

紫藤茎中的异黄酮类化学成分研究

彭志茹¹, 汪芝香¹, 赵建平², 许琼明^{1*}, 杨世林^{1,3}

1. 苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123

2. 美国密西西比大学国家天然产物研究中心, 密西西比 牛津 38677

3. 江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330006

摘要: 目的 研究紫藤属植物紫藤 *Wisteria sinensis* 茎的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法及半制备高效液相色谱等方法分离纯化, 并结合理化性质和现代波谱技术鉴定化合物结构。结果 从紫藤茎甲醇提取物中分离得到 14 个异黄酮类化合物, 分别鉴定为鸢尾黄素-7-*O*- β -D-(6"-*O*-乙酰基)-葡萄糖苷 (1)、7,3',4'-三羟基异黄酮 (2)、芒柄花黄素 (3)、阿佛洛莫生 (4)、樱黄素 (5)、鹰嘴豆芽素 A (6)、7,3',5'-三羟基-4'-甲氧基异黄酮 (7)、8-甲雷杜辛 (8)、鸢尾苷 (9)、染料木苷 (10)、降紫香苷 (11)、芒柄花苷 (12)、葛花宁 (13)、苦参醇 O (14)。结论 化合物 1 是新化合物, 命名为鸢尾苷 A; 化合物 2、5、7、9~11、13、14 为首次从紫藤属植物中分离得到。

关键词: 紫藤; 异黄酮; 鸢尾黄素-7-*O*- β -D-(6"-*O*-乙酰基)-葡萄糖苷; 鸢尾苷 A; 樱黄素; 葛花宁; 苦参醇 O

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2020)15-3850-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.15.002

Study on isoflavones isolated from stems of *Wisteria sinensis*

PENG Zhi-ru¹, WANG Zhi-xiang¹, ZHAO Jian-ping², XU Qiong-ming¹, YANG Shi-lin^{1,3}

1. College of Pharmaceutical Sciences, Soochow University, Suzhou 215123, China

2. National Center for Natural Products Research, University of Mississippi, Oxford 38677, America

3. College of Pharmaceutical Sciences, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the stems of *Wisteria sinensis*. **Methods** The 14 chemical constituents were isolated and purified by silica gel, polyamide, Sephadex LH-20 column chromatography, and semi-preparative HPLC, and their chemical structures were identified by physico-chemical constants and spectral data. **Results** Fourteen isoflavones were isolated from the methanol extract of the stems of *W. sinensis* and identified as tectorigenin-7-*O*- β -D-(6"-*O*-acetyl)-glucoside (1), 7,3',4'-trihydroxyisoflavanone (2), formononetin (3), afmosin (4), prunetin (5), biochanin A (6), gliricidin (7), 8-*O*-methylreusyn (8), tectoridin (9), genistin (10), sissotrin (11), ononin (12), kakkaniin (13), and kushenol O (14). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named as tectoridin A, and compounds 2, 5, 7, 9—11, 13, and 14 are obtained from the genus *Wisteria* for the first time.

Key words: *Wisteria sinensis* (Sims) Sweet; isoflavone; tectorigenin-7-*O*- β -D-(6"-*O*-acetyl)-glucoside; tectoridin A; prunetin; kakkaniin; kushenol O

紫藤 *Wisteria sinensis* (Sims) Sweet 是豆科紫藤属植物, 又名藤萝、黄纤藤、岩搬豆等^[1]。紫藤资源丰富, 除了广泛应用于东方国家的庭院装饰, 它还有很多其他的用途如药用。已有研究表明, 紫藤瘤具有杀虫、止痛、解毒等功效^[2], 可用于肝炎、胃癌、乳腺癌、皮肤癌^[3-6]的治疗。有资料记载, 紫藤茎性温, 味甘苦, 有小毒, 可用于治疗蛔虫病、吐泻、关节疼痛^[7], 这与紫藤瘤的药效有相似之处。

现代化学研究发现紫藤茎中含有紫藤瘤化学成分类似物, 如紫藤皂苷^[8]。所以能否利用资源丰富的紫藤茎代替紫藤瘤发挥药效值得进一步研究。为了明确紫藤茎的药效物质基础, 对其甲醇提取物进行了系统的化学成分研究, 从中分离得到了 14 个异黄酮类化合物, 分别鉴定为鸢尾黄素-7-*O*- β -D-(6"-*O*-乙酰基)-葡萄糖苷 [tectorigenin-7-*O*- β -D-(6"-*O*-acetyl)-glucoside, 1]、7,3',4'-三羟基异黄酮 (7,3',4'-

收稿日期: 2020-03-11

作者简介: 彭志茹, 女, 硕士研究生。E-mail: 18260091978@163.com

*通信作者 许琼明, 男, 教授, 主要从事中药活性成分研究。E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn

trihydroxyisoflavanone, **2**)、芒柄花黄素(formononetin, **3**)、阿佛洛莫生(afomosin, **4**)、樱黄素(prunetin, **5**)、鹰嘴豆芽素 A(biochanin A, **6**)、7,3',5'-三羟基-4'-甲氧基异黄酮(gliciridin, **7**)、8-甲雷杜辛(8-O-methylretusin, **8**)、鸢尾苷(tectoridin, **9**)、染料木苷(genistin, **10**)、降紫香苷(sissotrin, **11**)、芒柄花苷(ononin, **12**)、葛花宁(kakkanin, **13**)、苦参醇 O(kushenol O, **14**)。其中, 化合物 **1** 是新化合物, 命名为鸢尾苷 A; 化合物 **2**、**5**、**7**、**9**~**11**、**13**、**14** 为首次从紫藤属植物中分离得到。

1 仪器与材料

AVANCE III 600 MHz 核磁共振仪(德国布鲁克公司); QTrap 4500+型质谱仪(加拿大 AB SCIEX 公司); 半制备高效液相色谱仪(LC-20AB, SPD-20A, 日本岛津公司); C₁₈ 半制备色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μm, 美国 Kromsil 公司); Sephadex LH-20(美国 GE 公司); EL204 电子天平(梅特勒-托利多仪器公司); 旋转蒸发仪(东京理化器械独资工厂); 化学试剂(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氘代试剂(德国 Merck 公司); HSGF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板(烟台江友硅胶开发有限公司); 柱色谱用硅胶(青岛海洋化工有限公司); 聚酰胺粉(国药集团化学试剂苏州有限公司)。

紫藤茎于 2015 年 11 月采集于湖北蕲春, 由苏州大学药学院李笑然教授鉴定为紫藤 *Wisteria sinensis* (Sims) Sweet 的茎。药材标本(141018)保存于苏州大学药学院标本室。

2 提取与分离

干燥的紫藤茎 100 kg 粉碎, 用 6 倍量工业甲醇浸提 3 次, 每次 24 h, 日间每隔 2 h 搅拌 1 次, 滤过, 滤液浓缩, 得到药材甲醇提取液浸膏 6 L。用水将浸膏充分分散, 再依次用石油醚、二氯甲烷及醋酸乙酯反复多次萃取, 各个部分萃取液减压回收溶剂, 得到石油醚萃取物(未干)、二氯甲烷萃取物(未干)、醋酸乙酯萃取物浸膏 292 g。二氯甲烷萃取物过 ODS 中压柱, 用甲醇-水(10:90→80:20)梯度洗脱, 得到 6 个洗脱部位 Fr. A~F。其中 Fr. C 经过 ODS 中压柱分离, 用甲醇-水梯度洗脱(10:90→70:30)得到 Fr. C1~C5。Fr. C2 经过半制备液相(甲醇-水 40:60)分离纯化得到化合物 **6** ($t_R=21.5$ min, 6.0 mg)。Fr. D 经过半制备液相(甲醇-水 38:62)分离纯化得到化合物 **3** ($t_R=25.0$ min,

6.0 mg)、**4** ($t_R=22.5$ min, 2.0 mg)。Fr. F 经过硅胶中压柱色谱, 用二氯甲烷-甲醇(95:5→80:20)梯度洗脱得到 3 个洗脱部位, 分别为 Fr. F1~F3。Fr. F3 经过半制备液相(甲醇-水 40:60)分离纯化得到化合物 **5** ($t_R=21.0$ min, 10.0 mg)。醋酸乙酯萃取物浸膏 292 g 用甲醇溶解时, 沉淀经重结晶纯化得化合物 **9** (4.0 g); 上清液浓缩后过 200~300 目减压硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇(95:5→80:20)梯度洗脱, 得到 5 个洗脱部位, 分别为 Fr. a~e。Fr. b 过硅胶柱色谱二次减压, 用石油醚-醋酸乙酯(80:20→20:80)梯度洗脱得到 Fr. b1~b7。Fr. b4 经过半制备液相色谱(甲醇-水 43:57)分离纯化得到化合物 **2** ($t_R=18.5$ min, 2.0 mg)、**7** ($t_R=16.0$ min, 7.0 mg); Fr. b5 经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(MeOH)得到化合物 **10** (12.0 mg); Fr. b6 用甲醇溶解, 沉淀重结晶得到化合物 **11** (1.0 g), 上清液经过中压硅胶柱, 用二氯甲烷-甲醇(95:5→70:30)得到 8 个洗脱部位 Fr. b6a~b6h。Fr. b6d 经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)得到 Fr. b6d1~b6d3。Fr. b6d2 经过半制备液相色谱(甲醇-水 36:64)分离纯化得到化合物 **1** ($t_R=18.0$ min, 23.0 mg)。Fr. c 用半制备液相色谱(甲醇-水 35:65)分离纯化得到化合物 **12** ($t_R=26.0$ min, 5.0 mg); Fr. d 用中压聚酰胺柱, 经过甲醇-水(10:90→50:50)梯度洗脱, 得到 8 个洗脱部位 Fr. d1~d8。Fr. d2 经过半制备液相色谱(甲醇-水 38:62)分离纯化得到化合物 **8** ($t_R=24.0$ min, 4.0 mg)。Fr. d5 用半制备液相色谱(甲醇-水 28:72)分离纯化得到化合物 **13** ($t_R=22.5$ min, 11.0 mg)、**14** ($t_R=24.5$ min, 3.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末(甲醇), mp 263~264 °C, $[\alpha]_D^{28} -43$ (c 0.1, MeOH); UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 208, 265, 331 (sh); IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 398, 1 634, 1 576, 1 459, 1 289; FeCl₃ 和 Molish 反应呈阳性。HR-ESI-MS 给出其准分子离子峰 m/z : 527.117 2 [M+Na]⁺(计算值 527.116 5), 结合 ¹H-、¹³C-NMR 以及 2D-NMR 数据推测分子式为 C₂₄H₂₄O₁₂, 不饱和度是 13。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据见表 1。¹³C-NMR 谱中显示出 24 个碳信号, 包括 10 个季碳信号(δ_C 181.2, 171.3, 157.5, 156.3, 153.2, 153.0, 132.6, 123.1, 121.5, 107.0)、1 个甲基碳信号(δ_C 19.0)、1 个甲氧基碳信号(δ_C 60.1)、1 个亚甲基碳信号(δ_C 63.3)和 11

表 1 化合物 1 的 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) 和 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) 数据
Table 1 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) and ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) data of compound 1

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
2	8.08 (1H, s)	154.0	4'		157.5
3		123.1	5'	6.82 (1H, d, $J = 7.0$ Hz)	114.9
4		181.2	6'	7.35 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	129.9
5		153.2	1''	5.03 (1H, d, $J = 7.0$ Hz)	100.5
6		132.6	2''	3.56 (1H, m)	73.3
7		156.3	3''	3.52 (1H, m)	76.4
8	6.77 (1H, s)	94.2	4''	3.40 (1H, m)	70.1
9		153.0	5''	3.70 (1H, m)	74.2
10		107.0	6''	4.21 (1H, m), 4.43 (1H, m)	63.3
1'		121.5	7''		171.3
2'	7.35 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	129.9	8''	2.06 (3H, s)	19.0
3'	6.82 (1H, d, $J = 7.0$ Hz)	114.9	6-OCH ₃	3.86 (3H, s)	60.1

个次甲基碳信号 (δ_{C} 154.0, 129.9, 129.9, 114.9, 114.9, 100.5, 94.2, 76.4, 74.2, 73.3, 70.1)。将化合物 1 与文献报道^[9]中化合物鸢尾苷核磁数据相比较, 发现二者碳谱数据相近, 化合物 1 多出 1 个 δ_{C} 171.3 的羰基碳和 1 个 δ_{C} 19.4 的甲基碳。结合 HSQC 谱, 从 HMBC 谱中 (图 1) 发现甲基碳的 H-8'' (δ_{H} 2.06) 和 C-7'' (δ_{C} 171.3) 相关, 说明化合物 1 比鸢尾苷多出 1 个乙酰基结构片段。HMBC 谱中葡萄糖的 H-1'' (δ_{H} 5.03) 与 C-7 (δ_{C} 156.3) 相关, 说明糖连接在鸢尾黄素母核的 C-7 位上。此外, 从糖端基质子信号 δ_{H} 5.03 (d, $J = 7.0$ Hz) 的偶合常数判断苷键的构型为 β 型。化合物 1 与鸢尾苷核磁数据相比, 葡萄糖的 C-5'' 位化学位移值由 77.4 变为 74.2, 向高场位移了 3.2, 而葡萄糖的 C-6'' 位化学位移值由 60.9 变为 63.3, 向低场位移了 2.4。说明葡萄糖 C-6'' 位的羟基可能被酯化。再结合 HMBC 谱中 H-6'' (δ_{H} 4.21) 与 C-7'' (δ_{C} 171.3)、C-5'' (δ_{C} 74.2) 相关, 可以推测出葡

萄糖的 C-6'' 位的羟基被乙酰化。

综上所述, 化合物 1 的结构确定为鸢尾黄素-7-*O*- β -D-(6''-*O*-乙酰基)-葡萄糖苷, 为 1 个新化合物, 命名为鸢尾苷 A。结构见图 1。

化合物 2: 淡褐色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 271 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.09 (1H, s, H-2), 8.04 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 7.01 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.94 (1H, dd, $J = 2.0, 9.0$ Hz, H-6), 6.84 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.83 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 6.82 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 176.7 (C-4), 163.2 (C-7), 158.3 (C-9), 153.3 (C-2), 145.2 (C-4'), 144.8 (C-3'), 127.1 (C-5), 124.6 (C-3), 123.4 (C-1), 120.3 (C-6'), 116.8 (C-10), 116.1 (C-2'), 115.0 (C-6), 114.9 (C-5'), 101.8 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 2 为 7,3',4'-三羟基异黄酮。

化合物 3: 黄色粉末 (吡啶); ESI-MS m/z : 267 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.44 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 8.12 (1H, s, H-2), 7.76 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.23 (1H, dd, $J = 2.5, 8.5$ Hz, H-6), 7.14 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 7.06 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 3.68 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 175.4 (C-4), 164.7 (C-7), 159.7 (C-4'), 158.5 (C-9), 152.4 (C-2), 130.6 (C-2', 6'), 127.9 (C-5), 125.2 (C-1'), 124.3 (C-3), 117.3 (C-10), 116.0 (C-6), 113.9 (C-3', 5'),

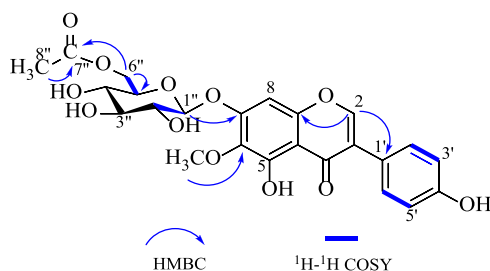


图 1 化合物 1 主要的 HMBC 及 ^1H - ^1H COSY 相关
Fig. 1 Key HMBC and ^1H - ^1H COSY correlation of compound 1

102.9 (C-8), 55.0 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **3** 为芒柄花黄素。

化合物 **4**: 白色粉末 (吡啶); ESI-MS m/z : 299 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₇H₁₄O₅。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 8.61 (1H, s, H-2), 7.91 (1H, s, H-5), 7.80 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.21 (1H, s, H-8), 7.06 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 3.72 (3H, s, 6-OCH₃), 3.68 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 175.1 (C-4), 159.7 (C-4'), 154.4 (C-7), 152.9 (C-9), 152.3 (C-2), 147.6 (C-6), 130.6 (C-2', 6'), 125.4 (C-3), 123.8 (C-1'), 117.3 (C-10), 114.0 (C-3', 5'), 105.5 (C-5), 103.8 (C-8), 55.7 (6-OCH₃), 55.0 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **4** 为阿佛洛莫生。

化合物 **5**: 黄色粉末 (吡啶); ESI-MS m/z : 283 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₆H₁₂O₅。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 8.16 (1H, s, H-2), 7.69 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.27 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.61 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.54 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 3.73 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 181.1 (C-4), 165.7 (C-7), 163.0 (C-5), 159.1 (C-4'), 158.1 (C-9), 153.5 (C-2), 130.8 (C-2', 6'), 123.6 (C-1'), 121.9 (C-3), 116.1 (C-3', 5'), 106.5 (C-10), 98.4 (C-6), 92.4 (C-8), 55.7 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为樱黄素。

化合物 **6**: 淡黄色粉末 (吡啶); ESI-MS m/z : 283 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₆H₁₂O₅。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 8.11 (1H, s, H-2), 7.68 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.06 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.74 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.66 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 3.69 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 180.8 (C-4), 165.9 (C-7), 163.4 (C-5), 159.9 (C-4'), 158.4 (C-9), 153.4 (C-2), 130.5 (C-2', 6'), 123.7 (C-3), 123.0 (C-1'), 114.1 (C-3', 5'), 105.5 (C-10), 100.0 (C-6), 94.4 (C-8), 55.0 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为鹰嘴豆芽素 A。

化合物 **7**: 白色粉末 (吡啶); ESI-MS m/z : 299 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₆H₁₂O₆。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 8.38 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-5), 8.15 (1H, s, H-2), 7.35 (2H, s, H-2', 6'), 7.22 (1H, dd, J = 2.0, 9.0 Hz, H-6), 7.10 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 4.02 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 175.4 (C-4), 165.1 (C-7), 158.4 (C-9), 152.6 (C-2), 152.0

(C-3', 5'), 136.9 (C-4'), 128.9 (C-1'), 127.9 (C-5), 124.8 (C-3), 117.1 (C-10), 116.2 (C-6), 109.5 (C-2', 6'), 102.9 (C-8), 60.0 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **7** 为 7,3',5'-三羟基-4'-甲氧基异黄酮。

化合物 **8**: 浅黄色粉末 (吡啶); ESI-MS m/z : 297 [M-H]⁻, 分子式 C₁₇H₁₄O₅。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 8.30 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-5), 8.20 (1H, s, H-2), 7.89 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-6), 7.73 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.06 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 4.12 (3H, s, 8-OCH₃), 3.68 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 175.4 (C-4), 159.8 (C-4'), 155.1 (C-7), 152.7 (C-2), 150.8 (C-9), 138.0 (C-8), 130.5 (C-2'), 130.5 (C-6'), 124.8 (C-1'), 124.3 (C-3), 121.5 (C-5), 120.7 (C-10), 115.2 (C-6), 114.0 (C-3'), 114.0 (C-5'), 61.4 (8-OCH₃), 55.0 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为 8-甲雷杜辛。

化合物 **9**: 白色粉末 (吡啶); ESI-MS m/z : 461 [M-H]⁻, 分子式 C₂₂H₂₂O₁₁。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 8.13 (1H, s, H-2), 7.70 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.29 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 7.18 (1H, s, H-8), 5.82 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1''), 4.62 (1H, dd, J = 1.5, 12.0 Hz, H-6''a), 4.06 (3H, s, 6'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 181.4 (C-4), 159.1 (C-4'), 157.4 (C-5), 154.2 (C-7), 153.7 (C-2), 153.1 (C-9), 133.5 (C-6), 130.8 (C-2', 6'), 123.1 (C-3), 121.9 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 107.5 (C-10), 101.8 (C-1''), 94.6 (C-8), 79.1 (C-5''), 78.3 (C-3''), 74.4 (C-2''), 71.0 (C-4''), 62.3 (C-6''), 60.6 (6'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为鸢尾苷。

化合物 **10**: 白色粉末 (吡啶); ESI-MS m/z : 431 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₀。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 8.10 (1H, s, H-2), 7.67 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.27 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.92 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.85 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.79 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 4.58 (1H, dd, J = 1.5, 12.0 Hz, H-6''a); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 181.1 (C-4), 163.8 (C-7), 162.8 (C-5), 159.1 (C-4'), 157.8 (C-9), 153.6 (C-2), 130.7 (C-2', 6'), 123.6 (C-1'), 121.8 (C-3), 116.1 (C-3', 5'), 107.1 (C-10), 101.5 (C-1''), 100.4 (C-6), 94.9 (C-8), 79.0 (C-5''), 78.2 (C-3''), 74.5 (C-2''), 70.9 (C-4''), 62.1 (C-6'')。以上数

据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为 5,7,4'-三羟基异黄酮-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末 (吡啶); ESI-MS m/z : 445 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{22}H_{22}O_{10}$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 8.12 (1H, s, H-2), 7.66 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.06 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.93 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.86 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 5.79 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-1''), 3.69 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 180.9 (C-4), 163.9 (C-7), 162.9 (C-5), 160.0 (C-4'), 157.8 (C-9), 153.8 (C-2), 130.5 (C-2', 6'), 123.4 (C-3), 123.3 (C-1'), 114.1 (C-3', 5'), 107.1 (C-10), 101.5 (C-1''), 100.5 (C-6), 94.9 (C-8), 79.0 (C-5''), 78.2 (C-3''), 74.5 (C-2''), 70.9 (C-4''), 62.1 (C-6''), 55.0 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为降紫香昔。

化合物 **12**: 浅黄色粉末 (吡啶); ESI-MS m/z : 429 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{22}H_{22}O_9$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 8.36 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 8.11 (1H, s, H-2), 7.74 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.28 (1H, dd, $J = 2.0, 9.0$ Hz, H-6), 7.06 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.79 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.69 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 175.3 (C-4), 162.2 (C-7), 159.8 (C-4'), 157.6 (C-9), 152.9 (C-2), 130.5 (C-2'), 130.5 (C-6'), 127.5 (C-5), 124.8 (C-1'), 124.5 (C-3), 119.5 (C-10), 115.8 (C-6), 114.0 (C-3'), 114.0 (C-5'), 104.0 (C-8), 101.6 (C-1''), 79.0 (C-5''), 78.2 (C-3''), 74.6 (C-2''), 71.0 (C-4''), 62.2 (C-6''), 55.0 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **12** 为芒柄花昔。

化合物 **13**: 白色粉末 (吡啶); ESI-MS m/z : 577 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{27}H_{30}O_{14}$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 8.13 (1H, s, H-2), 7.62 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.08 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.05 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.84 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 5.67 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.95 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'''a), 3.70 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 180.9 (C-4), 163.9 (C-7), 162.7 (C-5), 159.9 (C-4'), 157.9 (C-9), 153.9 (C-2), 130.5 (C-2', 6'), 123.3 (C-1', 3), 114.1 (C-3', 5'), 107.2 (C-10), 105.9 (C-1'''), 101.7 (C-1''), 100.6 (C-6), 95.2 (C-8), 78.2 (C-3''), 78.0 (C-3'''), 77.3 (C-5''), 74.8

(C-2''), 74.4 (C-2'''), 71.2 (C-4''), 70.8 (C-4'''), 70.0 (C-6''), 66.9 (C-5'''), 55.1 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **13** 为葛花宁。

化合物 **14**: 白色粉末 (吡啶); ESI-MS m/z : 561 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{27}H_{30}O_{13}$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 8.38 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 8.11 (1H, s, H-2), 7.67 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.59 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 7.31 (1H, dd, $J = 1.5, 8.0$ Hz, H-6), 7.03 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 3.69 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 175.3 (C-4), 162.2 (C-7), 159.7 (C-4'), 157.8 (C-9), 152.8 (C-2), 130.5 (C-2'), 130.5 (C-6'), 127.5 (C-5), 124.9 (C-3), 124.4 (C-1'), 119.6 (C-10), 116.0 (C-6), 114.0 (C-3'), 114.0 (C-5'), 106.0 (C-1'''), 104.4 (C-8), 101.9 (C-1''), 78.3 (C-3''), 78.1 (C-3'''), 77.5 (C-5''), 74.8 (C-2''), 74.5 (C-2'''), 71.3 (C-4''), 70.9 (C-4'''), 70.0 (C-6''), 66.9 (C-5'''), 55.0 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **14** 为苦参醇 O。

参考文献

- [1] 《万县中草药》编写组. 万县中草药 [M]. 重庆: 四川省万县地区卫生局, 1977.
- [2] 冯洪钱, 冯新英, 王 成. 日本《假名安骥集》疑难土草药考注 [J]. 农业考古, 2008, 4: 281-284.
- [3] Udayama M, Ohkawa M, Yoshida N, *et al.* Structures of three new oleanene glucuronides isolated from *Lathyrus palustris* var. *pilosus* and hepatoprotective activity [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 22(2): 203-206.
- [4] 林博夫. 中药 W、T、T、C 治疗胃癌获显效 [J]. 广西中医药, 1983, 6(4): 48.
- [5] Konoshima T, Kokumai M, Kozuka M, *et al.* Anti-tumor-promoting activities of afromosin and soyasaponin I isolated from *Wistaria brachybotrys* [J]. *J Nat Prods*, 1992, 55(12): 1776-1778.
- [6] Konoshima T, Takasaki M, Kozuka M, *et al.* Anti-tumor promoting activities of isoflavonoids from *Wistaria brachybotrys* [J]. *Biol Pharm Bull*, 1997, 20(8): 865-868.
- [7] 江西药科学学校革命委员会. 草药手册 [M]. 南昌: 江西药科学学校革命委员会, 1970.
- [8] Kinjo J, Fujishima Y, Saino K, *et al.* Five new triterpene glycosides from *Wisteria brachybotrys* (*Leguminosae*) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(4): 636-640.
- [9] 尹俊亭, 仲 英, 孙敬勇, 等. 葛花化学成分的研究 (I) [J]. 中草药, 2006, 37(3): 350-352.
- [10] 王振月, 王宗权, 周亚滨, 等. 苏木化学成分的研究 (I)

- [J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(4): 590-593.
- [11] 叶江海, 李继新, 徐 君, 等. 黔产细锥香茶菜中化学成分的研究 [J]. 中草药, 2018, 49(13): 2972-2977.
- [12] Murthy M S R, Rao E V, Ward R S. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of isoflavones [J]. *Magnetic Resonance Chem*, 1986, 24(3): 225-230.
- [13] Wang Y, Tang Y, Liu C, *et al.* Determination and isolation of potential α -glucosidase and xanthine oxidase inhibitors from *Trifolium pratense* L. by ultrafiltration liquid chromatography and high-speed countercurrent chromatography [J]. *Med Chem Res*, 2016, 25(5): 1020-1029.
- [14] 湛 欣. 红车轴草异黄酮的分离及生物活性的研究 [D]. 武汉: 武汉工业学院, 2008.
- [15] 成 军, 王京丽, 梁 鸿, 等. 丰城鸡血藤化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(15): 1921-1926.
- [16] Pilar P, Yoko O-F, Luiz M. F, *et al.* Chemical constituents of the bark of *Dipteryx alata* Vogel, an active species against *Bothrops jararacussu* Venom [J]. *Molecules*, 2010, 15(11): 8193-8204.
- [17] Xu Y L, Ma Y B, Xiong J. Isoflavonoids of *Iris tectorum* [J]. *Acta Botan Yunnanica*, 1999, 21(1): 125-130.
- [18] 张 雪, 宋启示. 锈毛千斤拔根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 865-868.
- [19] 王景华, 王亚琳, 楼凤昌. 槐树种子的化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2001, 32(6): 471-473.
- [20] 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.
- [21] 王付荣, 葛喜珍, 杨秀伟, 等. 通脉方化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(20): 61-69.
- [22] 张 翹, 马 悦, 高慧敏, 等. 苦参中非生物碱类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(20): 3520-3524.