

天山假狼毒的化学成分研究(III)

姚彩虹¹, 魏鸿雁², 马晓玲², 阿勒腾图娅², 陈刚^{2*}, 石磊岭^{2*}

1. 新疆大学生命科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830046

2. 新疆维吾尔自治区中药民族药研究所, 新疆 乌鲁木齐 830002

摘要: 目的 研究天山假狼毒 *Stelleropsis tianschanica* 的化学成分。方法 运用柱色谱方法对天山假狼毒 95%甲醇提取物进行分离纯化, 结合波谱技术与理化常数鉴定结构。结果 从天山假狼毒中分离得到了 12 个化合物, 包括黄酮类 7 个、木脂素类 2 个、其他类 3 个, 分别鉴定为羌花醇 A (1)、羌花醇乙 (2)、viburnolide A (3)、genkwanol B (4)、羌花酚 C (5)、瑞香酚 (6)、邻苯二甲酸二丙酯 (7)、邻苯二甲酸二异丁酯 (8)、1,3,5-三羟基-2-甲氧基苯 (9)、松柏苷 (10)、紫丁香酚苷 (11)、金合欢素 (12)。结论 化合物 1~2、5~6、9~12 均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 天山假狼毒; 黄酮类; 木脂素类; 金合欢素; 瑞香酚; 羌花醇 A; 羌花醇乙

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)23-5929-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.23.003

Chemical constituents of *Stelleropsis tianschanica* (III)

YAO Cai-hong¹, WEI Hong-yan², MA Xiao-ling², ALE Teng-tuya², CHEN Gang², SHI Lei-ling²

1. School of Life Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China

2. Xinjiang Institute of Chinese and Ethnic Medicine, Urumqi 830002, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from *Stelleropsis tianschanica*. **Methods** The constituents were isolated from *S. tianschanica* and purified by column chromatography, and the structures were identified by spectral analysis and chemical methods. **Results** A total of 12 compounds were isolated from *S. tianschanica*, including seven flavonoids compounds, two lignans compounds, and the other three compounds, and the structures were identified as wikstrol A (1), wikstrol B (2), viburnolide A (3), genkwanol B (4), genkwanol C (5), stelleranol (6), dipropyl phthalate (7), diisobutyl phthalate (8), 1,3,5-triol-2-methoxybenzene (9), coniferin (10), syringin (11), and acacetin (12). **Conclusion** Compounds 1—2, 5—6, 9—12 are isolated from the genus *Stelleropsis* for the first time.

Key words: *Stelleropsis tianschanica* (Pobed.); flavonoids; lignans; acacetin; daphneol; wikstrol A; wikstrol B

天山假狼毒 *Stelleropsis tianschanica* (Pobed.) 为瑞香科假狼毒属 *Stelleropsis* Pobed. 植物, 仅在我国新疆(昭苏)分布。其根入药, 味苦平, 有逐水祛痰, 破疾杀虫的功效^[1], 主治水肿腹胀, 痰、食、虫积, 心腹疼痛, 慢性气管炎, 咳嗽气喘, 淋结、皮肤、骨、附睾等结核, 疥癣, 痔瘕等症^[2-6]。目前, 国内外学者对狼毒进行过一些化学成分的研究, 主要报道的化合物有木脂素类、香豆素类、酚类等^[7-9]。临床上使用的狼毒科属十分混乱, 伪品较多, 正品为瑞香狼毒 *Stellera chamaejasme* L.^[10-11], 由于生长

环境独特, 在新疆偏远地区天山假狼毒常被用做狼毒的混淆品或伪品使用, 但是目前对天山假狼毒的文献较少。为进一步了解天山假狼毒的物质基础, 本实验对天山假狼毒 95%甲醇提取物进行了系统的分离研究, 分离得到了 12 个化合物, 分别鉴定为羌花醇 A (wikstrol A, 1)、羌花醇乙 (wikstrol B, 2)、viburnolide A (3)、genkwanol B (4)、羌花酚 C (genkwanol C, 5)、瑞香酚 (stelleranol, 6)、邻苯二甲酸二丙酯 (dipropyl phthalate, 7)、邻苯二甲酸二异丁酯 (diisobutyl phthalate, 8)、1,3,5-三羟基-

收稿日期: 2020-08-22

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金面上项目 (2018D01A37)

作者简介: 姚彩虹 (1995—), 女, 硕士, 研究方向为中药学。E-mail: 1260823993@qq.com

*通信作者 石磊岭 (1977—), 男, 硕士, 副研究员, 研究方向为药学研究。E-mail: shileiling@sina.com

陈刚 (1964—), 男, 高级实验师, 研究方向为中药学。E-mail: xjwscg@126.com

2-甲氧基苯 (1,3,5-triol-2-methoxybenzene, **9**)、松柏萜 (coniferin, **10**)、紫丁香酚苷 (syringin, **11**)、金合欢素 (acacetin, **12**)。其中, 化合物 **1**~**2**、**5**~**6**、**9**~**12** 均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 600 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); 赛默飞世 (ThermoFisher) LTQ-Orbitrap XL 液质联用仪 (美国 Thermo Fisher 公司); 柱色谱硅胶和薄层色谱用硅胶 G、H、GF₂₅₄ (青岛海洋化工有限公司); HW-40C 凝胶 (Toyopearl 公司); MCI (日本三菱化学公司), 常规试剂均为分析纯。

天山假狼毒采于新疆昭苏县 (2012 年 7 月), 经新疆中药民族药研究所贾晓光研究员鉴定为天山假狼毒 *S. tianschanica* (Pobed.), 标本 (20130706001) 保存于新疆维吾尔自治区中药民族药研究所。

2 提取与分离

取天山假狼毒根部 10 kg, 阴干, 粉碎, 用 10 倍量 95% 甲醇加热回流提取 3 次, 每次 3 h, 合并提取液, 回收溶剂, 浓缩后得总浸膏 2 189 g。总浸膏用水分散后, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次, 萃取液减压浓缩至干。最终得到石油醚部位浸膏 108 g、氯仿部位浸膏 455 g、醋酸乙酯部位浸膏 347 g、正丁醇部位浸膏 276 g, 取二氯甲烷部位 455 g 经硅胶 (100~200 目) 柱色谱, 氯仿-甲醇 (1:0~0:1) 梯度洗脱得到 10 个组分 Fr. 1~10。Fr. 8 (5.0 g) 进行硅胶柱色谱分离得到 6 个组分 Fr. 8-1~8-6。Fr. 8-1 (65 mg) 经 HPLC 半制备色谱分离 (YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μm, 70% 甲醇) 得到化合物 **1** (5.3 mg)、**2** (3.5 mg)。Fr. 8-2 (0.1 g) 经 HPLC 半制备色谱分离 (YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μm, 65% 甲醇) 得到化合物 **3** (6.8 mg)、**4** (4.9 mg)。Fr. 8-4 (0.43 g) 经 HPLC 半制备色谱分离 (YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μm, 55% 甲醇) 得到化合物 **5** (5.8 mg)、**6** (7.6 mg)。Fr. 8-5 (90.0 mg), 经 HPLC 半制备色谱分离 (YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μm, 48% 甲醇) 得到化合物 **7** (3.4 mg)、**8** (4.7 mg)。Fr. 9 (3.5 g) 经 HW40C 凝胶柱色谱分离, 得到 5 个组分 Fr. 9-1~9-5。Fr. 9-2 (0.6 g) 经 HPLC 半制备色谱分离 (YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μm, 80% 甲醇) 得到化合物 **9** (4.1 mg)。Fr. 9-4 (2.0 g) 经硅胶 (300~400 目) 柱色谱, 得到 5 个组分 Fr. 9-4-1~

9-4-5。Fr. 9-4-2 (0.2 g) 析出得到化合物 **10** (21 mg)。Fr. 9-4-3 (0.19 g) 经 HPLC 半制备色谱分离 (YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μm, 60% 甲醇) 得到化合物 **11** (4.2 mg)、**12** (3.9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 565 $[M+Na]^+$ 。结合 ¹³C-APT 谱确定分子式为 C₃₀H₂₂O₁₀。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 4.38 (1H, d, J = 6.6 Hz, H-2), 3.80 (1H, m, H-3), 4.88 (1H, d, J = 4.8 Hz, 3-OH), 2.57 (1H, dd, J = 16.2, 5.4 Hz, H-4a), 2.37 (1H, dd, J = 16.2, 7.2 Hz, H-4b), 5.94 (1H, s, H-6), 7.05 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.63 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.17 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6''), 6.34 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8''), 7.33 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-10'', 14''), 6.68 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-11', 13'), 13.31 (1H, s, 4'-OH), 10.73 (1H, s, 3-OH), 9.96 (1H, s, 5-OH), 9.27 (1H, s, 7-OH), 9.24 (1H, s, 5''-OH), 8.68 (1H, s, 7''-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 80.8 (C-2), 66.4 (C-3), 27.2 (C-4), 99.2 (C-4a), 156.2 (C-5), 95.3 (C-6), 153.8 (C-7), 98.7 (C-8), 154.4 (C-8a), 130.4 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 114.8 (C-3', 5'), 157.0 (C-4'), 162.5 (C-2''), 113.4 (C-3''), 182.0 (C-4''), 103.5 (C-4''a), 162.1 (C-5''), 98.7 (C-6''), 164.3 (C-7''), 93.5 (C-8''), 157.6 (C-8''a), 124.0 (C-9''), 130.4 (C-10'', 14''), 115.1 (C-11'', 13''), 159.7 (C-12'')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **1** 为尧花醇 A。

化合物 **2**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 565 $[M+Na]^+$ 。结合 ¹³C-APT 谱确定分子式为 C₃₀H₂₂O₁₀。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 4.43 (1H, d, J = 6.6 Hz, H-2), 3.46 (1H, m, H-3), 4.80 (1H, d, J = 4.8 Hz, 3-OH), 2.65 (1H, dd, J = 15.6, 5.4 Hz, H-4a), 2.34 (1H, dd, J = 15.6, 5.4 Hz, H-4b), 6.04 (1H, s, H-6), 6.64 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.51 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.13 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6''), 6.34 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8''), 7.40 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-10'', 14''), 6.76 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-11', 13'), 13.22 (1H, s, 4'-OH), 10.72 (1H, s, 3-OH), 10.07 (1H, s, 5-OH), 9.30 (1H, s, 7-OH), 9.26 (1H, s, 5''-OH), 8.87 (1H, s, 7''-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 80.8 (C-2), 66.6 (C-3), 27.7 (C-4), 99.0 (C-4a), 155.6 (C-5), 95.0 (C-6), 152.6 (C-7), 98.3 (C-8), 154.9 (C-8a), 129.9 (C-1'), 127.9 (C-2', 6'), 114.5 (C-3', 5'),

156.5 (C-4'), 161.6 (C-2''), 112.8 (C-3''), 181.2 (C-4''), 103.0 (C-4'a), 161.5 (C-5''), 98.7 (C-6''), 164.6 (C-7''), 93.4 (C-8''), 157.2 (C-8'a), 123.7 (C-9''), 129.9 (C-10'', 14''), 114.9 (C-11'', 13''), 159.5 (C-12''). 以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **2** 为芫花醇乙。

化合物 **3**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 507 $[M+Na]^+$ 。结合 ^{13}C -APT 谱确定分子式为 $C_{21}H_{24}O_{13}$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.32 (1H, dd, $J = 18.0, 8.4$ Hz, H-3), 3.93 (1H, m, H-4), 5.71 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-8), 4.28 (2H, m, H-11), 4.29 (1H, m, H-12), 7.53 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-14, 18), 7.06 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-15, 17), 4.27 (1H, m, H-1'), 4.56 (3H, dd, $J = 9.6, 6.6$ Hz, H-2', 3', 4'), 5.47 (1H, dd, $J = 12.6, 9.6$ Hz, H-5'), 3.93 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-6'a), 3.52 (1H, dd, $J = 17.4, 12.6$ Hz, H-6'b); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.6 (C-2), 34.6 (C-3), 19.7 (C-4), 117.1 (C-5), 172.6 (C-6), 89.6 (C-8), 91.1 (C-9), 62.4 (C-11), 58.0 (C-12), 131.4 (C-13), 117.1 (C-15, 17), 159.8 (C-16), 136.7 (C-14, 18), 98.2 (C-1'), 77.7 (C-2'), 79.1 (C-3'), 75.5 (C-4'), 79.3 (C-5'), 62.4 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **3** 为 viburnolide A。

化合物 **4**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 581 $[M+Na]^+$ 。结合 ^{13}C -APT 谱确定分子式为 $C_{30}H_{22}O_{11}$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.57 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2), 3.53 (1H, m, H-3), 2.50, (1H, dd, $J = 17.4, 3.6$ Hz, H-4a), 2.06 (1H, dd, $J = 16.8, 4.8$ Hz, H-4b), 5.71 (1H, s, H-6), 6.59 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.51 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 5.97 (1H, s, H-2''), 6.05 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6''), 6.14 (1H, s, H-8''), 7.09 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2'', 6''), 6.75 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3'', 5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 82.3 (C-2), 66.7 (C-3), 27.2 (C-4), 109.7 (C-4a), 186.9 (C-5), 100.9 (C-6), 169.2 (C-7), 85.4 (C-8), 157.3 (C-8a), 128.4 (C-1'), 127.8 (C-2', 6'), 114.9 (C-3', 5'), 158.6 (C-4'), 90.2 (C-2''), 80.1 (C-3''), 191.2 (C-4''), 100.3 (C-4''a), 163.9 (C-5''), 97.4 (C-6''), 168.2 (C-7''), 96.6 (C-8''), 160.7 (C-8''a), 122.5 (C-1'''), 130.3 (C-2''', 6'''), 115.1 (C-3''', 5'''), 158.7 (C-4''')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 genkwanol B。

化合物 **5**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 581 $[M+Na]^+$ 。

结合 ^{13}C -APT 谱确定分子式为 $C_{30}H_{22}O_{11}$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.61 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-2), 3.77 (1H, m, H-3), 2.21 (2H, d, $J = 5.4$ Hz, H-4), 5.72 (1H, s, H-6), 6.96 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.59 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 5.92 (1H, s, H-2''), 5.93 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6''), 6.00 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8''), 7.07 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2''', 6'''), 6.74 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3''', 5'''), 11.18 (1H, s, -OH), 11.08 (1H, s, -OH), 9.08 (1H, s, -OH), 9.34 (1H, s, -OH), 6.70 (1H, s, -OH), 5.15 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, -OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 82.1 (C-2), 65.3 (C-3), 25.5 (C-4), 109.9 (C-4a), 187.0 (C-5), 101.1 (C-6), 169.1 (C-7), 84.9 (C-8), 157.2 (C-8a), 128.2 (C-1'), 127.8 (C-2', 6'), 114.9 (C-3', 5'), 157.9 (C-4'), 90.7 (C-2''), 80.3 (C-3''), 191.0 (C-4''), 99.6 (C-4''a), 163.3 (C-5''), 97.1 (C-6''), 167.8 (C-7''), 96.1 (C-8''), 160.8 (C-8''a), 122.3 (C-1'''), 130.1 (C-2''', 6'''), 114.9 (C-3''', 5'''), 158.7 (C-4''')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **5** 为芫花酚 C。

化合物 **6**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 581 $[M+Na]^+$ 。结合 ^{13}C -APT 谱确定分子式为 $C_{30}H_{22}O_{11}$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.96 (1H, s, H-2), 4.18 (1H, brs, H-3), 2.66 (1H, d, $J = 17.4$ Hz, H-4a), 2.49 (1H, dd, $J = 17.4, 3.6$ Hz, H-4b), 5.70 (1H, s, H-6), 6.71 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.62 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.09 (1H, s, H-2''), 6.14 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6''), 6.16 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8''), 7.22 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2''', 6'''), 6.83 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3''', 5'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 81.2 (C-2), 65.4 (C-3), 27.6 (C-4), 110.0 (C-4a), 187.8 (C-5), 101.8 (C-6), 169.5 (C-7), 86.4 (C-8), 159.2 (C-8a), 129.4 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 157.5 (C-4'), 91.2 (C-2''), 81.0 (C-3''), 191.8 (C-4''), 100.9 (C-4''a), 162.0 (C-5''), 97.9 (C-6''), 168.9 (C-7''), 97.4 (C-8''), 165.0 (C-8''a), 123.7 (C-1'''), 130.7 (C-2''', 6'''), 115.6 (C-3''', 5'''), 159.0 (C-4''')。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为瑞香酚。

化合物 **7**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 273 $[M+Na]^+$ 。结合 ^{13}C -APT 谱确定分子式为 $C_{14}H_{18}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.94 (6H, t, $J = 7.2$ Hz, H-10, 10'), 1.45 (4H, m, H-9, 9'), 5.34 (4H, t, $J = 6.6$ Hz, H-8, 8'), 6.63 (2H, m, H-3, 4), 7.71 (2H, m, H-2, 5); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 169.2

(C-7, 7'), 72.9 (C-8, 8'), 29.0 (C-9, 9'), 19.5 (C-10, 10'), 133.7 (C-1, 6), 132.4 (C-2, 5), 129.9 (C-3, 4)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **7** 为邻苯二甲酸二丙酯。

化合物 **8**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 301 $[M+Na]^+$ 。结合 ^{13}C -APT 谱确定分子式为 $C_{16}H_{22}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.23 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, H-11, 11'), 0.94 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, H-10, 10'), 1.97 (2H, m, H-9, 9'), 4.23 (4H, m, H-8, 8'), 7.69 (2H, m, H-3, 4), 7.75 (2H, m, H-2, 5); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.0 (C-7, 7'), 71.2 (C-8, 8'), 27.2 (C-9, 9'), 18.9 (C-10, 10'), 18.6 (C-11, 11'), 131.7 (C-1, 6), 128.7 (C-2, 5), 131.6 (C-3, 4)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为邻苯二甲酸二异丁酯。

化合物 **9**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 179 $[M+Na]^+$ 。结合 ^{13}C -APT 谱确定分子式为 $C_7H_8O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.59 (2H, s, H-4, 6), 3.75 (3H, s, 2-OCH₃), 5.21 (1H, s, 1-OH), 5.20 (1H, s, 3-OH), 5.13 (1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 148.5 (C-1), 135.0 (C-2), 148.5 (C-3), 97.2 (C-4), 153.6 (C-5), 97.2 (C-6), 56.5 (2-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **9** 为 1,3,5-三羟基 2-甲氧基苯。

化合物 **10**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 365 $[M+Na]^+$ 。结合 ^{13}C -APT 谱确定分子式为 $C_{16}H_{22}O_8$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.08 (1H, s, H-3), 7.05 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 6.88 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6), 6.50 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 6.32 (1H, m, H-8), 4.08 (2H, m, H-9), 3.74 (3H, s, 2-OCH₃), 2.2 (1H, s, 9-OH), 4.98 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.82 (1H, m, H-2'), 3.65 (1H, m, H-3'), 3.62 (1H, m, H-4'), 3.75 (1H, m, H-5'), 3.82 (2H, m, H-6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 145.8 (C-1), 149.8 (C-2), 111.2 (C-3), 127.8 (C-4), 119.3 (C-5), 115.3 (C-6), 129.7 (C-7), 123.9 (C-8), 65.1 (C-9), 55.6 (2-OCH₃), 102.1 (C-1'), 73.4 (C-2'), 73.4 (C-3'), 71.5 (C-4'), 77.7 (C-5'), 62.3 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **10** 为松柏苷。

化合物 **11**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 395 $[M+Na]^+$ 。结合 ^{13}C -APT 谱确定分子式为 $C_{17}H_{24}O_9$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.32 (2H, s, H-3, 5), 6.35 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 6.32

(1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 4.11 (2H, m, H-9), 3.59 (3H, m, 2-OCH₃), 3.60 (3H, m, 6-OCH₃), 3.00 (1H, m, 9-OH), 4.89 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.82 (1H, m, H-2'), 3.65 (1H, m, H-3'), 3.62 (1H, m, H-4'), 3.75 (1H, m, H-5'), 3.82 (2H, m, H-6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 135.2 (C-1), 150.8 (C-2), 103.5 (C-3), 128.8 (C-4), 104.4 (C-5), 152.7 (C-6), 129.7 (C-7), 123.9 (C-8), 59.1 (C-9), 56.2 (2-OCH₃), 56.3 (6-OCH₃), 102.1 (C-1'), 73.4 (C-2'), 73.4 (C-3'), 71.5 (C-4'), 77.7 (C-5'), 62.3 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **11** 为紫丁香酚苷。

化合物 **12**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 291 $[M+Na]^+$ 。结合 ^{13}C -APT 谱确定分子式为 $C_{16}H_{12}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.84 (3H, s, 4'-OCH₃), 6.19 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 6.49 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.86 (1H, s, H-3), 7.09 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 8.02 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 10.85 (1H, s, 7-OH), 12.90 (1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 55.6 (4'-OCH₃), 94.0 (C-8), 98.9 (C-6), 103.5 (C-10), 114.6 (C-3', 5'), 122.8 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 157.3 (C-5), 161.4 (C-9), 162.3 (C-4'), 163.3 (C-2), 164.2 (C-7), 181.8 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **12** 为金合欢素。

参考文献

- [1] 魏春雁. 瑞香狼毒化学成分与生物活性研究的回顾与展望 [J]. 中国药理学杂志, 2001, 36(9): 577-580.
- [2] 艾隆义. 狼毒治疗慢性支气管炎 297 例疗效观察 [J]. 辽宁中医杂志, 1994, 21(3): 138.
- [3] 司在和. 浅谈狼毒在皮肤病中的运用 [J]. 吉林中医药, 1989, 9(4): 36.
- [4] 郭玉波. 复方狼毒胶囊治疗银屑病 250 例观察 [J]. 河北中医, 1986, 8(4): 20-21.
- [5] 赵奎君, 徐国钧, 金蓉鸾, 等. 狼毒类中药对结核杆菌抗菌作用的比较 [J]. 中国药科大学学报, 1995, 26(2): 122-124.
- [6] 许苏丹. 中药狼毒的抗结核作用 [J]. 浙江中西医结合杂志, 2012, 22(1): 67.
- [7] 冯宝民, 弓晓杰, 史丽颖, 等. 瑞香狼毒根中酚类成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(4): 403-405.
- [8] 陈业高, 孙汉董, 徐志红, 等. 瑞香狼毒化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(7): 478-479.
- [9] 刘文桀, 何风雷, 阮子镛, 等. 狼毒大戟的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(3): 180-182.
- [10] 李 薇, 梅文莉, 王 昊, 等. 白木香树干的化学成分

- 研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(17): 2826-2831.
- [11] 李述日, 杨 慧, 谭 彩, 等. 琼岛染木树茎的乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2015, 50(12): 1017-1020.
- [12] 孙文婷, 蔡由生, 杨升平. 芫花根的化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(23): 49-54.
- [13] 冯宝民, 裴月湖, 韩 冰. 瑞香狼毒中的黄酮类化合物 [J]. 中草药, 2001, 32(1): 14-15.
- [14] 黄积武, 李创军, 杨敬芝, 等. 三七叶的化学成分及其抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2017, 48(21): 4381-4386.
- [15] Baba K, Taniguchi M, Kozawa M. A third spirobiflavonoid genkwanol C from *Daphne genkwa* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(4): 913-916.
- [16] 冯宝民. 瑞香狼毒和柚皮抗癫痫活性成分的研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2002.
- [17] 赵震宇, 罗 宁, 陈 晨, 等. 单针藻的化学成分及其体外抗菌、抗氧化活性研究 [J]. 中国药房, 2017, 28(4): 465-468.
- [18] 刘玉波, 成向荣, 覃江江, 等. 毛红椿的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2011(2): 115-119.
- [19] 崔祥龙, 邓玲玲, 黄胜阳. 箭叶淫羊藿三氯甲烷部位化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(13): 101-103.
- [20] 贺兰云, 黄海疆. 绣球化学成分研究 [J]. 中国当代医药, 2014, 21(22): 59-61.
- [21] 扈晓佳, 金慧子, 苏 娟, 等. 长白瑞香的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(6): 411-414.
- [22] 石 钺, 石任兵, 刘 斌, 等. 银翘散抗流感病毒有效部位群中黄酮类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(5): 320-322.

(上接第 5923 页)

- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典(上册)[M]. 第 2 版. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.
- [3] 郑 威. 耳叶牛皮消的化学成分及抗肿瘤作用研究进展 [J]. 健康研究, 2010, 30(6): 465-467.
- [4] 何江波, 贾 静, 句红萍, 等. 耳叶牛皮消化学成分研究 [J]. 中药材, 2015, 38(11): 2318-2320.
- [5] 郭 娜, 李晓鹏, 许 枏, 等. 耳叶牛皮消中 C₂₁ 甾类化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2016, 33(1): 28-33.
- [6] 余黎微, 郑 威, 唐 婷, 等. 耳叶牛皮消化学成分的研究 [J]. 健康研究, 2015, 35(6): 627-628.
- [7] 郑 威. 耳叶牛皮消的化学成分及抗肿瘤作用研究进展 [J]. 健康研究, 2010, 30(6): 465-467.
- [8] 张如松, 叶益萍, 刘雪莉. 白首乌甾体总苷的体外抗肿瘤作用 [J]. 中草药, 2000, 31(8): 599-601.
- [9] Shan L, Zhang W D, Zhang C, *et al.* Antitumor activity of crude extract and fractions from root *Tuber* of *Cynanchum auriculatum* Royle ex Wight [J]. *Phytother Res*, 2005, 19(3): 259-261.
- [10] 王冬艳, 张洪泉, 李 心. 白首乌 C₂₁ 甾体苷诱导肝癌细胞凋亡的作用及其机制 [J]. 药学报, 2007, 42(4): 366-370.
- [11] Hiroshi M, Taro N. Structure of metaplexigenin and benzoylramanone [J]. *Chem Pharm Bull*, 1963, 11(10): 1333-1336.
- [12] 陈纪军, 张壮鑫, 周 俊. 白首乌的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1989, 11(3): 358-360.
- [13] 姜 念, 宋长伟, 魏凌凯, 等. 佩兰乙醇提取物对结肠癌 RKO 细胞的抑制作用研究 [J]. 中国民族民间医药, 2018, 27(16): 32-35.
- [14] 袁瑞瑛, 卓玛东智, 韦玉璐, 等. 迷迭香中 2 个新松香烷型二萜化合物 [J]. 中草药, 2019, 50(20): 4853-4858.