8), 51.6 (C-9), 36.9 (C-10), 21.5 (C-11), 26.8 (C-12), 36.9 (C-13), 42.1 (C-14), 26.3 (C-15), 29.6 (C-16), 47.6 (C-17), 49.5 (C-18), 47.8 (C-19), 150.8 (C-20), 30.5(C-21), 35.2 (C-22), 27.4 (C-23), 14.8 (C-24)15.8 (C-25), 15.9 (C-26), 15.2 (C-27).61.4 (C-28), 110.7 (C-29), 20.1 (C-30), 以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为桦木醇。

化合物 **11**: 黄色粉末, mp 213~217 °C, ESI-MS m/z : 579 [M+H]⁺, ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.18 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2', 6'), 7.07 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3', 5'), 6.46 (1H, s, H-8), 6.58 (1H, s, H-3), 4.57 (1H, d, J = 10.5 Hz, 6-glu-H-1''), 4.73 (1H, brs, 2''-rhm-H-1), 1.16 (3H, d, J = 6.3 Hz, rhm-CH₃), 13.02 (1H, s, 5-OH), 10.65 (1H, s, 7-OH), 9.72 (1H, brs, 4'-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.8 (C-2), 102.8 (C-3), 180.4 (C-4), 157.5 (C-5), 108.9 (C-6), 164.6 (C-7), 94.8 (C-8), 164.2 (C-9), 104.8 (C-10), 120.8 (C-1'), 123.7 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 163.8 (C-4'), 78.2 (C-1''), 74.2 (C-2''), 72.9 (C-3''), 72.5 (C-4''), 82.9 (C-5''), 60.8 (C-6''), 100.8 (C-1'''), 71.7 (C-2'''), 69.2 (C-3'''), 72.6 (C-4'''), 66.9 (C-5'''), 18.5 (C-6'''), 以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为异牡荆黄素-2''-O-鼠李糖苷。

化合物 **12**: 黄色无定形粉末, 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₀, ESI-MS m/z : 433 [M+H]⁺, ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.75 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', H-6'), 7.05 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.67 (1H, s, H-3), 6.53 (1H, s, H-8), 5.12 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 165.2 (C-2), 103.7 (C-3), 183.4 (C-4), 161.5 (C-5), 111.3 (C-6), 167.5 (C-7), 93.9 (C-8), 157.6 (C-9), 108.4 (C-10), 122.5 (C-1'), 130.8 (C-2', 6'), 163.8 (C-4'), 118.9 (C-3', 5'), 74.8 (C-1''), 73.8 (C-2''), 82.4 (C-3''), 73.4 (C-4''), 83.7 (C-5''), 62.7 (C-6''), 以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为异牡荆黄素。

化合物 **13**: 淡黄色粉末, mp 286~287 °C, EI-MS m/z : 285 [M]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆)

δ : 7.86 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2', 6'), 6.86 (1H, s, H-3), 7.05 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3', 5'), 6.62 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-8), 6.28 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-6), 3.94 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.8 (C-2), 102.7 (C-3), 181.8 (C-4), 160.8 (C-5), 96.9 (C-6), 164.1 (C-7), 93.9 (C-8), 159.2 (C-9), 107.4 (C-10), 120.0 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 162.6 (C-4'), 115.7 (C-3', 5'), 55.7 (OCH₃), 以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为芫花素。

化合物 **14**: 淡黄色粉末, mp 345~350 °C; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.84 (2 H, d, J = 7.0 Hz, H-2', 6'), 6.85 (2H, d, J = 7.4 Hz, H-3', 5'), 6.84 (1H, s, H-8), 6.53 (1H, s, H-3), 6.27 (1H, s, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.8 (C-2), 102.2 (C-3), 182.7 (C-4), 155.7 (C-5), 96.5 (C-6), 165.2 (C-7), 99.6 (C-8), 160.7 (C-9), 104.7 (C-10), 123.5 (C-1'), 129.8 (C-2', 6'), 161.1 (C-4'), 116.0 (C-3', 5'), 以上数据与文献报道基本一致^[15-16], 故鉴定化合物 **14** 为芹菜素。

化合物 **15**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 489 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.53 (1H, dd, J = 8.0, 2.5 Hz, H-6'), 7.85 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-2'), 6.96 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-8), 6.14 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-6), 5.42 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1''), 3.67 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-5''), 3.33~3.48 (3H, m, H-2''~4''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 155.6 (C-2), 135.2 (C-3), 178.6 (C-4), 159.4 (C-5), 99.2 (C-6), 166.2 (C-7), 94.1 (C-8), 158.2 (C-9), 104.6 (C-10), 121.3 (C-1'), 114.6 (C-2'), 145.1 (C-3'), 149.8 (C-4'), 118.4 (C-5'), 123.2 (C-6'), 103.5 (C-1''), 75.8 (C-2''), 76.8 (C-3''), 73.4 (C-4''), 75.2 (C-5''), 170.5 (C-6''), 以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷。

化合物 **16**: 白色无定形粉末, EI-MS m/z : 318 [M]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.61 (1H, dd, J = 8.7, 2.2 Hz, H-4''), 7.56 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6''), 6.89 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 6.79 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-3''), 6.75 (1H, dd, J = 8.4, 1.6 Hz, H-6''), 6.72 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 4.75 (1H, dd, J = 9.0, 5.2 Hz, H-2), 4.24 (1H, dd, J = 10.4, 9.0 Hz, H-1), 3.70 (1H, dd, J = 10.4, 5.0 Hz, H-1), 3.81 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.86

(3H, s, 5''-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 66.8 (C-1), 55.8 (C-2), 201.6 (C-3), 131.5 (C-1'), 111.7 (C-2'), 150.6 (C-3'), 147.6 (C-4'), 117.8 (C-5'), 121.8 (C-6'), 131.8 (C-1''), 152.8 (C-2''), 124.8 (C-4''), 149.5 (C-5''), 113.6 (C-6''), 57.5 (3'-OCH₃), 55.9 (5''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为 2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)-3-oxo-1-propanol。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 2015. 一部.
- [2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编上册 (第1版) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1975.
- [3] 郭盛, 段金殿, 赵金龙, 等. 滇枣仁化学成分研究 [J]. 中药材, 2014, 37(4): 432-435.
- [4] 张创峰. 截叶铁扫帚的化学成分及生物活性研究 [D]. 北京: 北京协和医学院, 2016.
- [5] Greger H, Pacher T, Brem B, *et al.* Insecticidal flavaglines and other compounds from *Fijian Aglaia* species [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57(1): 57-64.
- [6] 李国友, 李伯刚, 刘光晔, 等. 赭曲霉 43 的甾醇成分研究 [J]. 应用与环境生物学报, 2005, 11(1): 67-70.
- [7] 邵彩云, 王青虎, 吴荣君, 等. 蒙药白益母草化学成分研究 [J]. 中药材, 2015, 38(8): 1668-1670.
- [8] 张忠立, 左月明, 徐璐, 等. 三白草黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1490-1493.
- [9] 王一涵, 金英今, 徐博, 等. 刺五加化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2014, 49(19): 1701-1493.
- [10] Zhang J S, Chen Z L. Two new 8-oxotetrahydropprotoberberine alkaloids, gusanlung A and B, from *Acangelisia gusanlung* [J]. *Planta Med*, 1991, 57(5): 457-459.
- [11] 张茂娟, 刘冰, 安彦峰, 等. 白钩藤的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(2): 175-179.
- [12] 陈四保, 高光耀, 王立为, 等. 无距耧斗菜化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(7): 472-474.
- [13] 李雨蔚, 李荣娇, 袁绿益, 等. 西藏秦艽花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(14): 2052-2055.
- [14] 宋丽丽, 李绪文, 颜佩, 等. 芳芫花化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 536-538.
- [15] 李慧, 杨宝, 黄芬, 等. 半边旗化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(1): 95-99.
- [16] Fu M Q, Xiao G S, Wu J J, *et al.* Chemical constituents from *Pericarpium Citri Reticulatae* [J]. *Chin Herb Med*, 2017, 9(1): 86-91.
- [17] Nakanishi T, Inatomi Y, Murata H, *et al.* Triterpenes and flavonol glucuronides from *Oenofera cheiranthifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(2): 334-336.
- [18] 姜海, 杨柳, 等. 那绪东苍耳子中木脂素类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2018, 43(2): 1-8.