

• 化学成分 •

光叶决明中 1 个新的二聚苯丙素类化合物

朱 鸿¹, 张 再¹, 黄文忠², 叶 烨³, 周 燕³, 刘光辉³, 王闪闪¹, 李千鹏¹, 蒋孟圆¹, 高雪梅^{1*}

1. 云南民族大学 民族药资源化学国家民族事务委员会-教育部重点实验室, 云南 昆明 650500

2. 昆明学院 化学科学与技术系, 云南 昆明 650500

3. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610000

摘要: 目的 对决明属植物光叶决明 *Cassia floribunda* 茎叶的化学成分进行研究。方法 运用硅胶、MCI、RP-18、TLC、HPLC 等多种色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从光叶决明 90%乙醇提取物中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为决明顺反二聚苯丙素 (1)、反式对羟基肉桂酸乙酯 (2)、shonanin (3)、邻苯二甲酸二丁酯 (4)、1,6,8-三羟基-3-甲基蒽醌 (5)、2,5-二甲基-7-羟基-色原酮 (6)、2-(2'-羟基丙基)-5-甲基-7-羟基色酮 (7)、4',7-二羟基-5-甲氧基黄酮 (8)、柯伊利素 (9)、山柰酚 (10)、芹菜素 (11)、3-甲氧基槲皮素 (12)、6-demethoxycapillarisin (13)、7,4'-二羟基黄酮 (14)、木犀草素 (15)、butin (16)、甘草素 (17) 和圣草酚 (18)。结论 化合物 1 为新的苯丙素类化合物; 化合物 2~18 均为首次从该植物中分离得到, 其中, 化合物 2~4、8、9、11、13、14、16~18 为首次从决明属植物中分离得到。

关键词: 决明属; 光叶决明; 二聚苯丙素类化合物; 决明顺反二聚苯丙素; 4',7-二羟基-5-甲氧基黄酮; 柯伊利素; 芹菜素; 甘草素; 圣草酚

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2020)11-2871-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.11.003

A new diphenylpropanoid from *Cassia floribunda*ZHU Hong¹, ZHANG Zai¹, HUANG Wen-zhong², YE Ye³, ZHOU Yan³, LIU Guang-hui³, WANG Shan-shan¹, LI Gan-peng¹, JIANG Meng-yuan¹, GAO Xue-mei¹

1. Key Laboratory of Chemistry in Ethnic Medicinal Resources, State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China

2. Department of Chemical Science and Technology, Kunming University, Kunming 650500, China

3. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610000, China

Abstract: **Objective** To study the chemical composition of the stems and leaves of *Cassia floribunda*. **Methods** The chemical constituents from stems and leaves of *C. floribunda* were isolated by silica gel MCI, RP-18, TLC, and HPLC methods. Their structures were elucidated by spectroscopic methods and physicochemical properties. **Results** Eighteen compounds were isolated from the 90% EtOH extract of *C. floribunda* and their structures were established as cassia *cis-trans* diphenylpropanoid (1), ethyl *p*-hydroxycinnamate (2), shonanin (3), dibutyl phthalate (4), 1,6,8-trihydroxyl-3-methyl-anthraquinone (5), 2,5-dimethyl-7-hydroxyl-chromogen, (6), 2-(2'-hydroxypropyl)-5-methyl-7-hydroxytryptophan (7), 4',7-dihydroxy-5-methoxy flavone (8), chrysoeriol (9), kaempferol (10), apigenin (11), 3-methoxy quercetin (12), 6-demethoxycapillarisin (13), 7,4'-dihydroxyflavone (14), luteolin (15), butin (16), liquiritigenin (17) and eriodictyol (18). **Conclusion** Compound 1 is a new compound, and 2—18 are isolated from this plant for the first time. At the moment, 2—4, 8, 9, 11, 13, 14, 16—18 are isolated from *Cassia* for the first time.

Key words: *Cassia* L.; *Cassia floribunda* Cav.; diphenylpropanoid compound; cassia *cis-trans* diphenylpropanoid; 4',7-dihydroxy-5-methoxy flavone; chrysoeriol; apigenin; liquiritigenin; eriodictyol

收稿日期: 2019-08-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21562046); 云南省应用基础研究项目 (2016FB022)

作者简介: 朱 鸿, 硕士研究生, 主要研究方向为天然药物化学。E-mail: 1844179461@qq.com

*通信作者 高雪梅, 硕士生导师, 主要研究方向为天然药物化学。E-mail: gao_xuemei@hotmail.com

光叶决明 *Cassia floribunda* Cav., 又名光决明, 怀花米, 是豆科决明属多年生亚灌木状披散草本植物。为《中华本草》(傣药卷)^[1] 记载, 味苦, 性寒, 水煎内服, 可用以治疗外感风热之发热、汗出、喉痛、肝火上炎之头昏目眩、角膜云翳、结膜红肿诸证, 亦为《云南省中药材标准》(傣药分册)^[2] 记载。国内外对光叶决明中的化学成分研究较少, 为充分利用我国丰富的资源, 进一步寻找新的活性天然产物, 本实验对光叶决明的化学成分进行研究, 从中分离得到 18 个单体化合物(图 1), 分别为决明顺反二聚苯丙素(cassia *cis-trans* diphenylpropanoid, **1**)、反式对羟基肉桂酸乙酯(ethyl *p*-hydroxycinnamate, **2**)、shonanin (**3**)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, **4**)、1,6,8-三羟基-3-甲基蒽醌

(1,6,8-trihydroxy-3-methyl-anthraquinone, **5**)、2,5-二甲基-7-羟基-色原酮(2,5-dimethyl-7-hydroxyl-chromone, **6**)、2-(2'-羟基丙基)-5-甲基-7-羟基色酮[2-(2'-hydroxypropyl)-5-methyl-7-hydroxytryptophan, **7**]、4',7-二羟基-5-甲氧基黄酮(4',7-dihydroxy-5-methoxy flavone, **8**)、柯伊利素(chrysoeriol, **9**)、山柰酚(kaempferol, **10**)、芹菜素(apigenin, **11**)、3-甲氧基槲皮素(3-methoxy quercetin, **12**)、6-demethoxy capillarisin (**13**)、7,4'-二羟基黄酮(7,4'-dihydroxyflavone, **14**)、木犀草素(luteolin, **15**)、butin (**16**)、甘草素(liquiritigenin, **17**)和圣草酚(eriodictyol, **18**)。化合物 **1** 为新化合物, 命名为决明顺反二聚苯丙素; 化合物 **2**~**18** 均为首次从该植物中分离得到, 其中, 化合物 **2**~**4**、**8**、**9**、**11**、

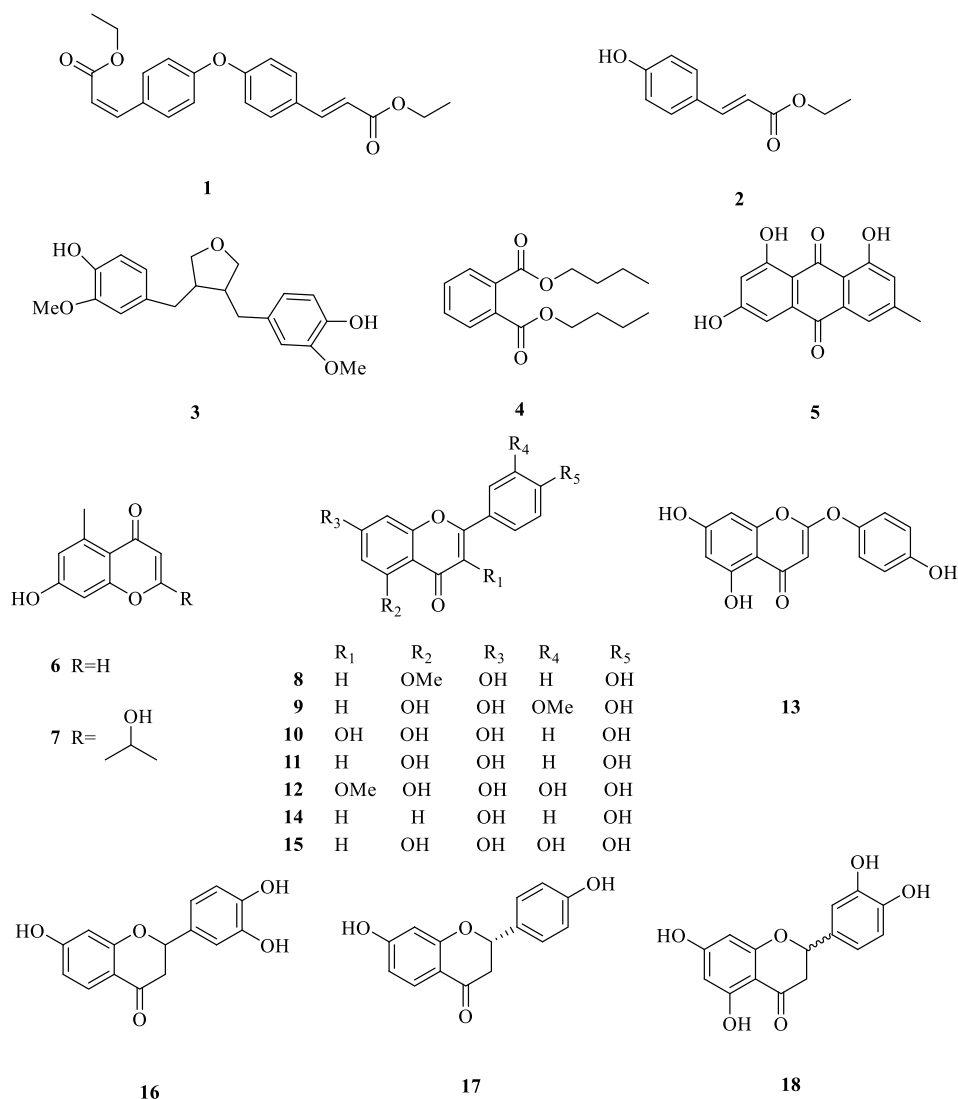


图 1 化合物 1~18 的化学结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—18

13、14、16~18 为首次从决明属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Perkin Elmer spectrum 100 FT-IR 红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); Shamashim UV 2401 光谱仪(丹东浩元仪器有限公司); Bruker AM-400 超导核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Waters Vion IMS QToF mass 高分辨质谱仪(Waters 公司); 分析型 HPLC(Waters 公司); Waters Acquity UPLCH-Class, Ultimate XB-C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 色谱柱; 半制备 HPLC(安捷伦公司); Agilent 1100 高效液相色谱仪, Zorbax SB-C₁₈ (250 mm×10 mm, 5 μm) 色谱柱; 凝胶 Sephadex LH-20 (GE-Heslthcare)、柱色谱用硅胶(100~200、200~300 目)以及薄层色谱(TLC)硅胶板均为青岛海洋化工厂产品; MCI GEL CHP20P (75~150 μm) 由日本三菱公司生产; TLC 板显色剂为 5%的 H₂SO₄ 乙醇溶液, 浸没后吹干适当加热显色; 纯净水, 娃哈哈饮用纯净水; 工业级二氯甲烷、甲醇、醋酸乙酯, 云南祥瑞化玻教仪研发有限公司; 分析纯甲醇, 天津市瑞金特化学品有限公司。

药材于 2016 年 10 月采自云南省西双版纳州, 经云南民族大学杨青松副教授鉴定为豆科云实亚科决明属植物光叶决明 *Cassia floribunda* Cav. 的茎叶。将采收的茎和叶分散置于阴凉的通风处阴干, 粉碎到 40 目, 备用。

2 提取与分离

光叶决明茎叶 30 kg, 粉碎成 40 目, 然后用 90% 乙醇水溶液室温下提取 3 次, 每次用量为 20 L, 减压浓缩, 得浸膏 1.1 kg, 100~200 目硅胶拌样, 正相硅胶色谱柱以二氯甲烷-甲醇(30:1、20:1、9:1、8:2、7:3、6:4、1:1) 梯度洗脱得到 5 个部分, 分别经 MCI 柱以甲醇-水(90:10) 洗脱得到流分 A~E。

流分 B (16 g) 经 200~300 目硅胶柱, 二氯甲烷-醋酸乙酯梯度洗脱, 得到 7 个亚组分记为 B1~B7。B4 部分(500 mg) 利用 HPLC 进一步分离纯化: 采用 Agilent Zorbax SB C₁₈ 反相色谱柱(250 mm×22 mm, 5 μm), 以 54% 甲醇水溶液为流动相, 体积流量 3 mL/min, 分别在 $t_R=15.3$ min 和 $t_R=17.9$ min 得到化合物 1 (15 mg) 和 2 (20 mg), B2 部分(280 mg) 经反相 HPLC 制备色谱(甲醇-水 85:15, $t_R=12.72$ min) 纯化得到化合物 5 (50 mg)。B4 部分(150 mg) 经反相 HPLC 制备色谱(甲醇-水 84:

16, $t_R=10.72$ min) 纯化得到化合物 4 (25 mg)。

流分 C (30 g) 经反相 RP-18 色谱柱(甲醇-水 60:40→100:0) 分成 15 个组分流分 C1~C15。流分 C3 (573 mg) 进一步用正相硅胶柱分离, 石油醚-丙酮(50:1、20:1、10:1、1:1) 梯度洗脱, 再经凝胶色谱柱 Sephadex LH-20 (甲醇) 得到 6 个组分流分 C3a~C3f。流分 C3b (25 mg) 经半制备 HPLC 分离纯化(乙腈-水 40:60, 体积流量 3 mL/min, $t_R=11.30$ min) 得到化合物 3 (8 mg)。流分 C3d (90 mg) 经半制备 HPLC 分离纯化(乙腈-水 30:70, 体积流量 3 mL/min, $t_R=11.74$ min) 得到化合物 6 (20 mg)。流分 C3f (150 mg) 经半制备 HPLC 分离纯化(甲醇-水 80:20, 体积流量 3 mL/min, $t_R=10.25$ min, $t_R=20.29$ min) 得到化合物 8 (15 mg) 和 9 (20 mg)。

流分 D (26 g) 经反相 RP-18 色谱柱(甲醇-水 40:60→100:0) 分成 12 个组分流分 D1~D12。流分 D12 (1 784 mg) 进一步用正相硅胶柱分离, 石油醚-丙酮(50:1、20:1、10:1、1:1) 梯度洗脱, 得到 7 个组分流分 D12a~D12g。流分 D12d (151 mg) 经半制备(甲醇-水 65:35, 体积流量 3 mL/min, $t_R=9.78$ min, $t_R=10.59$ min) 得到化合物 10 (15 mg) 和 11 (20 mg)。流分 D11 (3 494 mg) 进一步用正相硅胶柱分离, 石油醚-醋酸乙酯(50:1、20:1、10:1、1:1) 梯度洗脱, 得到 8 个组分流分 D11a~D11h。流分 D11d (1 163 mg) 经半制备(甲醇-水 60:40, 体积流量 3 mL/min, $t_R=11.51$ min, $t_R=14.53$ min) 得到化合物 12 (30 mg) 和 13 (45 mg)。流分 D10 (517 mg) 进一步用正相硅胶柱分离, 石油醚-丙酮(50:1、20:1、10:1、1:1) 梯度洗脱, 得到 4 个组分流分 D10a~D10d。流分 D10c (163 mg) 经半制备(甲醇-水 65:35, 体积流量 3 mL/min, $t_R=7.1$ min) 得到化合物 15 (30 mg)。

流分 D11c (249 mg) 经凝胶色谱柱 Sephadex LH-20 (甲醇) 得到 3 个组分流分 D11ca~D11cc。将流分 D11ca (60 mg) 再经半制备(乙腈-水 25:75, 体积流量 3 mL/min, $t_R=12.32$ min) 得到化合物 14 (12 mg)。流分 D7 (1 144 mg) 进一步用正相硅胶柱分离, 石油醚-丙酮梯度洗脱(50:1、20:1、10:1、1:1), 得到 7 个组分流分 D7a~D7g。流分 D7d (265 mg) 经半制备 HPLC (甲醇-水 40:60, 体积流量 3 mL/min, $t_R=14.77$ min) 得到化合物 16 (80 mg)。流分 D7f (125 mg) 经半制备 HPLC

(甲醇-水 40:60, 体积流量 3 mL/min, $t_R=20.29$ min) 得到化合物 **7** (40 mg)。流分 D5 (666 mg) 进一步用正相硅胶柱分离, 石油醚-丙酮 (50:1、20:1、10:1、1:1) 梯度洗脱, 得到 5 个组分流分 D5a~D5e。流分 D5c (190 mg) 经凝胶色谱柱 Sephadex LH-20 (甲醇) 得到 4 个组分流分 D5ca~D5cd。流分 D5cb (90 mg) 经半制备 HPLC (甲醇-水 35:65, 体积流量 3 mL/min, $t_R=13.34$ min) 得到化合物 **17** (20 mg)。流分 D5cc (50 mg) 经半制备 HPLC (甲醇-水 35:65, 体积流量 3 mL/min, $t_R=14.70$ min) 得到化合物 **18** (100 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色油状物 (甲醇), HR-ESI-MS 显示其准分子离子峰为 m/z $[M-H]^-$ 365.140 9 (计算值 365.138 9), 结合 ^{13}C -NMR 谱数据确定分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_5$, 不饱和度为 12。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 313.15, 206.13; 红外光谱中 1 457.2、1 514.6、1 605.9、1 630.0 cm^{-1} 吸收显示有酯基和芳香环的存在。

化合物 **1** 的碳谱显示其含有 22 个碳, 分别为 2 个甲基、2 个羰基、2 个亚甲基、4 个季碳、12 个次甲基; 化合物 **1** 的氢谱显示其含有 22 个氢, 分别为 8 个苯环上的氢 [6.80 (2H, d, $J=8.7$ Hz), 7.45 (2H, d, $J=8.7$ Hz), 6.74 (2H, d, $J=8.7$ Hz), 7.60 (2H, d, $J=8.7$ Hz)], 4 个双键上的氢, 4 个亚甲基的氢, 6 个甲基的氢, 这说明结构中的 2 个苯环均为对位取代。C-3, 5 (131.3) 与 H-7 [7.60 (1H, d, $J=15.9$ Hz)], C-9 (169.5) 与 H-1'' [4.22 (2H, q, $J=7.1$ Hz)] 以及 C-3', 5' (133.7) 与 H-7' [6.85 (1H, d, $J=12.8$ Hz)], C-9' (169.5) 与 H-1''' [4.22 (2H, q, $J=7.1$ Hz)] 相关, 说明了化合物中存在 2 个丙烯酸乙酯基团, 根据 H-7、8 与 H-7'、8' 的耦合常数分别为 7.60 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7)、6.31 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8) 和 6.85 (1H, d, $J=12.8$ Hz, H-7')、5.75 (1H, d, $J=12.8$ Hz, H-8'), 推断结构中分别存在 1 个反式和 1 个顺式结构。且根据 COSY 谱中 H-7/H-8、H-7'/H-8'、H-1''/H-2'' 和 H-1'''/H-2''' 相关, 以及 HMBC 谱中 H-7 与 C-3、C-5、C-8 和 C-9, H-8 与 C-4、C-9, H-1'' 与 C-9、C-2'', H-2'' 与 C-1'', H-7' 与 C-3'、C-5'、C-8' 和 C-9', H-8' 与 C-4'、C-9', H-1''' 与 C-9'、C-2''', H-2''' 与 C-1''' 相关, 进一步说明了 2 个丙烯酸乙酯基团分别与 2 个苯环上的 C-4 和 C-4' 相连。化合物 **1** 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱 (表 1) 是成对出现的, 表明结构可能由 2 个很形似的结构片段组成。与已

知化合物 **2** 进行比较, 发现化合物 **1** 的其中一组数据与化合物 **2** 极为相似, 而另一组数据的差别主要在双键构象的不同, 推测可能是顺式对羟基肉桂酸乙酯, 通过与已知文献数据^[3]比较加以确定。且根据 COSY 谱中 H-2 (6)/H-3 (5), H-2' (6')/H-3' (5') 相关, 以及 HMBC 谱中 H-2 到 C-4 和 C-6, H-3 到 C-1、C-5 和 C-7, H-5 到 C-1、C-3 和 C-7, H-6 到 C-2 和 C-4, H-2' 到 C-4' 和 C-6', H-3' 到 C-1'、C-5' 和 C-7', H-5' 到 C-1'、C-3' 和 C-7', H-6' 到 C-2' 和 C-4' 相关 (图 1), 化合物 **1** 中不存在羟基信号但存在 2 个氧化的

表 1 化合物 **1** 的 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 数据 (400/100 MHz, CD_3OD)

Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound **1** (400/100 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_{C}	δ_{H}
1	161.7	
2, 6	117.1	6.80 (2H, d, $J=8.7$ Hz)
3, 5	131.3	7.45 (2H, d, $J=8.7$ Hz)
4	127.1	
7	146.6	7.60 (1H, d, $J=15.9$ Hz)
8	115.3	6.31 (1H, d, $J=15.9$ Hz)
9	169.5	
1'	160.3	
2', 6'	116.0	6.74 (2H, d, $J=8.7$ Hz)
3', 5'	133.7	7.60 (2H, d, $J=8.7$ Hz)
4'	127.7	
7'	144.9	6.85 (1H, d, $J=12.8$ Hz)
8'	117.0	5.75 (1H, d, $J=12.8$ Hz)
9'	168.6	
1''	61.6	4.22 (2H, q, $J=7.1$ Hz)
2''	14.8	1.31 (3H, t, $J=14.3$ Hz)
1'''	61.3	4.16 (2H, q, $J=7.1$ Hz)
2'''	14.6	1.26 (3H, t, $J=14.3$ Hz)

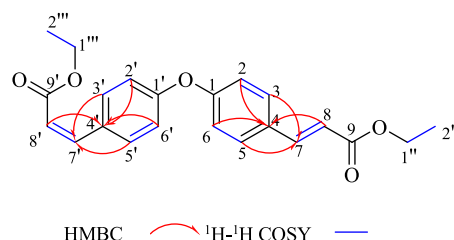


图 2 化合物 **1** 的主要 HMBC 和 ^1H - ^1H COSY 相关
Fig. 2 Key HMBC and ^1H - ^1H COSY correlations of compound **1**

芳香季碳 (C-1/1'), 根据质谱数据确定化合物 **1** 的相对分子质量比 2 个对羟基肉桂酸乙酯少 18, 恰好是 1 个水分子。从而进一步确定化合物 **1** 为顺式对羟基肉桂酸乙酯与反式对羟基肉桂酸乙酯的二聚体, 命名为决明顺反二聚苯丙素。

化合物 **2**: 白色针晶 (甲醇), mp 152~154 °C, 分子式 $C_{11}H_{12}O_3$; ESI-MS m/z : 193.3 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 9.91 (1H, brs, 4-OH), 6.76 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 7.39 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 7.55 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.25 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 4.16 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 1.26 (3H, t, $J = 14.3$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 161.5 (C-1), 117.0 (C-2, 6), 131.3 (C-3, 5), 127.2 (C-4), 146.5 (C-7), 115.3 (C-8), 169.5 (C-9), 61.6 (C-1'), 14.8 (C-2')。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **2** 为反式对羟基肉桂酸乙酯。

化合物 **3**: 无色油状物, 分子式 $C_{20}H_{24}O_5$; HR-EI-MS m/z : 344.161 9 $[M]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.79 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6, 6'), 6.58 (2H, dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, H-5, 5'), 6.50 (2H, d, $J = 1.7$ Hz, H-3, 3'), 3.91 (2H, dd, $J = 8.8, 6.6$ Hz, H-9a, 9a'), 3.82 (6H, s, 2, 2'-OMe), 3.52 (2H, dd, $J = 8.8, 5.8$ Hz, H-9b, 9b'), 2.54 (2H, dd, $J = 13.7, 7.7$ Hz, H-7a, 7a'), 2.48 (2H, dd, $J = 13.7, 7.7$ Hz, H-7b, 7b'), 2.16 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 146.4 C (C-2, 2'), 144.1 (C-1, 1'), 132.3 (C-4, 4'), 121.4 (C-5, 5'), 114.3 (C-6, 6'), 111.3 (C-3, 3'), 73.5 (C-9, 9'), 56.0 (2, 2'-OMe), 46.6 (C-8, 8') 39.4 (C-7, 7')。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为 shonanin。

化合物 **4**: 无色油状物, 分子式为 $C_{16}H_{22}O_4$; ESI-MS m/z : 279 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 7.70 (2H, dd, $J = 7.0, 3.7$ Hz, H-3, 6), 7.50 (2H, dd, $J = 7.0, 3.7$ Hz, H-4, 5), 4.29 (4H, t, $J = 6.5$ Hz, H-1', 1''), 1.70 (4H, m, H-2', 2''), 1.42 (4H, sextet, $J = 7.5$ Hz, H-3', 3''), 0.96 (6H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4', 4''); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 167.7 (COO-), 132.3 (C-1, 2), 130.9 (C-4, 5), 128.8 (C-3, 6), 65.6 (C-1', 1''), 30.6 (C-2', 2''), 19.2 (C-3', 3''), 13.7 (C-4', 4'')。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **5**: 橙色针晶 (甲醇), mp 255~256 °C, 分子式 $C_{15}H_{10}O_5$; ESI-MS m/z : 271 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 12.1 (1H, s,

1-OH), 12.0 (1H, s, 8-OH), 7.50 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-4), 7.17 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5), 7.08 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.59 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-7), 2.43 (3H, s, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 191.6 (C-9), 182.1 (C-10), 166.5 (C-1), 166.2 (C-8), 163.2 (C-6), 149.5 (C-3), 136.5 (C-5b), 134.1 (C-4a), 124.9 (C-2), 121.4 (C-4), 114.4 (C-1a), 110.3 (C-8b), 109.6 (C-7), 108.8 (C-5), 21.9 (CH₃)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为 1,6,8-三羟基-3-甲基蒽醌。

化合物 **6**: 黄白色粉末, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_4$; ESI-MS m/z : 191 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 2.07 (3H, s, 2-CH₃), 3.01 (3H, s, 5-CH₃), 6.14 (1H, s, H-3), 6.96 (2H, s, H-6, 8); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 176.3 (C-4), 163.2 (C-7), 162.4 (C-2), 160.8 (C-4'), 157.5 (C-9), 128.1 (C-2', 6'), 126.4 (C-5), 121.7 (C-1'), 116.1 (C-10), 115.9 (C-3', 5'), 115.0 (C-6), 104.4 (C-3), 102.5 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为 2,5-二甲基-7-羟基-色原酮。

化合物 **7**: 黄色胶状物, 分子式为 $C_{13}H_{14}O_4$; ESI-MS m/z : 235.09 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.55 (1H, s, H-8), 6.52 (1H, s, H-6), 5.97 (1H, s, H-3), 4.12 (1H, m, H-2'), 2.72 (2H, d, $J = 5.8$ Hz, H-1'), 2.69 (3H, s, H-11), 1.21 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-3'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 182.0 (C-4), 167.0 (C-2), 162.9 (C-7), 161.3 (C-9), 143.6 (C-5), 118.0 (C-3), 115.6 (C-10), 112.5 (C-6), 101.8 (C-8), 66.3 (C-2'), 44.2 (C-1'), 23.5 (C-11), 23.1 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为 2-(2'-羟丙基)-5-甲基-7-羟基色酮。

化合物 **8**: 淡黄色粉末, 分子式 $C_{16}H_{12}O_5$; 1H -NMR (400 MHz, C_5C_5N) δ : 13.70 (1H, s, H-7), 7.97 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.29 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.96 (1H, s, H-3), 6.73 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.64 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 3.79 (3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5C_5N) δ : 166.2 (C-2), 104.4 (C-3), 183.2 (C-4), 158.5 (C-5), 99.0 (C-6), 165.2 (C-7), 93.3 (C-8), 163.1 (C-9), 106.3 (C-10), 122.5 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 163.3 (C-4'), 117.3 (C-3', 5'), 56.3 (5-OMe)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为 4',7-二羟基-5-甲氧基黄酮。

化合物 **9**: 黄色粉末, 分子式为 $C_{16}H_{12}O_5$; EI-MS

m/z : 300 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{C}_5\text{N}$) δ : 7.65 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 7.61 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.28 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 7.20 (1H, s, H-3), 6.86 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.76 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.81 (3H, s, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{C}_5\text{N}$) δ : 164.9 (C-2), 104.6 (C-3), 183.1 (C-4), 158.9 (C-5), 100.4 (C-6), 166.3 (C-7), 95.3 (C-8), 163.6 (C-9), 105.4 (C-10), 122.7 (C-1'), 110.7 (C-2'), 149.3 (C-3'), 152.8 (C-4'), 117.3 (C-5'), 122.9 (C-6'), 56.4 (3'-OMe)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为柯伊利素。

化合物 **10**: 黄色粉末, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$; ESI-MS m/z : 285 $[M-H]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.15 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2', 6'), 7.02 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3, 5), 6.53 (1H, s, H-8), 6.27 (1H, s, H-6), 12.17 (1H, s, 5-OH), 9.76 (1H, s, 7-OH), 9.50 (1H, s, 3-OH), 9.09 (1H, s, 4'-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 147.0 (C-2), 136.7 (C-3), 176.1 (C-4), 162.1 (C-5), 99.2 (C-6), 165.0 (C-7), 94.5 (C-8), 157.8 (C-9), 103.5 (C-10), 123.4 (C-1), 130.5 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 160.2 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为山柰酚。

化合物 **11**: 黄色粉末, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$; ESI-MS m/z : 269 $[M-H]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 7.92 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 181.7 (C-4), 164.3 (C-2), 163.7 (C-7), 161.5 (C-4'), 161.2 (C-5), 157.3 (C-9), 128.5 (C-2', 6'), 121.2 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 103.6 (C-10), 102.8 (C-3), 98.9 (C-6), 94.0 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为芹菜素。

化合物 **12**: 黄色针晶(甲醇), mp 271~273 °C, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.68 (1H, s, 5-OH), 7.54 (1H, s, H-2'), 7.41 (1H, s, H-6'), 6.88 (1H, s, H-5'), 6.38 (1H, s, H-8), 6.17 (1H, s, H-6), 3.75 (3H, s, 3- OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 155.6 (C-2), 137.7 (C-3), 177.9 (C-4), 156.3 (C-5), 98.6 (C-6), 164.2 (C-7), 93.6 (C-8), 161.3 (C-9), 104.1 (C-10), 120.8 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.2 (C-3'), 148.7 (C-4'), 115.4 (C-5'), 120.6 (C-6'), 59.9 (3- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化

合物 **12** 为 3-*O*-甲基槲皮素。

化合物 **13**: 黄色针晶(甲醇), mp 230~232 °C, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$; ESI-MS m/z : 287 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.88 (1H, s, 5-OH), 7.27 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-2', 6'), 7.02 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, s, H-6), 6.33 (1H, s, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 183.2 (C-4), 168.1 (C-2), 164.1 (C-7), 161.6 (C-5), 156.4 (C-4'), 155.1 (C-9), 143.3 (C-1'), 122.0 (C-2', 6'), 116.8 (C-3', 5'), 102.1 (C-10), 99.5 (C-3), 94.1 (C-6), 86.9 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为 6-demethoxy-capillarisin。

化合物 **14**: 黄白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$; ESI-MS m/z : 255 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.86 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 7.80 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 6.90 (1H, m, H-8), 6.87 (2H, m, H-3', 5'), 6.83 (1H, m, H-6), 6.66 (1H, s, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 176.3 (C-4), 163.2 (C-7), 162.4 (C-2), 160.8 (C-4'), 157.5 (C-9), 128.1 (C-2', 6'), 126.4 (C-5), 121.7 (C-1'), 116.1 (C-10), 115.9 (C-3', 5'), 115.0 (C-6), 104.4 (C-3), 102.5 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为 7,4'-二羟基黄酮。

化合物 **15**: 淡黄色粉末, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$; ESI-MS m/z : 285 $[M-H]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.58 (1H, s, H-6'), 7.56 (1H, s, H-2'), 7.05 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.82 (1H, s, H-8), 6.60 (1H, s, H-6), 6.35 (1H, s, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 181.7 (C-4), 164.4 (C-2), 163.9 (C-7), 161.5 (C-9), 157.4 (C-5), 149.8 (C-4'), 145.8 (C-3'), 121.5 (C-1'), 119.0 (C-6'), 116.1 (C-5'), 113.4 (C-2'), 103.7 (C-10), 102.9 (C-3), 99.0 (C-6), 93.9 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为木犀草素。

化合物 **16**: 黄色粉末, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$; ESI-MS m/z : 272.9 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 2.68 (1H, m, H-3a), 3.00 (1H, m, H-3b), 5.31 (1H, d, $J = 12.3$ Hz, H-2), 6.36 (1H, s, H-8), 6.50 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-6), 6.80 (2H, brs, H-2', 6), 6.94 (1H, brs, H-5'), 7.72 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 193.6 (C-4), 166.7 (C-7), 165.5 (C-9), 147.8 (C-3'), 146.4 (C-4'), 132.0 (C-1'), 129.8 (C-5), 119.2 (C-6'), 116.3 (C-5'), 115.0

(C-10), 114.7 (C-2'), 111.7 (C-6), 103.8 (C-8), 81.0 (C-2), 44.9 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **16** 为 butin。

化合物 **17**: 黄色针晶(甲醇), mp 220~222 °C, 分子式为 C₁₅H₁₂O₄; ESI-MS *m/z*: 257 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.73 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5), 7.32 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.50 (1H, dd, *J* = 8.8, 2.3 Hz, H-6), 6.36 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 5.37 (1H, dd, *J* = 13.1, 3.0 Hz, H-2), 3.05 (1H, dd, *J* = 16.9, 13.1 Hz, H-3b), 2.69 (1H, dd, *J* = 16.9, 3.0 Hz, H-3a); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 193.6 (C-4), 166.8 (C-7), 165.6 (C-9), 158.9 (C-4'), 131.4 (C-1'), 129.9 (C-5), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 115.0 (C-10), 111.7 (C-6), 103.8 (C-8), 81.0 (C-2), 44.9 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **17** 为甘草素。

化合物 **18**: 黄色粉末, 分子式为 C₁₅H₁₂O₆; ESI-MS *m/z*: 287 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 2.65 (1H, d, *J* = 16.9 Hz, H-3b), 5.34 (1H, d, *J* = 11.4 Hz, H-2), 5.85 (2H, s, H-6, 8), 6.72 (1H, m, H-5'), 6.82 (1H, m, H-6'), 6.84 (1H, m, H-2'), 12.11 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 78.5 (C-2), 42.1 (C-3), 196.3 (C-4), 162.9 (C-5), 95.8 (C-6), 166.7 (C-7), 95.0 (C-8), 163.4 (C-9), 101.8 (C-10), 129.5 (C-1'), 114.3 (C-2'), 145.2 (C-3'), 145.7 (C-4'), 115.4 (C-5'), 118.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **18** 为圣草酚。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局. 中华本草(傣药卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005.
- [2] 云南省食品药品监督管理局. 云南省中药材标准. 第三册·傣族药 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 2008.
- [3] 杜文鹏, 徐 彭, 刘 波, 等. 毛竹笋化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2015, 46(3): 334-338.
- [4] Sy L K, Brown G D. Novel phenylpropanoids and lignans from *Illicium verum* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(8): 987-992.
- [5] 孙 奕, 吕阿丽, 魏 岚, 等. 石菖蒲的化学成分研究 (II) [J]. 中国药物化学杂志, 2008(2): 135-137.
- [6] Zhou Z L, Jin B, Yin W Q, *et al*. Components in *Antineoplastic actinomycete* strain (N2010-37) of bottom mud in Mangrove [J]. *Chin Herb Med*, 2011, 3(3): 165-167.
- [7] 张倩睿, 梅之南, 杨光忠, 等. 白花丹化学成分的研究 [J]. 中药材, 2007, 30(5): 558-560.
- [8] 王闪闪, 黄文忠, 曾广智, 等. 铁刀木化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2019, 44(4): 712-716.
- [9] 王 鹏, 刘金平, 詹 妮, 等. 祖师麻叶化学成分的研究 [J]. 特产研究, 2011, 33(2): 34-36.
- [10] 易军鹏, 朱文学, 马海乐, 等. 牡丹籽的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(4): 604-607.
- [11] 丁晨旭, 周凌云, 纪兰菊, 等. 藏药细穗香薷的化学成分 [J]. 西北植物学报, 2004, 24(6): 1093-1095.
- [12] 钟雪敏, 黄晓君, 陈凌云, 等. 鲁桑枝中黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(8): 1898-1901.
- [13] 赵丹丹, 李丹毅, 华会明, 等. 文冠果花中一个新的单萜类化合物 [J]. 中草药, 2013, 44(1): 11-15.
- [14] Kijjoa A, Vieira L M, Pereira, *et al*. Further constituents of *Achillea ageratum* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(4): 555-558.
- [15] 何春年, 高微微, 徐文燕, 等. 紫花苜蓿黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2008, 39(12): 1783-1785.
- [16] 陈封政, 向清祥, 李书华. 孑遗植物桫欏叶化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2008, 28(6): 1246-1249.
- [17] Lee M H, Lin Y P, Zhan G R. Bioactive constituents of *Spatholobus suberectus* in regulating tyrosinase-related proteins and mRNA in HEMn cells [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(12): 1262-1270.
- [18] 李 辉, 左文健, 梅文莉, 等. 海南大风子枝条的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2011, 21(2): 144-146.
- [19] 卢汝梅, 陈 娜, 黄业玲, 等. 壮药九龙盘的化学成分研究 [J]. 广西师范大学学报: 自然科学版, 2018, 36(4): 84-89.