

蒙药玉簪花的化学成分研究(II)

王 丽^{1,5}, 魏 慧^{1,3#}, 王 静^{1,3}, 李晓娟^{1,2}, 武毛毛^{1,4}, 薛培凤^{1*}

1. 内蒙古医科大学药学院, 内蒙古 呼和浩特 010110

2. 内蒙古医科大学第一附属医院, 内蒙古 呼和浩特 010059

3. 包头医学院第二附属医院, 内蒙古 包头 014030

4. 包头医学院药学院, 内蒙古 包头 014040

5. 天士力研究院 保健食品开发中心, 天津 300410

摘要: **目的** 研究蒙药玉簪 *Hosta plantaginea* 花的化学成分。**方法** 通过溶剂法与多种现代色谱技术对蒙药玉簪花的化学成分进行提取和系统分离, 应用理化鉴别及现代波谱分析技术鉴定化合物的结构。**结果** 从蒙药玉簪花中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为腺嘌呤核苷(1)、山柰酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖基-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基(2)、山柰酚-3-*O*-α-*L*-吡喃鼠李糖基-(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖基-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基(3)、山柰酚-3-*O*-{β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)-[α-*L*-吡喃鼠李糖基-(1→6)]-β-*D*-吡喃葡萄糖基}-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基(4)、山柰酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基(5)、羟基苯甲酸(6)、对羟基苯丙酸(7)、山柰酚-3-*O*-{β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→3)-[α-*L*-吡喃鼠李糖基-(1→6)]-β-*D*-吡喃葡萄糖基}(8)、山柰酚-3-*O*-{β-*D*-葡萄糖基-(1→2)-[α-*L*-鼠李糖基-(1→6)]-β-*D*-葡萄糖基}(9)、山柰酚-3,7-二-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基(10)、7-甲氧基-山柰酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖基(11)、熊果酸(12)。**结论** 化合物 2~4、9 为首次从该种植物中分离得到, 化合物 1、5~8、10~12 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 蒙药; 玉簪; 黄酮苷类; 山柰酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基; 羟基苯甲酸**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)02-0330-06**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.02.010Investigation of chemical constituents of Mongolia medicine *Hostae Flos* (II)WANG Li^{1,5}, WEI Hui^{1,3}, WANG Jing^{1,3}, LI Xiao-juan^{1,2}, WU Mao-mao^{1,4}, XUE Pei-feng¹

1. School of Pharmacy, Inner Mongolia Medical University, Hohhot 010110, China

2. First Affiliated Hospital of Inner Mongolia Medical University, Hohhot 010059, China

3. Second Affiliated Hospital of Baotou Medical College, Baotou 014030, China

4. School of Pharmacy, Baotou Medical College, Baotou 014040, China

5. Tianjin Research Center of Health Food of Tasly Holding Group Academy, Tianjin 300410, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of Mongolia medicine *Hostae Flos* (Flowers of *Hosta plantaginea*). **Methods** Chemical constituents of Mongolia medicine *Hostae Flos* were isolated and purified by Solvent method and chromatographic method. Their structures were elucidated on the basis of physio-chemical identification and spectral analysis. **Results** Twelve compounds were obtained from *Hostae Flos*. Their structures were identified as adenosine (1), kaempferol 3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)-β-*D*-glucopyranosyl-7-*O*-β-*D*-glucopyranoside (2), kaempferol-3-*O*-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→6)-β-*D*-glucopyranosyl-7-*O*-β-*D*-glucopyranoside (3), kaempferol 3-*O*-{β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)-[α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→6)]-β-*D*-glucopyranosyl}-7-*O*-β-*D*-glucopyranoside (4), kaempferol 3-*O*-β-*D*-glucopyranoside (5), hydroxybenzoic acid (6), hydroxyphenyl propionate (7), kaempferol 3-*O*-{β-*D*-glucopyranosyl-(1→3)-[α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→6)]-β-*D*-glucopyranoside} (8), kaempferol

收稿日期: 2018-06-27**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(81060256); 内蒙古自然科学基金项目(2009BS1203); 内蒙古自治区应用技术与开发资金项目(20100501); 内蒙古自治区草原英才工程项目(内组通字[2014]27号); 内蒙古自治区草原英才滚动支持项目(内组通字[2017]19号)**作者简介:** 王 丽(1987—), 女, 硕士研究生, 从事中蒙药药效物质基础及质量控制研究。Tel: (0471)6653146 E-mail: liwangdz@sina.cn***通信作者** 薛培凤(1969—), 女, 博士, 教授, 硕士生导师, 从事中蒙药药效物质基础及质量控制研究。

Tel: (0471)6638103 E-mail: xpfcd@vip.sina.com

#并列第一作者 魏 慧(1989—), 女, 硕士研究生, 从事中蒙药药效物质基础及质量控制研究。Tel: (0471)6653146 E-mail: 244692762@qq.com

3-*O*-{ β -*D*-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)-[α -*L*-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)]- β -*D*-glucopyranoside}(9), kaempferol-3,7-di-*O*- β -*D*-glucopyranoside (10), 7-methoxyl-kaempferol-3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-glucopyranoside (11), and ursolic acid (12). **Conclusion** Compounds 2—4 and 9 are obtained from *H. plantaginea* for the first time. Compounds 1, 5—8, 10—12 are isolated from the genus *Hosta* for the first time.

Key words: Mongolia medicine; *Hosta plantaginea* (Lam.) Aschers.; flavonol glycosides; kaempferol 3-*O*- β -*D*-glucopyranoside; hydroxybenzoic acid

蒙药玉簪花系特色蒙药材,为百合科玉簪属植物玉簪 *Hosta plantaginea* (Lam.) Aschers. 的花,蒙药名为“哈斯-哈塔胡尔-其其格”,《中华本草》(蒙药卷)^[1]及《中华人民共和国卫生部药品标准》(蒙药分册)^[2]记载其具有清热、解毒、止咳、利咽喉之功效,主治咽喉肿痛、音哑、肺热、毒热。以玉簪花为重要组方药味的蒙成药哈斯哈图古日-15 及高勒图-宝日-6 均为呼吸系统类非处方药,用于治疗急慢性咽炎、咽喉肿痛、口干咽燥,扁桃体炎等病^[3-5]。文献报道,该药材含有黄酮醇苷、甾体皂苷、生物碱、三萜、植物甾醇、脂肪酸等化学成分,其中包括黄酮醇苷 7 个、甾体皂苷类 16 个、生物碱 18 个;该药材提取物及其中所含部分化学成分具有抗菌、抗炎、镇痛、抗肿瘤等多种药理作用^[6-7]。为了进一步阐明蒙药玉簪花的药效物质基础,本研究对其化学成分进行系统分离,得到 12 个化合物,包括 8 个黄酮醇苷类(2~5, 8~11)、2 个有机酸类(6、7)、1 个三萜类(12)和 1 个核苷类(1),分别鉴定为腺嘌呤核苷(adenosine, 1)、山柰酚-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-吡喃葡萄糖基-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [kaempferol 3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-glucopyranosyl-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 2]、山柰酚-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基 (1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖基-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranosyl-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 3]、山柰酚-3-*O*-{ β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-[α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -*D*-吡喃葡萄糖基}-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol 3-*O*-{ β -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -*D*-glucopyranosyl}-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 4)、山柰酚-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol 3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 5)、羟基苯甲酸 (hydroxybenzoic acid, 6)、对羟基苯丙酸 (hydroxyphenyl propionate, 7)、山柰酚-3-*O*-{ β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 3)-[α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -*D*-吡喃葡萄糖苷} (kaempferol 3-*O*-{ β -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-[α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]-

β -*D*-glucopyranoside}, 8)、山柰酚-3-*O*-{ β -*D*-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-[α -*L*-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -*D*-葡萄糖苷} (kaempferol 3-*O*-{ β -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -*D*-glucopyranoside}, 9)、山柰酚-3,7-二-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-3,7-di-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 10)、7-甲氧基-山柰酚-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [7-methoxyl-kaempferol-3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-glucopyranoside, 11]、熊果酸 (ursolic acid, 12)。其中化合物 2~4、9 为首次从玉簪中分离得到,化合物 1、5~8、10~12 为首次从玉簪属植物中分离得到。

1 仪器与材料

JEOL-AL300 核磁共振波谱仪(日本电子株式会社)、Bruker AVANCEIII-400、500、600 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司);美国 ABI 公司 QSTAR 液质联用仪测定 ESI-MS; ZF7 三用紫外分析仪(河南巩义市英峪予华仪器厂);DZKW-D-2 电热恒温不锈钢水浴锅(北京市永光明医疗仪器厂);RE-52c 型旋转蒸发器、SHZ-CB 循环水真空泵(河南巩义市英峪予华仪器厂)。

柱色谱硅胶(100~200、200~300 目)、薄层色谱硅胶 GF₂₅₄(青岛海洋化工厂);Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司);RP-18 (北京绿白草科技发展有限公司);大孔吸附树脂 HP-20 (三菱公司);RP-18 薄层色谱板(Merck 公司)。实验用试剂均为分析纯(天津市津东天正精细化学试剂厂),5%香草醛-浓硫酸显色剂。

蒙药玉簪花药材于 2009 年 12 月购于内蒙古药材公司,经内蒙古医学院药学院庞秀生教授鉴定为百合科植物玉簪 *Hosta plantaginea* (Lam.) Aschers. 的花。

2 提取与分离

干燥玉簪花药材 9.0 kg,以 70%乙醇、药液比 1:15 热回流提取 2 次,每次 2 h,提取液减压浓缩至无醇味,依次用石油醚、正丁醇等体积萃取 3 次,分别回收溶剂得石油醚萃取物(60 g)、正丁醇萃取物(900 g)。

正丁醇萃取物(900 g)用水溶解,滤过,滤液经大孔吸附树脂 HP-20 柱色谱分离,依次用水及30%、50%、70%、100%乙醇洗脱,分别回收溶剂至干。

30%乙醇洗脱部分(69 g)经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇-水梯度洗脱(40:10:1,10:10:1,0:100:1),共收集83个流分Fr.1~83。Fr.8~12有白色针晶析出,纯化得化合物**1**(15 mg)。Fr.33~41经ODS柱色谱分离,含水甲醇梯度洗脱(20%→80%),共收集160个亚流分fr.1~160。其中fr.40~43和fr.81~91分别析出淡黄色粉末,纯化得化合物**2**(50 mg)和化合物**3**(20 mg)。Fr.42~54经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇-水梯度洗脱(40:10:1→10:10:1→0:100:0),共收集200个亚流分fr.1~200,其中fr.111~125经ODS柱色谱,含水甲醇梯度洗脱(5%→80%),得化合物**4**(200 mg)。

50%乙醇洗脱部分(108 g)经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇-水梯度洗脱(40:10:1→10:10:1→60:40:10→0:100:1),流分检识合并为23份Fr.1~23。Fr.1经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇-水梯度洗脱(50:10:1→10:10:1→0:100:1),共收集160个亚流分fr.1~160,其中fr.124~147有淡黄色粉末析出,纯化得化合物**5**(18 mg)。Fr.2经硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱(6:1→1:1),共收集107个亚流分fr.1~107,其中fr.10~32及fr.35~52分别有白色雪花状晶体析出,分别纯化得化合物**6**(4 mg)和化合物**7**(5 mg)。Fr.9经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇-水梯度洗脱(50:10:1→10:10:1→0:100:1),共收集70个亚流分fr.1~70,其中fr.16~29和fr.31~42有淡黄色粉末析出,分别纯化得化合物**8**(9 mg)和化合物**9**(11 mg)。Fr.12经Sephadex LH-20柱色谱分离,50%含水甲醇洗脱,其中fr.10~12有淡黄色粉末析出,纯化得化合物**10**(17 mg)。

70%乙醇洗脱部分(136 g)经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇-水梯度洗脱(40:10:1→20:10:1→0:100:1),流分检识合并为10份Fr.1~10。其中Fr.1经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇-水梯度洗脱(40:10:1→10:10:1→60:40:10→0:100:1),共收集亚流分65份fr.1~65,其中fr.41~44经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇-水梯度洗脱(40:10:1→10:10:1→0:100:1),得化合物**11**(5 mg)。

乙醇洗脱部分(58 g)经硅胶柱色谱分离,氯

仿-甲醇梯度洗脱(50:1→1:1),共收集48个流分Fr.1~48。其中Fr.6经硅胶柱色谱分离和Sephadex LH-20柱色谱纯化,得化合物**12**(8 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:白色针晶(甲醇),HR-ESI-MS m/z : 268.104 3 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, pyridine- d_5) δ : 8.35 (1H, s, H-2), 8.13 (1H, s, H-8), 7.37 (2H, s, 4-NH₂), 5.87 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-1'), 4.62 (1H, m, H-2'), 4.13 (1H, m, H-3'), 3.96 (1H, m, H-4'), 3.68 (1H, m, H-5'a), 3.66 (1H, m, H-5'b), 5.46 (1H, s, 2'-OH), 5.45 (1H, s, 3'-OH), 5.20 (1H, d, s, 5'-OH); ^{13}C -NMR (125 MHz, pyridine- d_5) δ : 152.8 (C-2), 149.5 (C-4), 119.9 (C-5), 156.6 (C-6), 140.4 (C-8), 88.4 (C-1), 73.9 (C-2), 71.1 (C-3), 86.4 (C-4), 62.2 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[8],故鉴定化合物**1**为腺嘌呤核苷。

化合物**2**:淡黄色无定形粉末(甲醇),HR-ESI-MS m/z : 773.214 9 $[M+H]^+$, 795.197 0 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.43 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.80 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 8.08 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 5.72 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1''), 4.62 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'''), 5.09 (1H, d, J = 8.0 Hz, 7-O-Glc-H-1); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.6 (C-2), 133.6 (C-3), 178.1 (C-4), 161.3 (C-5), 99.7 (C-6), 163.2 (C-7), 94.9 (C-8), 156.4 (C-9), 106.0 (C-10), 121.2 (C-1'), 131.5 (C-2', 6'), 115.8 (C-3', 5'), 160.6 (C-4'), 98.3 (C-1''), 83.0 (C-2''), 77.6 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.1 (C-5''), 61.1 (C-6''), 104.6 (C-1'''), 74.9 (C-2'''), 78 (C-3'''), 70.1 (C-4'''), 77.5 (C-5'''), 61.2 (C-6'''), 100.1 (7-O-Glc-C-1), 73.5 (7-O-Glc-C-2), 76.9 (7-O-Glc-C-3), 70.0 (7-O-Glc-C-4), 77.0 (7-O-Glc-C-5), 61.0 (7-O-Glc-C-6); 以上数据与文献报道基本一致^[9],故鉴定化合物**2**为山柰酚-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1→2)- β -D-吡喃葡萄糖基-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物**3**:淡黄色无定形粉末(甲醇),HR-ESI-MS m/z : 773.214 3 $[M+H]^+$, 795.197 4 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.58 (1H, s, 5-OH), 10.19 (1H, s, 4'-OH), 6.46 (1H, brs, H-6), 6.76 (1H, brs, H-8), 8.02 (2H, d, J = 7.6 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, J = 7.6 Hz, H-3', 5'), 5.36 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 4.44 (1H, brs, H-1'''), 0.99 (1H, d, J = 4.8 Hz,

H-6'''), 5.10 (1H, brs, H-1'''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.0 (C-2), 133.4 (C-3), 177.6 (C-4), 160.9 (C-5), 99.3 (C-6), 162.8 (C-7), 94.6 (C-8), 157.3 (C-9), 105.6 (C-10), 120.7 (C-1'), 131.0 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 160.1 (C-4'), 101.2 (C-1''), 74.3 (C-2''), 76.3 (C-3''), 70.2 (C-4''), 75.8 (C-5''), 66.8 (C-6''), 100.7 (C-1'''), 70.5 (C-2'''), 70.3 (C-3'''), 61.8 (C-4'''); 68.2 (C-5'''), 17.7 (C-6'''), 99.8 (C-1'''), 73.0 (C-2'''), 76.3 (C-3'''), 69.5 (C-4'''), 77.1 (C-5'''), 60.6 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖基-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 919.274 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 941.256 4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.74 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 8.03 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 5.58 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 4.59 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'''), 4.31 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'''), 0.94 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'''), 5.08 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, 7-*O*-Glc-H-1); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.6 (C-2), 132.9 (C-3), 177.5 (C-4), 160.8 (C-5), 99.1 (C-6), 162.6 (C-7), 94.5 (C-8), 155.8 (C-9), 105.4 (C-10), 120.6 (C-1'), 131.0 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 159.9 (C-4'), 98.0 (C-1''), 82.2 (C-2''), 76.3 (C-3''), 69.4 (C-4''), 75.6 (C-5''), 65.9 (C-6''), 104.0 (C-1'''), 74.2 (C-2'''), 76.9 (C-3'''), 69.5 (C-4'''); 76.3 (C-5'''), 60.7 (C-6'''), 100.2 (C-1'''), 70.2 (C-2'''), 70.4 (C-3'''), 71.7 (C-4'''), 68.0 (C-5'''), 17.5 (C-6'''), 99.7 (7-*O*-Glc-C-1), 73.0 (7-*O*-Glc-C-2), 76.4 (7-*O*-Glc-C-3), 69.4 (7-*O*-Glc-C-4), 77.0 (7-*O*-Glc-C-5), 60.5 (7-*O*-Glc-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为山柰酚-3-*O*- $\{\beta$ -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $[\alpha$ -L-鼠李糖基 (1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-吡喃葡萄糖基}-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 淡黄色无定形粉末, HR-ESI-MS m/z : 471.083 5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 4'-OH), 10.21 (1H, s, 7-OH), 6.22 (1H, brs, H-6), 6.44 (1H, brs, H-8), 8.05 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 5.47 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.2 (C-2), 133.2 (C-3), 177.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.2 (C-7), 93.6

(C-8), 156.4 (C-9), 104.0 (C-10), 120.9 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 159.9 (C-4'), 100.9 (C-1''), 74.2 (C-2''), 77.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 76.4 (C-5''), 60.8 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为山柰酚-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **6**: 白色雪花状晶体 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 138.031 1。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.93 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-2, 6), 6.93 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-3, 5); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 122.6 (C-1), 132.7 (C-2, 6), 115.9 (C-3, 5), 162.5 (C-4), 167.4 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **7**: 白色雪花状晶体 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 166.062 4。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.92 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2, 6), 6.92 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-3, 5), 2.56 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 2.82 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 132.7 (C-1), 130.1 (C-2, 6), 115.9 (C-3, 5), 156.7 (C-4), 30.7 (C-1'), 36.3 (C-2'), 174.0 (C-3')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为对羟基苯丙酸。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 779.201 9 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.58, (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 4'-OH), 10.14 (1H, s, 7-OH), 7.97 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 5.44 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 4.37 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'''), 4.40 (1H, brs, H-1'''), 3.69 (2H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6'''), 0.98 (3H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6'''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.5 (C-2), 133.2 (C-3), 177.3 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.1 (C-7), 93.7 (C-8), 156.7 (C-9), 104.0 (C-10), 120.8 (C-1'), 130.8 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 159.9 (C-4'), 100.4 (C-1''), 73.0 (C-2''), 86.8 (C-3''), 68.34 (C-4''), 75.2 (C-5''), 66.5 (C-6''), 104.0 (C-1'''), 73.8 (C-2'''), 76.9 (C-3'''), 70.1 (C-4'''), 76.1 (C-5'''), 61.1 (C-6'''), 100.7 (C-1'''), 70.3 (C-2'''), 70.6 (C-3'''), 71.8 (C-4'''), 68.27 (C-5'''), 17.7 (C-6''')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为山柰酚-3-*O*- $\{\beta$ -D-吡喃葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 3)- $[\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-吡喃葡萄糖基}-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 779.202 1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.17 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.38 (1H,

d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 7.98 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 5.52 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 4.57 (1H, d, $J = 8.0$ Hz; H-1'''), 4.30 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-1'''), 0.92 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.3 (C-2'), 132.7 (C-3), 177.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.6 (C-6), 164.0 (C-7), 93.7 (C-8), 156.4 (C-9), 104.0 (C-10), 120.9 (C-1'), 131.0 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 159.8 (C-4'), 98.2 (C-1''), 82.2 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.5 (C-4''), 75.6 (C-5''), 66.0 (C-6''), 103.9 (C-1'''), 74.3 (C-2'''), 77.0 (C-3'''), 69.7 (C-4'''), 76.4 (C-5'''), 60.8 (C-6'''), 100.3 (C-1'''), 70.3 (C-2'''), 70.5 (C-3'''), 71.8 (C-4'''), 68.1 (C-5'''), 17.6 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为山柰酚-3- O - $\{\beta$ -D-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $[\alpha$ -L-鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-葡萄糖基 $\}$ 。

化合物 **10**: 黄色无定形粉末 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 633.137 5 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 10.21 (1H, s, 4'-OH), 8.06 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, brs, H-8), 6.45 (1H, brs, H-6), 5.49 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, 3-Glc-H-1''), 5.09 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, 7-Glc-H-1'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.8 (C-2), 133.4 (C-3), 177.6 (C-4), 160.8 (C-5), 99.7 (C-6), 162.8 (C-7), 94.4 (C-8), 156.0 (C-9), 105.6 (C-10), 120.7 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 160.1 (C-4'), 100.7 (3-Glc-C-1''), 74.2 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.5 (C-5''), 60.8 (C-6''), 99.7 (7-Glc-C-1'''), 73.1 (C-2'''), 76.4 (C-3'''), 69.5 (C-4'''), 77.1 (C-5'''), 60.6 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为山柰酚-3,7-二- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 浅黄色无定形粉末 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 647.152 6 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.66 (1H, s, 5-OH), 10.21 (1H, s, 4'-OH), 8.10 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.75 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.72 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 4.63 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'''), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.2 (C-2), 133.1 (C-3), 177.6 (C-4), 160.9 (C-5), 97.9 (C-6), 165.0 (C-7), 92.2 (C-8), 155.9 (C-9), 104.9 (C-10), 120.8 (C-1'), 131.0 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'),

160.0 (C-4'), 56.0 (7-OCH₃), 97.8 (C-1''), 82.4 (C-2''), 77.0 (C-3''), 69.5 (C-4''), 76.5 (C-5''), 60.5 (C-6''), 104.1 (C-1'''), 74.3 (C-2'''), 77.5 (C-3'''), 69.6 (C-4'''), 76.6 (C-5'''), 60.8 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为 7-甲氧基-山柰酚-3- O - β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 457.4 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.49 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-12), 3.45 (1H, dd, $J = 6.4, 9.6$ Hz, H-3), 2.64 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-18), 1.24 (3H, s, H-27), 1.23 (3H, s, H-26), 1.06 (3H, s, H-23), 1.04 (3H, s, H-25), 1.02 (3H, s, H-24), 1.00 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-29), 0.95 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 39.1 (C-1), 28.2 (C-2), 78.2 (C-3), 39.4 (C-4), 55.9 (C-5), 18.8 (C-6), 33.6 (C-7), 40.0 (C-8), 48.1 (C-9), 37.3 (C-10), 23.7 (C-11), 125.7 (C-12), 139.3 (C-13), 42.5 (C-14), 28.7 (C-15), 24.9 (C-16), 48.1 (C-17), 53.6 (C-18), 39.5 (C-19), 39.4 (C-20), 31.1 (C-21), 37.5 (C-22), 28.8 (C-23), 15.7 (C-24), 16.6 (C-25), 17.5 (C-26), 23.9 (C-27), 179.9 (C-28), 17.5 (C-29), 21.4 (C-30)。 以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为熊果酸。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (蒙药卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2004.
- [2] 中华人民共和国卫生部药品标准 (蒙药分册) [S]. 1998.
- [3] 内蒙古蒙成药标准 [S]. 1984.
- [4] 包金莲. 在急慢性咽喉炎的治疗中应用蒙药玉簪清咽十五味丸的效果观察及护理体会 [J]. 世界最新医学信息文摘, 2016, 16(98): 172-175.
- [5] 苏德那木, 娜仁图雅. 蒙药高勒图-宝日-6 治疗慢性咽炎 [J]. 中国民族医药杂志, 2009, 15(4): 70.
- [6] 冯婧, 胡林峰, 唐雨. 玉簪花的化学成分与药理作用研究进展 [J]. 中药与临床, 2017, 8(1): 59-61.
- [7] 何军伟, 杨丽, 钟国跃. 民族药玉簪的化学成分、药理活性、临床应用及质量控制研究进展 [J]. 中草药, 2016, 47(23): 4295-4300.
- [8] 郭丽娜, 白皎, 裴月湖. 地黄化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2013, 30(7): 506-508.
- [9] 李宁, 李锐, 冯志国, 等. 过山蕨中黄酮类成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(14): 1049-1052.
- [10] Jaromir B. Kaempferol glycosides from *Hosta Ventricosa* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(1): 3463-3467.
- [11] Lu Y R, Foo L Y. The polyphenol constituents of grape

- pomace [J]. *Food Chem*, 1999, 65(1): 1-8.
- [12] 孙 芸, 徐宝才, 徐德平, 等. 葡萄籽中几种酚类成分的分离及结构表征 [J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2006, 27(6): 73-77.
- [13] 刘岱琳, 庞发根, 张家欣, 等. 密花石豆兰的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(2): 103-107.
- [14] Hisashi M, Makoto H, Seikou N, *et al*. Medicinal flowers. XXXIII. anti-hyperlipidemic and anti-hyperglycemic effects of chakasaponins I-III and structure of chakasaponin IV from flower buds of Chinese tea plant (*Camellia sinensis*) [J]. *Chem Pharm Bull*, 2012, 60(5): 674-680.
- [15] 王 喆, 贾忠建, 朱子清, 等. 油茶饼的黄酮成分研究 [J]. 云南植物研究, 1986, 8(2): 157-160.
- [16] 王爱芹, 王秀坤, 李军林, 等. 南葶苈子化学成分分离与结构鉴定 [J]. 药学学报, 2004, 39(1): 46-51.
- [17] Hilal O, Zuhail G, Ayse K, *et al*. Trinorguaian and germacradiene type sesquiterpenes along with flavonoids from the herbs of *Pimpinella cappadocica* Boiss. & Bal [J]. *Phytochem Lett*, 2015, 11: 74-79.
- [18] 瞿 城, 乐世俊, 林 航, 等. 红花化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(13): 1872-1877.