

藏药熏倒牛化学成分研究

张育浩¹, 张雄¹, 张本印^{1,2*}, 张得钧^{1,2*}

1. 青海大学生态环境工程学院, 青海 西宁 810016

2. 青海大学 省部共建三江源生态与高原农牧业国家重点实验室, 青海 西宁 810016

摘要:目的 研究藏药熏倒牛 *Biebersteinia heterostemon* 地上部分化学成分。方法 采用硅胶、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20、半制备高效液相色谱等方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从熏倒牛醋酸乙酯部位中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为伞形花内酯 (1)、5,7,3'-三羟基-8,4',5'-三甲氧基黄酮 (2)、木犀草素 (3)、槲皮素 (4)、原儿茶酸甲酯 (5)、芹菜素 (6)、格链孢酚 (7)、木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷 (8)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷 (9)、(+)-去氢催吐萝芙木醇 (10)、 β -谷甾醇 (11)、4'-methoxytricetin (12)、3',4',5,8-四羟基黄酮-7-O- β -吡喃葡萄糖苷 (13)。结论 化合物 3、5~7、10、11~13 为首次从该植物中分离得到, 其中 5、7、10、12、13 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 藏药; 熏倒牛; 原儿茶酸甲酯; 格链孢酚; (+)-去氢催吐萝芙木醇; 4'-methoxytricetin

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)07-1551-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.07.009

Chemical constituents from Tibetan herbal medicines *Biebersteinia heterostemon*

ZHANG Yu-hao¹, ZHANG Xiong¹, ZHANG Ben-yin^{1,2}, ZHANG De-jun^{1,2}

1. College of Eco-Environmental Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China

2. State Key Laboratory of Plateau Ecology and Agriculture, Qinghai University, Xining 810016, China

Abstract: Objective To study the chemical components from aerial part of Tibetan herbal medicines *Biebersteinia heterostemon*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 chromatography and preparative liquid chromatography. Their structures were identified by physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Thirteen compounds were isolated from *B. heterostemon* and their structures were identified as umbelliferone (1), 5,7,3'-trihydroxy-8,4',5'-trimethoxyflavone (2), luteolin (3), quercetin (4), protocatechuic acid methyl ester (5), apigenin (6), alternariol (7), luteolin-7-O- β -D-glucoside (8), quercetin-3-O- β -D-glucoside (9), (+)-dehydrovomifoliol (10), β -sitosterol (11), 4'-methoxytricetin (12), and 3',4',5,8-tetrahydroxyflavanone-7-O- β -glucopyranoside (13). **Conclusion** Compounds 3, 5—7, 10, 11—13 are isolated from *B. heterostemon* for the first time. Compounds 5, 7, 10, 12, 13 are isolated from the genus *Biebersteinia* for the first time.

Key words: Tibetan herbal medicine; *Biebersteinia heterostemon* Maxim.; protocatechuic acid methyl ester; alternariol; (+)-dehydrovomifoliol; 4'-methoxytricetin

藏药熏倒牛 *Biebersteinia heterostemon* Maxim. 为牻牛儿苗科 (Geraniaceae) 熏倒牛属 *Biebersteinia* Steph. 植物, 民间又称臭花椒、狼尾巴, 藏药名“明见赛保”, 为藏医专用和特色药材之一。熏倒牛为我国特有种, 气味浓烈腥臭, 主要分布于青藏高原及甘南、四川若尔盖、宁夏六盘山西坡和新疆等地区, 生长于海拔 1 000~3 000 m 的山坡、河滩、公路两

旁等^[1-2]。据调查发现, 海拔 3 400~3 800 m 玉树等地也有熏倒牛植株。《晶珠本草》作为藏族经典药物著作, 对熏倒牛记载, 其味辛、苦、性寒, 具有消肿止痛、清热解毒、凉血、祛风的功效, 用于治疗各种炎症、结核、丹毒、疟疾、咽喉肿痛、胃痛、全身水肿、卒中等症^[3]。目前对藏药熏倒牛植物化学成分研究较少, 主要分离获得黄酮类、甾体类、

收稿日期: 2018-11-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81760633); 青海省自然科学基金项目 (2017-ZJ-943Q)

作者简介: 张育浩, 硕士, 研究方向为高原植物活性成分及作用机制。Tel: (0971)5310086 E-mail: zhangyuhao94@163.com

*通信作者 张本印, 副教授。Tel: (0971)5310086 E-mail: byzhang@nwipb.cas.cn

张得钧, 教授。Tel: (0971)5136728 E-mail: djzhang@nwipb.cas.cn

生物碱类及 2 种倍半萜苷类化合物^[3-6]。为进一步寻找藏药熏倒牛活性物质,本课题组对熏倒牛的乙醇提取物进行化学成分研究,从其醋酸乙酯萃取部位分离得到 13 个化合物,分别鉴定为伞形花内酯(umbelliferone, **1**)、5,7,3'-三羟基-8,4',5'-三甲氧基黄酮(5,7,3'-trihydroxy-8,4',5'-trimethoxyflavone, **2**)、木犀草素(luteolin, **3**)、槲皮素(quercetin, **4**)、原儿茶酸甲酯(proto catechuic acid methyl ester, **5**)、芹菜素(apigenin, **6**)、格链孢酚(alternariol, **7**)、木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(luteolin-7-*O*- β -D-glucoside, **8**)、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷(quercetin-3-*O*- β -D-glucoside, **9**)、(+)-去氢催吐萝芙木醇[(+)-dehydrovomifoliol, **10**]、 β -谷甾醇(β -sitosterol, **11**)、4'-methoxytricetin(**12**)、3',4',5,8-四羟基黄酮-7-*O*- β -吡喃葡萄糖苷(3',4',5,8-tetrahydroxyflavanone-7-*O*- β -glucopyranoside, **13**)。其中,化合物 **3**、**5**~**7**、**10**、**11**~**13** 为首次从该种植物中分离得到, **5**、**7**、**10**、**12**、**13** 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Drx-500 MH 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); Waters ACQUITY Xevo TQD 串联四极杆液质联用仪(美国 Waters 公司); LC-20A 高效液相色谱仪(日本岛津公司); ME203E/02 电子天平(梅特勒-托利多仪器公司); 汉邦半制备高效液相色谱仪(江苏汉邦公司); ZF-8 型暗箱四用紫外线分析仪(上海金鹏分析仪器公司); 薄层色谱和柱色谱用硅胶(100~200、200~300 目)均为青岛海洋化工厂产品; 凝胶 Sephadex LH-20、RP-C₁₈(40~60 μ m) 为 General Electric 公司产品。

熏倒牛药材于 2016 年 7 月采自青海省平安县(海拔 1 850 m),由青海大学生态环境工程学院张本印副教授鉴定为熏倒牛 *Biebersteinia heterostemon* Maxim., 标本(ZBY20160716)存放于本研究室。

2 提取与分离

熏倒牛阴干地上部分 10 kg,粉碎,以 10 倍量 95%乙醇加热回流提取 3 次,每次 2 h。合并滤液,减压回收溶剂,得浓缩浸膏 1 000 g 左右。混悬于水中,分别用石油醚、醋酸乙酯、水饱和正丁醇进行萃取,将各萃取液减压浓缩,分别得到石油醚部位 143 g、醋酸乙酯部位 136 g、正丁醇部位 187 g。

将醋酸乙酯部位(100 g)进行硅胶柱色谱分离,二氯甲烷-甲醇(1:0 $\rightarrow$ 0:1)梯度洗脱,TLC 检测合并为 14 个组分 Fr. 1~14。Fr. 4~6 分别经硅胶柱

色谱反复分离,以正己烷-醋酸乙酯、石油醚-醋酸乙酯、石油醚-丙酮梯度洗脱,然后通过葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20、per-HPLC 制备和重结晶等分离纯化手段得到化合物 **1**(387 mg)、**2**(103 mg)、**3**(25 mg)、**4**(5 mg)、**5**(68 mg)、**10**(9 mg)、**11**(18 mg)。Fr. 8~10 经反复正相柱色谱,以石油醚-丙酮、醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱,并通过反相 C₁₈、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 和 per-HPLC 制备等手段分离纯化得到化合物 **6**(46 mg)、**7**(30 mg)、**8**(125 mg)、**9**(24 mg)、**12**(72 mg)、**13**(5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针状结晶(甲醇), HR-ESI-MS m/z : 163.040 3 $[M+H]^+$, 分子式为 C₉H₆O₃。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.21 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 7.94 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-4), 7.53 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.79 (1H, dd, J = 8.5, 2.3 Hz, H-6), 6.72 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 10.57 (1H, s, 7-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 161.8 (C-2), 113.6 (C-3), 145.0 (C-4), 130.2 (C-5), 111.7 (C-6), 160.9 (C-7), 102.6 (C-8), 156.0 (C-9), 111.9 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为伞形花内酯。

化合物 **2**: 黄色针状结晶(甲醇), HR-ESI-MS m/z : 361.094 7 $[M+H]^+$, 分子式为 C₁₈H₁₆O₈。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.55 (1H, s, 5-OH), 9.93 (2H, s, 7, 3'-OH), 3.89 (6H, s, 8, 4'-OCH₃), 3.45 (3H, m, 5'-OCH₃), 6.31 (1H, s, H-6), 6.95 (1H, s, H-3), 7.18 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 7.24 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.4 (C-2), 104.9 (C-3), 182.4 (C-4), 102.4 (C-5), 156.6 (C-6), 99.5 (C-7), 157.7 (C-8), 128.2 (C-9), 150.0 (C-10), 126.3 (C-1'), 108.1 (C-2'), 151.4 (C-3'), 140.2 (C-4'), 154.0 (C-5'), 104.1 (C-6'), 61.5 (8-OCH₃), 60.5 (4'-OCH₃), 56.5 (5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为 5,7,3'-三羟基-8,4',5'-三甲氧基黄酮。

化合物 **3**: 黄色结晶(甲醇), HR-ESI-MS m/z : 287.056 7 $[M+H]^+$, 分子式为 C₁₅H₁₀O₆。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.39 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6'), 7.37 (1H, s, H-2'), 6.90 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.53 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.1 (C-2), 103.9 (C-3), 183.9 (C-4), 163.2 (C-5), 100.2 (C-6), 166.4 (C-7), 95.0 (C-8),

159.5 (C-9), 105.3 (C-10), 123.7 (C-1'), 114.2 (C-2'), 147.1 (C-3'), 151.0 (C-4'), 116.8 (C-5'), 120.3 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为木犀草素。

化合物 **4**: 黄色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 303.051 1 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_7$ 。 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.73 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.64 (1H, dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 148.8 (C-2), 137.4 (C-3), 177.4 (C-4), 162.6 (C-5), 99.3 (C-6), 165.6 (C-7), 94.4 (C-8), 158.3 (C-9), 104.6 (C-10), 124.2 (C-1'), 116.0 (C-2'), 146.3 (C-3'), 148.0 (C-4'), 116.3 (C-5'), 121.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为槲皮素。

化合物 **5**: 黄色针状结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 169.050 0 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_8H_8O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.51 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 7.18 (1H, s, H-2), 6.89 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 122.2 (C-1), 116.7 (C-2), 145.5 (C-3), 150.9 (C-4), 115.9 (C-5), 120.9 (C-6), 166.6 (C-7), 52.0 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为原儿茶酸甲酯。

化合物 **6**: 黄色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 271.061 1 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 8.10 (2H, s, 7, 4'-OH), 7.93 (2H, m, H-2', 6'), 6.94 (2H, m, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.6 (C-2), 103.2 (C-3), 182.2 (C-4), 157.8 (C-5), 99.3 (C-6), 164.2 (C-7), 94.4 (C-8), 161.9 (C-9), 104.1 (C-10), 121.7 (C-1'), 128.9 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 161.7 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为芹菜素。

化合物 **7**: 黄色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 259.060 9 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{14}H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.56 (3H, s, 7'-CH₃), 6.38 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-4), 6.65 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 6.73 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5'), 7.25 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 138.6 (C-1), 97.8 (C-2), 164.5 (C-3), 101.3 (C-4), 166.0 (C-5), 104.8 (C-6), 165.2 (C-7), 109.3 (C-1'),

153.0 (C-2'), 102.0 (C-3'), 158.9 (C-4'), 118.0 (C-5'), 138.8 (C-6'), 25.7 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为格链孢酚。

化合物 **8**: 黄色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 449.108 3 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{11}$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.45 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.92 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 7.45 (2H, m, H-6', 3), 5.09 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 12.99 (1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.9 (C-2), 103.6 (C-3), 182.3 (C-4), 161.6 (C-5), 100.3 (C-6), 163.4 (C-7), 95.17 (C-8), 157.4 (C-9), 105.8 (C-10), 121.8 (C-1'), 114.0 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.4 (C-4'), 116.4 (C-5'), 119.6 (C-6'), 100.0 (C-1''), 73.6 (C-2''), 77.6 (C-3''), 70.0 (C-4''), 76.8 (C-5''), 61.1 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 黄色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 465.103 1 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 8.45 (1H, s, 4'-OH), 7.71 (1H, s, H-6'), 7.58 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2'), 6.87 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.38 (1H, s, H-6), 6.20 (1H, s, H-8), 5.24 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 157.6 (C-2), 134.2 (C-3), 178.0 (C-4), 161.6 (C-5), 98.5 (C-6), 164.6 (C-7), 93.3 (C-8), 157.0 (C-9), 104.3 (C-10), 121.6 (C-1'), 114.6 (C-2'), 144.5 (C-3'), 148.5 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.8 (C-6'), 102.9 (C-1''), 74.3 (C-2''), 76.7 (C-3''), 69.8 (C-4''), 77.0 (C-5''), 61.1 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **10**: 褐黄色油状物, HR-ESI-MS m/z : 223.133 9 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{13}H_{18}O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 6.99 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.45 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 5.93 (1H, m, H-4), 2.60 (1H, d, $J = 17.1$ Hz, H-2), 2.30 (3H, s, H-10), 2.27 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2), 1.89 (3H, d, $J = 1.4$ Hz, H-13), 1.04 (6H, d, $J = 22.9$ Hz, H-12); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 41.2 (C-1), 49.1 (C-2), 199.2 (C-3), 126.6 (C-4), 162.9 (C-5), 78.8 (C-6), 146.9 (C-7), 130.3 (C-8), 198.9 (C-9), 26.2 (C-10), 22.1 (C-11), 23.4 (C-12), 17.8 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 (+)-去氢催吐萝芙木醇。

化合物 **11**: 白色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 415.211 3 $[M+H]^+$, 437.194 0 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{29}H_{50}O$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.28 (1H, d, $J = 4.7, 2.0$ Hz, H-6), 3.45 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, m, 19-CH₃), 0.94 (3H, s, 21-CH₃), 0.85 (3H, d, $J = 4.5$ Hz, 29-CH₃), 0.79 (3H, d, $J = 1.7$ Hz, 26-CH₃), 0.78 (3H, m, 27-CH₃), 0.61 (3H, s, 18-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 37.3 (C-1), 31.9 (C-2, 8), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.65 (C-7), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 12.0 (C-18), 18.8 (C-19), 36.2 (C-20), 19.0 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.2 (C-25), 19.8 (C-26), 19.4 (C-27), 23.1 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为 β -谷甾醇。

化合物 **12**: 黄色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 317.067 4 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{16}H_{12}O_7$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.87 (1H, s, 5-OH), 3.77 (3H, s, 4'-OCH₃), 6.22 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.98 (2H, s, H-2', 6'), 6.62 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.9 (C-2), 104.7 (C-3), 182.1 (C-4), 104.2 (C-5), 161.9 (C-6), 99.4 (C-7), 164.8 (C-8), 94.3 (C-9), 157.8 (C-10), 126.1 (C-1'), 106.2 (C-2', 6'), 151.8 (C-3'), 139.4 (C-4'), 151.7 (C-5'), 60.3 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为 4'-methoxytricetin。

化合物 **13**: 淡黄色结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 465.102 6 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.39 (1H, s, 5-OH), 9.94 (1H, s, 4'-OH), 9.47 (1H, s, 5'-OH), 8.64 (1H, s, 8-OH), 7.49 (1H, s, H-2'), 7.48 (1H, m, H-6'), 6.91 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.72 (1H, s, H-3), 6.63 (1H, s, H-6), 4.93 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.7 (C-2), 105.6 (C-3), 182.7 (C-4), 103.1 (C-5), 152.8 (C-6), 99.1 (C-7), 151.6 (C-8), 127.4 (C-9), 144.8 (C-10), 122.2 (C-1'), 119.7 (C-2'), 116.5 (C-3'), 150.3 (C-4'), 146.3 (C-5'), 114.0 (C-6'), 101.8 (C-1''), 73.7 (C-2''), 76.2 (C-3''), 70.2 (C-4''), 77.8 (C-5''), 61.1 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为 3',4',5,8-四羟基黄酮-7- O - β -吡喃葡萄糖苷。

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 (第一卷) [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [2] 杨永昌主编. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991.
- [3] 王维恩, 张晓峰, 沈建伟, 等. 藏药熏倒牛化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(2): 199-202.
- [4] 吴海峰, 张晓峰, 邓 焯, 等. 藏药熏倒牛的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(20): 2141-2143.
- [5] 张晓峰, 周炳南. 藏药熏倒牛的活性物质研究 [J]. 药学报, 1995, 30(3): 211-214.
- [6] Meng J C, Lu H, Li H, *et al.* A new antibacterial sesquiterpene glycoside and other bioactive compounds from *Biebersteinia heterostemon* [J]. *Spectroscopy Lett*, 1999, 32(6): 1005-1012.
- [7] Tang X R, Hou T P. Separation and identification of botanical insecticide 7-hydroxycoumarin and its biological activity against *Aphis craccivora* and *Culex pipiens pallens* [J]. *Nat Prod Res*, 2008, 22(4): 365-370.
- [8] Venditti A, Sanna C, Lorenzetti L M, *et al.* New coumarinyl ethers in *Daphne oleoides* Schreb. collected from Sardinia Island [J]. *Chem Biodiv*, 2017, 14(6): e1700072.
- [9] 黄凤杰, 宋建晓, 刘佳健, 等. 老鸭嘴化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(8): 1183-1187.
- [10] 邵 萌, 杨跃辉, 高慧媛, 等. 金荞麦中的酚酸类成分 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(20): 31-33.
- [11] Zhang X Y, Shen J, Zhou Y, *et al.* Insecticidal constituents from *Buddleja aalbiflora* Hemsl [J]. *Nat Prod Res*, 2017, 31(12): 1446-1449.
- [12] Yang X L, Awakawa T, Wakimoto T, *et al.* Induced biosyntheses of a novel butyrophene and two aromatic polyketides in the plant pathogen *Stagonospora nodorum* [J]. *Nat Prod Bioprospect*, 2013, 3(4): 141-144.
- [13] 张普照, 钟国跃, 谢文伟, 等. 熏倒牛中黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(20): 3565-3568.
- [14] Lee C, Lee S, Park S Y. A new monoterpene from the flower buds of *Buddleja officinalis* [J]. *Nat Prod Sci*, 2013, 19(4): 355-359.
- [15] Wei X H, Yang S J, Liang N, *et al.* Chemical constituents of *Caesalpinia decapetala* (Roth) Alston [J]. *Molecules*, 2013, 18(1): 1325-1336.
- [16] Ninomiya M, Nishida K, Tanaka K, *et al.* Structure-activity relationship studies of 5,7-dihydroxyflavones as naturally occurring inhibitors of cell proliferation in human leukemia HL-60 cells [J]. *J Nat Med*, 2013, 67(3): 460-467.
- [17] Funari C S, Gullo F P, Napolitano A, *et al.* Chemical and antifungal investigations of six *Lippia* species (Verbenaceae) from Brazil [J]. *Food Chem*, 2012, 135(3): 2086-2094.