

• 化学成分 •

万寿竹化学成分的分离与鉴定 (III)

游 梦¹, 陈 林¹, 王 琦^{1*}, 李志峰^{2,3}, 冯育林², 钟国跃¹, 杨世林²

1. 江西中医药大学, 江西 南昌 330000

2. 创新药物与高效节能降耗制药设备国家重点实验室, 江西 南昌 330000

3. 南昌市中药与天然药物活性成分研究重点实验室, 江西 南昌 330000

摘 要: 目的 研究万寿竹 *Disporum cantoniense* 的化学成分。方法 采用离子交换色谱、中压 MCI 柱色谱、ODS 柱色谱、凝胶柱色谱、制备型和半制备型液相色谱等色谱技术进行分离, 运用质谱、核磁等现代光谱技术鉴定化合物结构。结果 从万寿竹 75%乙醇提取物中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 2'-β-D-吡喃葡萄糖氧苄基-6-α-L-(4'-O-乙酰基)-吡喃鼠李糖氧基-2-羟基-3-甲氧基苯甲酸酯 (1)、4',7-二羟基黄酮 (2)、巴马汀 (3)、异紫花前胡苷 (4)、4'-O-β-D-葡萄糖基-5-O-甲基阿斯米醇 (5)、紫花前胡苷元 (6)、2-氨基吡啶 (7)、远志寡糖酯 A (8)、新野樱苷 (9)、2"-鼠李糖基淫羊藿次苷 II (10)、宝藿苷 I (11)。结论 化合物 1 为新的化合物, 命名为万寿竹酯苷; 化合物 2~11 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 百合科; 万寿竹; 万寿竹酯苷; 4',7-二羟基黄酮; 巴马汀; 异紫花前胡苷; 远志寡糖酯 A; 新野樱苷; 宝藿苷 I

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2020)07-1814-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.07.015

Isolation and identification of chemical constituents from *Disporum cantoniense* (III)YOU Meng¹, CHEN Lin¹, WANG Qi¹, LI Zhi-feng^{2,3}, FENG Yu-lin², ZHONG Guo-yue¹, YANG Shi-lin²

1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330000, China

2. State Key Laboratory of Innovative Drug and Efficient Energy-Saving Pharmaceutical Equipment, Nanchang 330000, China

3. Nanchang Key Laboratory of Active ingredients of Traditional Chinese Medicine and Natural Medicine Research, Nanchang 330000, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from *Disporum cantoniense*. **Methods** Separation was carried out by ion exchange chromatography, medium pressure MCI column chromatography, ODS column chromatography, gel column chromatography, preparative and semi preparative liquid chromatography; The structures of the compounds were identified by modern spectral techniques such as mass spectrometry and nuclear magnetic resonance. **Results** Eleven compounds were isolated and identified as 2'-β-D-glucopyranosyloxybenzyl-6-α-L-(4'-O-acetyl)-rhamnopyranosyloxy-2-hydroxy-3-methoxybenzoate (1), 4',7-dihydroxyflavone (2), palmatine (3), marmesinin (4), 4'-O-β-D-glucosyl-5-O-methylvisamminol (5), nodakenetin (6), 2-aminopyridine (7), tenuifolioside A (8), neosakuranin (9), 2"-O-rhamnosylcariside II (10) and baohuoside I (11). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named disporumoside, compounds 2—11 are isolated from the genus of *Disporum* for the first time.

Key words: Liliaceae; *Disporum cantoniense* (Lour.) Merr.; disporumoside; 4',7-dihydroxyflavone; palmatine; marmesinin; tenuifolioside A; neosakuranin; baohuoside I

万寿竹为百合科植物黄精族 (Polygonateae) 万寿竹属 *Disporum* Salisb. 植物万寿竹 *D.cantoniense* (Lour.) Merr. 的干燥根及根茎, 为广西、贵州等地的常用药材^[1]。其味甘、淡, 性平, 主治咳嗽、痰

收稿日期: 2019-12-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81960701); 江西省自然科学基金面上重点项目 (20171ACB20039); 江西省创新驱动“5511”工程项目优势科技创新团队 (20165BCB19009); 江西省百千万人才工程资助 [赣人社字 (2016) 332 号]; 南昌市优势科技创新团队 [洪科字 (2016) 173 号]

作者简介: 游 梦, 女, 硕士研究生, 从事中药活性成分及质量标准研究。Tel: (0791)87119632 E-mail: 976946514@qq.com

***通信作者** 王 琦, 主任药师, 从事中药药效物质与新药研究。Tel: (0791)87119623 E-mail: wangqi19760615@hotmail.com

中带血、肠风下血、食积胀满等症^[2]，用于肺结核咳嗽、食欲不振、胸腹胀满、筋骨疼痛、腰腿痛；外用治疗烧伤、骨折^[3]。万寿竹药材主要成分为黄酮类、甾体类、脂肪酸类和含氮类化合物，本课题组前期对万寿竹醇提物经 HP-20 树脂的 60%乙醇洗脱部位进行了部分化学成分的研究^[4]，本实验继续对万寿竹 75%乙醇提取物的 60%乙醇洗脱部位进行分离纯化，共得到 11 个化合物，分别鉴定为 2'-β-D-吡喃葡萄糖氧苄基-6-α-L-(4'-O-乙酰基)-吡喃鼠李糖氧基-2-羟基-3-甲氧基苯甲酸酯 [2'-β-D-glucopyranosyloxybenzyl-6-α-L-(4'-O-acetyl)-rhamnopyranosyloxy-2-hydroxy-3-methoxybenzoate, **1**]、4',7-二羟基黄酮 (4',7-dihydroxyflavone, **2**)、巴马汀 (palmatine, **3**)、异紫花前胡苷 (marmesinin, **4**)、4'-O-β-D-葡萄糖基-5-O-甲维阿斯米醇 (4'-O-β-D-glucosyl-5-O-methyl visamminol, **5**)、紫花前胡苷元 (nodakenetin, **6**)、2-氨基吡啶 (2-aminopyridine, **7**)、远志寡糖酯 A (tenuifoliside A, **8**)、新野樱苷 (neosakuranin, **9**)、2"-鼠李糖基淫羊藿次苷 II (2"-O-rhamnosylcariside II, **10**)、宝藿苷 I (baohuoside I, **11**)。化合物 **1** 为新化合物，命名为万寿竹酯苷；化合物 **2**~**11** 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Triple TOF 5600 高分辨质谱仪 (美国 ABSciex 公司)；Bruker avance 600 型核磁共振仪 (德国布鲁克公司)；EL204 电子天平 [梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]；EYALA 旋转蒸发器 (日本 Eyala 公司)；DHG-9036A 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司)；UPLC/HPLC: LC-XR20 (日本岛津公司)；Agilent 1100 Series 制备液相色谱 (美国 Agilent 公司)；Waters 2487 制备液相色谱 (美国 Waters 公司)；MCI-gel CHP20 树脂 (日本三菱公司)；Sephadex LH20 凝胶 (美国 GE Healthcare 公司)；除半制备液相和制备液相所用试剂为色谱纯外，其余均为分析纯。

万寿竹药材于 2014 年 4 月采自贵州省安顺市紫云县，由江西中医药大学钟国跃教授鉴定为百合科植物万寿竹 *Disporum cantoniense* (Lour.) Merr. 的干燥根和根茎，标本 (WSZ201408) 保存在江西中医药大学。

2 提取与分离

取万寿竹药材 18 kg，粉碎后用 75%乙醇提取 3

次，每次 2 h，合并提取液，滤过，减压浓缩至无醇味。浸膏加适量的蒸馏水溶解，上样于 HP-20 离子交换树脂，分别用水和 30%、60%、95%乙醇洗脱，浓缩并干燥，得水洗脱部位 570 g、30%乙醇洗脱部位 63 g、60%乙醇洗脱部位 72 g 和 95%乙醇洗脱部位 83 g。

取 60%乙醇洗脱部位总浸膏 72 g，加甲醇少量多次溶解至 500 mL，滤过，滤液上样于中压 ODS 反相柱色谱，用甲醇-水 (30%、40%、50%、60%、80%、100%)，共得到 6 个馏份 A~F。C 先经中压 MCI 柱色谱，甲醇-水 (20%、40%、60%、80%、100%) 洗脱，再经凝胶 Sephadex LH-20，以甲醇等度洗脱，再经半制备型 HPLC 制备，得化合物 **1** (13.6 mg)、**2** (2.4 mg)、**3** (4.6 mg)。B 经凝胶 Sephadex LH-20，以甲醇等度洗脱，再经半制备型 HPLC 制备，得化合物 **4** (8.2 mg)、**5** (1.0 mg)、**6** (3.3 mg)、**7** (3.3 mg)、**8** (3.6 mg)、**9** (2.6 mg)。E 经凝胶 Sephadex LH-20，以甲醇等度洗脱，最后经半制备型 HPLC 制备，得化合物 **10** (16.4 mg)、**11** (8.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色粉末，HR-ESI-MS m/z : 639.193 6 [M-H]⁻ (计算值为 640.200 3)，结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱推断其该化合物分子式为 C₂₉H₃₆O₁₆，其 ¹H-NMR (表 1) 显示结构中存在 2 个苯环，其中 1 个是存在 2 个邻位芳香族质子 [δ_H 6.98 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-4) 和 6.62 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-5)] 的四取代苯环。另外 1 个是存在 4 个芳香族质子 [δ_H 7.38 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-6'), 7.30 (1H, t, J = 8.5 Hz, H-4'), 7.16 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-3') 和 7.05 (1H, t, J = 7.4 Hz, H-5')] 的邻位取代苯环，结构中存在 2 个糖 [δ_H 5.36 (1H, s, Rha-H-1) 和 4.88 (1H, d, J = 7.1 Hz, Glc-H-1)]，结构中存在 1 个乙酰基 [δ_H 2.02 (1H, s, 2"-OAc)]。其 ¹³C-NMR (表 1) 显示，结构中存在 2 个酯羰基 [δ_C 170.5 (1"-COCH₃) 和 165.9 (C-7)]、1 个氧化亚甲基 δ_C 61.9 (C-7')、1 个甲氧基 δ_C 56.9 (OMe)、2 个糖端基碳信号 [δ_C 101.4 (Glc-C-1), 99.0 (Rha-C-1)] 和 1 个乙酰基碳信号 δ_C 21.4 (2"-COCH₃)。由此可知该化合物属于苯甲酸苄酯类化合物。其母核结构与相关文献报道^[5]相同。

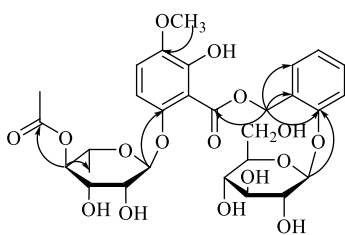
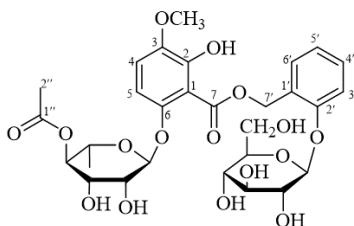
根据 HMBC 谱 (图 1) 中的相关关系， δ_H 4.84/ δ_C 21.4 显示乙酰基是连在鼠李糖的 4 位羟基上， δ_H 5.36/ δ_C 146.9 显示鼠李糖是连在母核的 6 位， δ_H

4.88/ δ_{C} 154.9 显示葡萄糖是连在母核的 2'位, δ_{H} 5.37/ δ_{C} 154.9 和 δ_{H} 7.38/ δ_{C} 61.9 显示氧化亚甲基是连在母核的 1'位, 根据 C-H 远程相关可确定甲氧基氢与化学位移为 δ_{C} 143.5 的 C 有相关, 而 3 位化学位移为 δ_{C} 143.5, 2 位化学位移为 δ_{C} 144.9, 可知 3 位的化学位移小于 2 位, 显示甲氧基是连在母核的 3 位。由于糖的端基氢位于 δ_{H} 5.00~5.50 一般是 α

构型, 在 δ_{H} 4.3~5.0 一般是 β 构型^[5], 且通过查阅文献发现端基偶合常数与文献数据^[6]相同, 故确定 2 个糖的构型为 β -D-葡萄糖和 α -L-鼠李糖。综上, 鉴定化合物 **1** 为 2'- β -D-吡喃葡萄糖氧苄基-6- α -L-(4'-O-乙酰基)-吡喃鼠李糖氧基-2-羟基-3-甲氧基苯甲酸酯。经检索, 为 1 个新化合物, 命名为万寿竹酯苷, 结构见图 2。

表 1 化合物 **1** 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据Table 1 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR spectroscopic data for compound **1**

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1		114.2	glucose		
2		144.9	1'	4.88 (d, $J = 7.1$ Hz)	101.4
3		143.5	2'	3.25~3.35 (m)	73.7
4	6.98 (d, $J = 9.0$ Hz)	113.8	3'	3.25~3.35 (m)	77.0
5	6.62 (d, $J = 8.9$ Hz)	105.7	4'	3.25~3.35 (m)	70.4
6		146.9	5'	3.25~3.35 (m)	77.5
7		165.9	6'	3.49 (m), 3.70 (m)	61.2
1'		125.4	Rhamnose		
2'		154.9	1'	5.36 (s)	99.0
3'	7.16 (d, $J = 8.5$ Hz)	115.2	2'	3.83 (m)	70.1
4'	7.30 (t, $J = 8.5$ Hz)	129.3	3'	3.65~3.74 (m)	68.3
5'	7.05 (t, $J = 7.4$ Hz)	122.2	4'	4.84 (t, $J = 9.8$ Hz)	74.0
6'	7.38 (d, $J = 7.6$ Hz)	127.8	5'	3.65~3.74 (m)	67.4
7'	5.42 (d, $J = 13.8$ Hz), 5.37 (d, $J = 13.9$ Hz)	61.9	6'	0.99 (d, $J = 6.2$ Hz)	17.9
OCH ₃	3.78 (s)	56.9			
1''-OAc		170.5			
2''-OAc	2.02 (s)	21.4			

图 1 化合物 **1** 主要的 HMBC 相关图Fig. 1 Key HMBC correlations of compound **1**图 2 化合物 **1** 的结构Fig. 2 Structure of compound **1**

化合物 **2**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 255 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.88 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.80 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 6.92 (3H, m, H-8, 3', 5'), 6.85 (1H, dd, $J = 8.0$, 2.0 Hz, H-6), 6.66 (1H, s, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 176.7 (C-4), 162.7 (C-2), 162.7 (C-7), 161.6 (C-4'), 158.1 (C-9), 128.4 (C-2', 6'), 126.6 (C-6), 122.0 (C-1'), 116.4 (C-3', 5'), 115.9 (C-10), 115.5 (C-5), 104.7 (C-3), 102.8 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为 4',7-二羟基黄酮。

化合物 **3**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 352 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.90 (1H, s, H-8), 9.02 (1H, s, H-13), 8.22 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-12), 8.05 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-11), 7.72 (1H, s, H-1), 7.10 (1H, s, H-4), 4.95 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-6),

4.11 (3H, s, OCH₃), 4.08 (3H, s, OCH₃), 3.94 (3H, s, OCH₃), 3.88 (3H, s, OCH₃), 3.28 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 152.0 (C-2), 150.7 (C-3), 149.2 (C-9), 145.9 (C-8), 144.1 (C-10), 138.2 (C-4a), 133.6 (C-8a), 129.1 (C-12a), 127.3 (C-13a), 123.9 (C-13), 121.8 (C-13b), 120.3 (C-12), 119.4 (C-11), 111.8 (C-4), 109.2 (C-1), 62.4 (C-6), 57.5 (3-OCH₃), 56.6 (9-OCH₃), 56.3 (10-OCH₃), 56.1 (2-OCH₃), 26.5 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为巴马汀。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 407 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.87 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.41 (1H, s, H-5), 6.72 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.98 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-2'), 4.59 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 1.42 (3H, s, H-5'), 1.28 (3H, s, H-6'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 163.8 (C-7), 162.3 (C-2), 155.5 (C-9), 144.9 (C-4), 126.1 (C-6), 123.6 (C-5), 112.7 (C-10), 110.8 (C-3), 97.4 (C-8), 96.7 (C-1''), 90.2 (C-2'), 77.9 (C-5''), 76.8 (C-4'), 76.3 (C-3''), 73.7 (C-2''), 70.3 (C-4''), 61.4 (C-6''), 29.2 (C-3'), 22.3 (C-6'), 20.1 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为异紫花前胡苷。

化合物 **5**: 无色针晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 453 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.60 (1H, s, H-8), 6.03 (1H, s, H-3), 4.60 (3H, m, H-1'', 2'), 3.94 (3H, s, CH₃CO), 2.33 (3H, s, 2-CH₃), 1.37 (6H, s, H-5', 6'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 179.4 (C-4), 166.5 (C-5), 166.1 (C-2), 160.9 (C-7), 156.6 (C-8a), 118.1 (C-6), 111.5 (C-4a), 111.1 (C-3), 98.5 (C-1''), 93.9 (C-8), 91.6 (C-2'), 78.6 (C-3''), 77.7 (C-5''), 77.1 (C-4'), 74.7 (C-2''), 70.9 (C-4''), 61.8 (C-6''), 60.6 (5-OCH₃), 28.6 (C-3'), 23.5 (C-6'), 22.0 (C-5'), 19.3 (2-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为 4'-O- β -D-葡萄糖基-5-O-甲基阿斯米醇。

化合物 **6**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 247 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.93 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.48 (1H, s, H-5), 6.80 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 4.70 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, H-2'), 3.18 (2H, m, H-3'), 1.15 (3H, s, CH₃), 1.13 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.8 (C-2), 161.0 (C-7), 155.5 (C-10), 145.2 (C-4),

126.0 (C-6), 124.4 (C-5), 112.6 (C-9), 111.7 (C-3), 97.2 (C-8), 91.5 (C-2'), 70.5 (C-4'), 29.2 (C-3'), 26.3 (C-6'), 25.4 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为紫花前胡苷元。

化合物 **7**: 无色晶体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 95 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.95 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-1), 7.23 (1H, m, H-3), 6.53 (1H, m, H-2), 6.40 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-4); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 159.8 (C-5), 148.8 (C-1), 136.7 (C-3), 113.1 (C-2), 109.9 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为 2-氨基吡啶。

化合物 **8**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 681 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.83 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3''', 5'''), 7.63 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7''), 7.03 (2H, s, H-2'', 6''), 6.84 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2''', 6'''), 6.61 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8''), 5.40 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1), 3.82 (6H, s, 3'', 5''-OCH₃), 3.69 (3H, s, 4''-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.2 (C-7'''), 165.7 (C-9''), 162.8 (C-4'''), 153.6 (C-3'', 5''), 145.6 (C-7''), 139.9 (C-4''), 132.0 (C-2''', 6'''), 130.0 (C-1''), 120.4 (C-1'''), 117.6 (C-8''), 115.8 (C-3''', 5'''), 106.3 (C-2'', 6''), 103.5 (C-2'), 91.7 (C-1), 83.3 (C-5'), 77.9 (C-3'), 73.4 (C-3), 72.9 (C-4'), 71.9 (C-2), 71.1 (C-5), 70.3 (C-4), 64.6 (C-1'), 63.9 (C-6), 62.4 (C-6'), 60.5 (4''-OCH₃), 56.5 (3'', 5''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为远志寡糖酯 A。

化合物 **9**: 黄色油状物 (甲醇)。ESI-MS m/z : 449 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.95 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H- α), 7.65 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H- β), 7.64 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2, 6), 6.83 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3, 5), 6.32 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3'), 6.16 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-5'), 5.14 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.81 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 192.9 (C = O), 166.1 (C-6'), 165.6 (C-4'), 161.0 (C-2'), 160.2 (C-4), 144.1 (C- β), 131.5 (C-2, 6), 126.2 (C-1), 124.2 (C- α), 116.5 (C-3), 115.6 (C-5), 107.0 (C-1'), 100.9 (C-1''), 95.7 (C-5'), 94.2 (C-3'), 78.0 (C-5''), 77.3 (C-3''), 74.1 (C-2''), 70.1 (C-4''), 61.1 (C-6''), 56.1 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为新野樱苷。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 661 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.54

(1H, s, 5-OH), 7.82 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.08 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.28 (1H, s, H-6), 5.34 (1H, s, Rha-H-1), 5.12 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2''), 4.85 (1H, s, Rha'-H-1), 3.82 (3H, s, 4'-OCH₃), 1.65 (3H, s, H-5''), 1.60 (3H, s, H-4''), 1.06 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, Rha'-H-6), 0.78 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 178.2 (C-4), 162.9 (C-7), 161.7 (C-4'), 159.3 (C-5), 157.0 (C-2), 154.2 (C-9), 134.7 (C-3), 131.3 (C-3''), 130.8 (C-2', 6'), 122.8 (C-2''), 122.8 (C-1'), 114.5 (C-3', 5'), 106.4 (C-8), 104.3 (C-10), 102.0 (Rha'-C-1), 101.1 (Rha-C-1), 98.9 (C-6), 75.9 (Rha-C-2), 72.3 (Rha'-C-4), 71.8 (Rha-C-4), 71.1 (Rha'-C-3), 70.9 (Rha'-C-2), 70.7 (Rha-C-2), 70.5 (Rha'-C-5), 69.2 (Rha-C-5), 55.9 (OMe), 25.9 (C-5''), 21.6 (C-1''), 18.2 (C-4''), 18.1 (Rha'-C-6), 17.9 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[15-16], 故鉴定化合物 **10** 为 2''-鼠李糖基淫羊藿次苷 II。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 515 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.47 (1H, s, 5-OH), 7.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.08 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.26 (1H, s, H-6), 5.24 (1H, s, Rha-H-1), 5.13 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2''), 3.82 (3H, s, 4'-OCH₃), 1.65 (3H, s, H-5''), 1.60 (3H, s, H-4''), 0.75 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.8 (C-4), 161.5 (C-7), 161.5 (C-5), 159.3 (C-4'), 156.5 (C-2), 154.2 (C-9), 134.6 (C-3), 130.9 (C-3''), 130.7 (C-2', 6'), 123.3 (C-2''), 123.1 (C-1'), 114.4 (C-3', 5'), 106.4 (C-8), 103.4 (C-10), 102.3 (Rha-C-1), 99.5 (C-6), 71.6 (Rha-C-4), 71.0 (Rha-C-3), 70.7 (Rha-C-2), 70.5 (Rha-C-5), 55.9 (OMe), 25.9 (C-4''), 21.7 (C-1''), 18.3 (C-5''), 17.9 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为宝藿苷 I。

参考文献

[1] 贵州省中药材、民族药材质量标准 [S]. 2003.

- [2] 邱德文, 杜江. 中华本草 (苗药卷) [M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2005.
- [3] 吴征镒. 云南植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [4] 陈林, 王琦, 吴蓓, 等. 百尾参化学成分的分离与鉴定 (II) [J]. 中草药, 2018, 49(20): 4803-4807.
- [5] 温泉. 岗梅根与穿心莲的抗补体活性成分 [D]. 上海: 复旦大学, 2016.
- [6] Cho N, Yang H, Lee M, *et al.* Neuroprotective benzyl benzoate glycosides from *Disporum viridescens* roots in HT22 hippocampal neuronal cells [J]. *J Nat Prod*, 2013, 76(12): 2291-2297.
- [7] Zheng Q, Zhang Y, Yang C. A new meta-homoisoflavane from the fresh stems of *Dracaena cochinchinensis* [J]. *J Asian Nat Prods Res*, 2006, 8(6): 571-577.
- [8] Cheng X, Wang D, Jiang L, *et al.* DNA topoisomerase I inhibitory alkaloids from *Corydalis saxicola* [J]. *Chem Biodiver*, 2010, 5(7): 1335-1344.
- [9] Okuyama T, Takata M, Shibata S. Structures of linear furano-and simple-coumarin glycosides of Bai-Hua Qian-Hu [J]. *Planta Med*, 1989, 55(1): 64-67.
- [10] Sasaki H, Taguchi H, Endo T, *et al.* The constituents of *Ledebouriella seseloides* wolff. I. Structures of three new chromones [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(10): 3555-3562.
- [11] Saeed M A, Sabir A W. Irritant and cytotoxic coumarins from *Angelica glauca* Edgew roots [J]. *J Asian Nat Prods Res*, 2008, 10(1): 49-58.
- [12] Quan Z, Xia H, Zhang Z, *et al.* Copper-catalyzed amination of aryl halides with aqueous ammonia under mild conditions [J]. *Chin J Chem*, 2013, 31(4): 501-506.
- [13] 周凌云, 李盼盼, 余小红, 等. 小远志中糖酯类成分及其体外抗黄嘌呤氧化酶活性研究 [J]. 中草药, 2016, 47(23): 4146-4150.
- [14] Bhatt L R, Bae M S, Kim B M, *et al.* A Chalcone glycoside from the fruits of *Sorbus commixta* Hedl [J]. *Molecules*, 2009, 14(12): 5323-5327.
- [15] 贾宪生, 吴家其, 茅青. 粗毛淫羊藿的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(3): 162-164.
- [16] 杨云, 张寒娟, 贺海花, 等. 心叶淫羊藿化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1026-1030.