

密蒙花中的 1 个新的环烯醚萜苷类化合物

龙泽海¹, 王琦瑶¹, 李 波^{2,3}, 张 勇^{2,3*}, 贾 琦^{1*}, 李医明¹, 朱维良^{2,3}

1. 上海中医药大学中药学院, 上海 201203

2. 中国科学院上海药物研究所, 上海 201203

3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 目的 研究马钱科醉鱼草属密蒙花 *Buddleja officinalis* 干燥花蕾及花序的化学成分。方法 采用加热回流提取、溶剂萃取、多种柱色谱方法进行分离纯化, 并运用 NMR、MS 等现代谱学技术进行化合物结构鉴定。结果 从密蒙花水提取物中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为 6 α -羟基-8 β -羟甲基-1 β ,5 α ,6 β ,7 β ,9 α -五氢-7(8)-环氧-2-oxaind-3-烯-1-O- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (1)、6-O-甲基梓醇 (2)、梓醇 (3)、蒙花苷 (4)、芹菜素-7-O-芦丁糖苷 (5)、木犀草素-7-O-芦丁糖苷 (6)、密蒙花新苷 (7)、芹菜素-7-O-半乳糖醛酸苷 (8)、芹菜素-7,4'-O-葡萄糖醛酸苷 (9)、芹菜素-7-O- α -鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -葡萄糖醛酸苷 (10)、腺嘌呤核苷 (11)、鸟嘌呤核苷 (12)、香草酸 (13)、鸢尾番红花素 M (14)、苦藏花素 (15)、二氢红花菜豆酸-3'-O- β -D-葡萄糖苷 (16)、二氢红花菜豆酸钠盐-3'-O- β -D-葡萄糖苷 (17)、(E)-芥子酸-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (18)、咖啡酸 (19)、绿原酸 (20)。结论 化合物 1 为新的环烯醚萜苷类化合物, 命名为 6'-O- α -L-鼠李糖基梓醇, 化合物 9、10、15~18 均为首次从醉鱼草属植物中分离得到, 化合物 3、8、11、12、19 和 20 为首次从密蒙花中分离得到。

关键词: 醉鱼草属; 密蒙花; 环烯醚萜苷; 6'-O- α -L-鼠李糖基梓醇; 芹菜素-7,4'-O-葡萄糖醛酸苷; 苦藏花素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2021)01-0035-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.01.006

A new iridoid glycoside from *Buddleja officinalis*

LONG Ze-hai¹, WANG Qi-yao¹, LI Bo^{2,3}, ZHANG Yong^{2,3}, JIA Qi¹, LI Yi-ming¹, ZHU Wei-liang^{2,3}

1. School of Pharmacy, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

2. Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from water extract of the air-dried flower buds of *Buddleja officinalis* (Loganiaceae). **Methods** The compounds were isolated and purified by reflux-extraction, solvent extraction and column chromatography (CC), and their chemical structures were elucidated on the basis of 1D-NMR, 2D-NMR, and MS data. **Results** Twenty compounds were isolated from the water extract of *B. officinalis* and identified as 6 α -hydroxy-8 β -hydroxymethyl-1 β ,5 α ,6 β ,7 β ,9 α -pentahydro-7(8)-epoxy-2-oxaind-3-ene-1-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (1), 6-O-methylcatalpol (2), catalpol (3), linarin (4), apigenin-7-O-rutinoside (5), luteolin-7-O-rutinoside (6), neobudofficide (7), apigenin-7-O-galacturonide (8), apigenin-7,4'-di-O-glucuronide (9), apigenin-7-O- α -rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -glucuronide (10), adenosine (11), guanosine (12), vanillic acid (13), crocusatin M (14), picrocrocin (15), dihydrophaseic acid-3'-O- β -D-glucopyranoside (16), dihydrophaseic acid sodium salt-3'-O- β -D-glucopyranoside (17), (E)-sinapic acid-4-O- β -D-glucopyranoside (18), caffeic acid (19), and chlorogenic acid (20). **Conclusion** Compound 1 is a new iridoid glycoside, named 6'-O- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol, and compounds 9, 10, 15—18 are isolated from *Buddleja* genus for the first time. Furthermore, 3, 8, 11, 12, 19 and 20 are isolated from the flower buds of *B. officinalis* for the first time.

Key words: *Buddleja* (*Buddleia* auct.) Linn.; *Buddleja officinalis* Maxim.; iridoid glycoside; 6'-O- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol; apigenin-7,4'-di-O-glucuronide; picrocrocin

收稿日期: 2020-11-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81603270); 上海市扬帆计划 (16YF1414100)

作者简介: 龙泽海 (1995—), 男, 硕士在读, 研究方向为中药化学成分。E-mail: 1808825032@qq.com

*通信作者: 贾 琦, 女, 副教授。Tel: (021)51322207 E-mail: q_jia@126.com

张 勇, 男, 助理研究员。E-mail: zhangyong109@sim.ac.cn

中药密蒙花是马钱科 (Loganiaceae) 醉鱼草属 *Buddleja* (*Buddleia* auct.) Linn. 植物密蒙花 *Buddleja officinalis* Maxim. 的干燥花蕾及花序, 广泛分布于山西、陕西、四川、贵州、云南和西藏等省区^[1]。密蒙花始载于宋代的《开宝本草》, 具有清热泻火、养肝明目及退翳的功效^[2], 临床上常用于治疗干眼症、糖尿病视网膜病变等眼部疾病。密蒙花中主要含有黄酮、苯乙醇苷、三萜及其皂苷等类化合物^[3-5], 还包括少量环烯醚萜、单萜、木脂素以及生物碱类化合物^[6-9]。现代药理研究发现, 该中药提取物具有抗炎^[10]、抗增生^[4]和神经保护^[11]等多种活性。目前, 有关密蒙花化学成分的研究主要集中在乙醇提取物, 而传统水煎剂中化学成分未见系统报道。为进一步研究密蒙花水煎液中化学成分的组成, 为中药密蒙花药效物质研究奠定基础, 本实验对密蒙花水提取物进行了系统的分离纯化, 从中分离并鉴定了 20 个化合物, 分别为 6 α -羟基-8 β -羟甲基-1 β , 5 α , 6 β , 7 β , 9 α -五氢-7(8)-环氧-2-oxaind-3-烯-1-O- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 [6 α -hydroxy-8 β -hydroxymethyl-1 β , 5 α , 6 β , 7 β , 9 α -pentahydro-7(8)-epoxy-2-oxaind-3-ene-1-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside, **1**]、6-O-甲基梓醇 (6-O-methylcatalpol, **2**)、梓醇 (catalpol, **3**)、蒙花苷 (linarin, **4**)、芹菜素-7-O-芦丁糖苷 (apigenin-7-O-rutinoside, **5**)、木犀草素-7-O-芦丁糖苷 (luteolin-7-O-rutinoside, **6**)、密蒙花新苷 (neobudofficide, **7**)、芹菜素-7-O-半乳糖醛酸苷 (luteolin-7-O-galacturonide, **8**)、芹菜素-7,4'-O-葡萄糖醛酸苷 (apigenin-7,4'-di-O-glucuronide, **9**)、芹菜素-7-O- α -鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -葡萄糖醛酸苷 [apigenin-7-O- α -rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -glucuronide, **10**]、腺嘌呤核苷 (adenosine, **11**)、鸟嘌呤核苷 (guanosine, **12**)、香草酸 (vanillic acid, **13**)、鸢尾番红花素 M (crocusatin M, **14**)、苦藏花素 (picrocrocin, **15**)、二氢红花菜豆酸-3'-O- β -D-葡萄糖苷 (dihydrophaseic acid-3'-O- β -D-glucopyranoside, **16**)、二氢红花菜豆酸钠盐-3'-O- β -D-葡萄糖苷 (dihydrophaseic acid sodium salt-3'-O- β -D-glucopyranoside, **17**)、(E)-芥子酸-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 [(E)-sinapic acid-4-O- β -D-glucopyranoside **18**]、咖啡酸 (caffeic acid, **19**)、绿原酸 (chlorogenic acid, **20**)。其中, 化合物 **1** 为新的环烯醚萜苷类化合物, 命名为 6'-O- α -L-鼠李糖基梓醇 (图 1); 化合物 **9**、**10**、**15**~**18** 均为

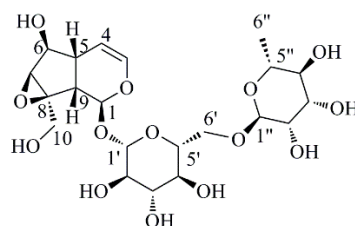


图 1 化合物 1 的结构

Fig. 1 Structure of compound 1

首次从醉鱼草属植物中分离得到, 而化合物 **3**、**8**、**11**、**12**、**19**、**20** 为首次从密蒙花中分离得到。

1 仪器与材料

Autopol VI 90079 型旋光仪 (美国 Rudolph 公司); Agilent G6520 Q-TOF LC-MS 型质谱仪 (美国 Agilent 公司); Thermo Nicolet 6700 型红外光谱仪 (美国 Thermo 公司); Bruker Avance III 500 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司), 以 TMS 为内标; Shimadzu GCMS-QP2010E 型气相色谱仪 (日本 Shimadzu 公司), DB-5MS 柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m)。所用材料有 D-101 型大孔吸附树脂 (国药集团化学试剂有限公司); ODS-A-HG 12 nm S-50 μ m (日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 型凝胶 (瑞典 GE Healthcare Bio-Sciences AB 公司); 硅胶 GF₂₅₄ 预制薄层色谱板 (烟台化学工业研究所); 所用试剂有 L-半胱氨酸甲酯盐酸盐 (国药集团化学试剂有限公司); 六甲基二硅氮烷 (上海士锋生物科技有限公司); 三甲基氯硅烷 (萨恩化学技术有限公司); D-葡萄糖标准品 (上海阿拉丁生化科技有限公司); L-鼠李糖标准品 (上海源叶生物科技有限公司); 甲醇、乙醇、醋酸乙酯、正丁醇、吡啶、二氧六环等试剂均为分析纯或色谱纯, 由国药集团化学试剂有限公司提供。

本实验药材于 2018 年购于安徽省亳州药材市场, 由上海中医药大学石燕红副研究员鉴定为马钱科醉鱼草属植物密蒙花 *B. officinalis* Maxim. 的干燥花蕾及花序。标本 (No.MMH-20170427) 保存于中国科学院上海药物研究所药物发现与设计中心实验室。

2 提取与分离

干燥的密蒙花花蕾及花序 (10.2 kg) 加入蒸馏水 (80 L), 在 100 $^{\circ}$ C 加热回流提取, 每次 1 h, 重复 2 次, 合并滤液减压浓缩至 12 L。依次用醋酸乙酯和正丁醇进行萃取, 得到醋酸乙酯、正丁醇萃取物以及萃取后水层 3 个部位。正丁醇萃取部位采用

D-101 型大孔吸附树脂,依次以蒸馏水、20%乙醇、40%乙醇及 95%乙醇进行梯度洗脱,按不同乙醇体积分数洗脱部位浓缩合并得到 4 个组分(Fr. A~D)。Fr. B (20%乙醇水组分)经 ODS 柱色谱分离,以蒸馏水、5%甲醇、20%甲醇、40%甲醇、60%甲醇和甲醇进行梯度洗脱后得到 6 个组分(Fr. B.1~B.6)。Fr. B.1 经 ODS 柱色谱分离,洗脱流动相依次为蒸馏水及 10%、20%、30%、40%甲醇,得到 6 个组分(Fr. B.1.1~B.1.6)。Fr. B.1.1 经 ODS 柱色谱[甲醇-水(0:100~40:60)梯度洗脱]和 Sephadex LH-20 柱色谱(10%甲醇等度洗脱)的不断分离纯化后,得到化合物 **3** (43.2 mg)、**18** (23.0 mg)、**2** (28.7 mg)、**16** (10.6 mg)、**17** (2.3 mg)。Fr. B.2 经 Sephadex LH-20 柱色谱,5%甲醇为流动相进行等度洗脱后得到 5 个组分(Fr. B.2.1~B.2.5)。Fr. B.2.1 经 ODS 柱色谱[甲醇-水(0:100~40:60)]梯度洗脱和 Sephadex LH-20 柱色谱(10%甲醇)等度洗脱后,得到化合物 **5** (21.1 mg)、**7** (19.5 mg)、**11** (11.4 mg)。Fr. B.2.3 和 Fr. B.2.4 经 ODS 柱色谱分离[甲醇-水(0:100~40:60)梯度洗脱]和 Sephadex LH-20 柱色谱(10%甲醇等度洗脱)纯化后分别得到化合物 **20** (3.9 mg) 和 **19** (5.7 mg)。Fr. B.3 经 ODS 柱色谱分离,依次以蒸馏水及 10%、20%、40%、60%甲醇为流动相洗脱,得到 6 个组分(Fr. B.3.1~B.3.6)。Fr. B.3.2 经 Sephadex LH-20 柱色谱(10%甲醇等度洗脱)和 ODS 柱色谱[甲醇-水(0:100~20:80)]梯度洗脱纯化后得到化合物 **15** (2.1 mg)。Fr. B.3.5 经 Sephadex LH-20 柱色谱(10%甲醇等度洗脱)的不断纯化后得到化合物 **8** (2.4 mg)。Fr. B.4 经 ODS 柱,以蒸馏水及 20%、40%、60%甲醇为流动相梯度洗脱后得到 4 个组分(Fr. B.4.1~B.4.4)。Fr. B.4.1 经 Sephadex LH-20 柱色谱(10%甲醇等度洗脱)和 ODS 柱色谱[甲醇水(0:100~30:70)梯度洗脱]纯化后得到化合物 **10** (7.6 mg) 和 **6** (8.3 mg)。Fr. D (95%乙醇组分)经 Sephadex LH-20 柱色谱(80%甲醇等度洗脱)纯化后,得到化合物 **4** (20.3 mg)。萃取后水层采用 D-101 型大孔吸附树脂分离,以蒸馏水、10%乙醇、20%乙醇为流动相梯度洗脱后分别得到 3 个组分(Fr. E~G)。Fr. F (10%乙醇组分)经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水(0:100~20:80)进行梯度洗脱后,得到 2 个组分(Fr. F.1~F.2)。Fr. F.1 和 Fr. F.2 再经 Sephadex LH-20 柱色谱,以 10%甲醇为流动相进行等度洗脱,分别得

到化合物 **9** (851.5 mg) 和 **1** (38.1 mg)。Fr. G (20%乙醇组分)经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水体系(0:100~20:80)进行梯度洗脱后,得到 3 个组分(Fr. G.1~G.3)。Fr. G.2 经 Sephadex LH-20 柱色谱(10%甲醇等度洗脱)和 ODS 柱色谱[甲醇-水(0:100~20:80)梯度洗脱]纯化后得到化合物 **12** (5.0 mg)。醋酸乙酯萃取部位用甲醇-二氯甲烷进行重结晶后过滤得到母液(Fr. H)和固体(Fr. I)。母液浓缩后用 DMSO 溶解,经 ODS 柱色谱分离,依次以 10%、20%、30%甲醇为流动相梯度洗脱后,分别得到 3 个组分(Fr. H.1~H.3)。Fr. H.2 和 Fr. H.3 经 Sephadex LH-20 柱色谱(30%甲醇等度洗脱)和 ODS 柱色谱[甲醇-水体系(0:100~40:60)梯度洗脱]反复纯化后,分别得到化合物 **14** (3.4 mg) 和 **13** (26.2 mg)。

3 糖的绝对构型测定

通过酸水解和气相色谱(GC)分析方法对化合物 **1** 结构中糖的绝对构型进行确定,具体操作参考文献中的方法^[12]。化合物 **1** (1 mg) 加入 2 mL 10% HCl-二氧六环(1:1)中,80 °C 加热搅拌 2 h 后,反应液减压浓缩后氮气吹干,再加入 0.1 mol/L L-半胱氨酸甲酯盐酸盐(200 μL)和无水吡啶(100 μL),60 °C 加热反应 1 h,然后加入 2.6 mL 三甲基硅烷化试剂六甲基二硅氮烷-三甲基氯硅烷-吡啶(2:1:10),继续在 60 °C 下加热反应 30 min,反应液再加入水和环己烷(各 2 mL),摇匀并静置后取上层环己烷层进行 GC 分析。GC 条件为:Shimadzu GCMS-QP2010E 型气相色谱仪;DB-5MS 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);FID 检测器;载气为氮气;检测温度为 280 °C;程序升温条件:初始温度 100 °C 保持 2 min,然后升温至 280 °C (升温速率 35 °C/min),280 °C 保持 9 min。D-葡萄糖和 L-鼠李糖作为标准品均按照上述制备方法和检测方法进行测定,并与样品保留时间进行比较。

4 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色无定形粉末; $[\alpha]_D^{20} -79.5^\circ$ (c 0.04, MeOH); HR-ESI-MS m/z : 531.167 8 $[M+Na]^+$ (计算值 531.168 4, $C_{21}H_{32}O_{14}Na$); IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3417, 2922, 1655, 1614, 1439, 1385, 1261, 1065, 671; UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 218, 265, 330; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 1。

根据化合物 **1** 的 HR-ESI-MS m/z : 531.167 8

$[M+Na]^+$ (计算值 531.168 4, $C_{21}H_{32}O_{14}Na$), 确定该化合物的分子式为 $C_{21}H_{32}O_{14}$, 不饱和度为 5。IR (KBr) 光谱中 3417 cm^{-1} 和 1655 cm^{-1} 处的特征吸收峰表明其结构中含有羟基和不饱和碳-碳双键。 ^1H -NMR 数据 (表 1) 显示, 低场区有 1 组烯烃氢信号 [δ_{H} 6.35 (1H, dd, $J = 5.7, 1.6\text{ Hz}$, H-3), 5.00 (1H, dd, $J = 5.7, 4.9\text{ Hz}$, H-4)], 1 个与氧连接的次甲基氢信号 δ_{H} 4.73 (1H, d, $J = 9.8\text{ Hz}$, H-1), 2 个糖端基氢信号 δ_{H} 4.57 (1H, d, $J = 7.9\text{ Hz}$, Glc-H-1'), 4.53 (1H, d, $J = 0.7\text{ Hz}$, Rha-H-1'') 和高场区的甲基氢信号 δ_{H} 1.11 (3H, d, $J = 6.2\text{ Hz}$, Rha-6''-CH₃)。 ^{13}C -NMR 数据 (表 1) 显示化合物含有 21 个碳原子, 结合氢谱和 DEPT135 谱可推断出 1 组吡喃葡萄糖基信号 δ_{C} 98.4, 76.2, 75.2, 73.4, 69.8, 65.9; 1 组吡喃鼠李糖基信号 δ_{C} 100.5, 70.7, 70.6, 72.0, 68.4, 18.0; 1 组烯烃碳信号 δ_{C} 140.6 (C-3), 103.6 (C-4); 苷元上的 5 个次甲基信号 δ_{C} 93.9 (C-1), 77.6 (C-6), 60.7 (C-7), 42.0 (C-9), 37.5 (C-5); 1 个亚甲基信号 δ_{C} 59.5 (C-10) 以及 1 个季碳信号 δ_{C} 64.9 (C-8)。化合物 1 的这些特征信号与本实验分离得到的已知化合物 3 (梓醇) [13] 的信号相似, 不同之处在于, 化合物 1 比梓醇多了 1 个鼠李糖基的信号, 且葡萄糖基的 C-6 位仲碳的信号 δ_{C} 65.9 (Glc-C-6') 与梓醇的对应信号 δ_{C} 61.3 相比明显往低场方向移动, 推测化合物 1 含有鼠李糖基, 并且与葡萄糖基的 C-6' 位相连构成芸香糖基。这一推测经 HMBC 谱 (图 2) 得到验证, 其中 δ_{H} 3.76 (1H, dd, $J = 11.0, 1.5\text{ Hz}$, Glc-H-6')、 δ_{H} 3.45 (1H, dd, $J = 11.3, 5.5\text{ Hz}$, Glc-H-6') 与 δ_{C} 100.5 (Rha-C-1'') 具有远程相关。葡萄糖基和鼠李糖基通过两个端基氢的偶合常数 7.9 Hz 和 0.7 Hz 可确定其相对构型分别为 β 构型和 α 构型。结合 1D 和 2D NMR 谱, 完成了对化合物 1 碳氢信号的归属 (表 1) 及一维平面结构的确认 (图 2)。

在 ROESY 谱 (图 3) 中可以看到, H-1 与 H-6 和 H-7 均有 NOE 相关, 与 Glc-H-1' 没有 NOE 相关, 而 H-5 与 H-9 有 NOE 相关, 与 H-1、H-6 和 H-7 均没有 NOE 相关, 由此可确定 H-1 与 H-6 和 H-7 在同一平面的同一侧, 均为 β -H, 而 H-5 与 H-9 均为 α -H。糖的绝对构型是通过化合物 1 酸水解后进行衍生, 用 GC 分析保留时间 ($t_{\text{R}} = 13.47, 14.53\text{ min}$), 并与相同方法下制备的标准 *L*-鼠李糖和 *D*-葡萄糖的衍生物的保留时间 ($t_{\text{R}} = 13.49, 14.51\text{ min}$) 进行比较, 确定为 β -*D*-葡萄糖和 α -*L*-鼠李糖。

表 1 化合物 1 的 ^1H -和 ^{13}C -NMR 数据 (500/125 MHz, DMSO- d_6)

Table 1 ^1H - and ^{13}C -NMR data of compound 1 (500/125 MHz, DMSO- d_6)

碳位	δ_{C}	δ_{H}
1	93.9	4.73 (d, $J = 9.8\text{ Hz}$)
3	140.6	6.35 (dd, $J = 5.7, 1.6\text{ Hz}$)
4	103.6	5.00 (dd, $J = 5.7, 4.9\text{ Hz}$)
5	37.5	2.14~2.05 (m)
6	77.6	3.70 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$)
7	60.7	3.38 (overlapped)
8	64.9	
9	42.0	2.34 (dd, $J = 9.7, 7.7\text{ Hz}$)
10	59.5	3.95 (d, $J = 13.2\text{ Hz}$)
		3.53 (overlapped)
Glc		
1'	98.4	4.57 (d, $J = 7.9\text{ Hz}$)
2'	73.4	3.03 (t, $J = 8.4\text{ Hz}$)
3'	76.2	3.18 (overlapped)
4'	69.8	3.14 (overlapped)
5'	75.2	3.32~3.28 (m)
6'	65.9	3.76 (dd, $J = 11.0, 1.5\text{ Hz}$)
		3.45 (dd, $J = 11.3, 5.5\text{ Hz}$)
Rha		
1''	100.5	4.53 (d, $J = 0.7\text{ Hz}$)
2''	70.7	3.65~3.50 (overlapped)
3''	70.6	3.37 (overlapped)
4''	72.0	3.16 (overlapped)
5''	68.4	3.37 (overlapped)
6''	18.0	1.11 (d, $J = 6.2\text{ Hz}$)

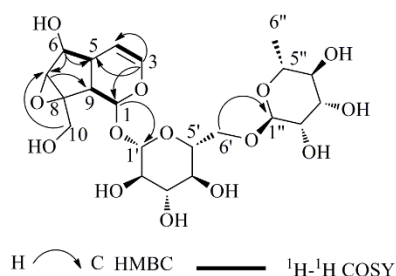


图 2 化合物 1 的 HMBC 和 ^1H - ^1H COSY 关键相关信号
Fig. 2 Key HMBC and ^1H - ^1H COSY correlations of compound 1

综上, 化合物 1 的结构鉴定为 6 α -羟基-8 β -羟甲基-1 β ,5 α ,6 β ,7 β ,9 α -五氢-7(8)-环氧-2-oxaind-3-烯-1-O- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷, 为 1 个新化合物, 命名为 6'-*O*- α -*L*-鼠李糖基梓醇。

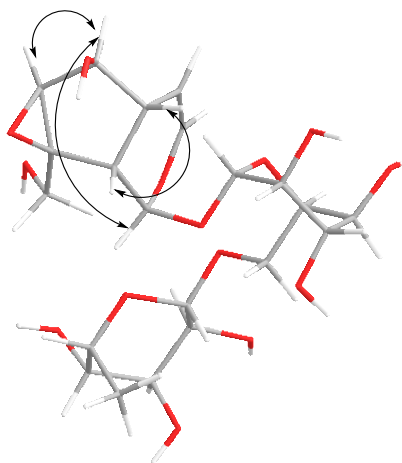


图 3 化合物 1 的 ROESY 关键相关信号

Fig. 3 Key ROESY correlations of compound 1

化合物 2: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 375 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.36 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, H-3), 4.95 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-4), 4.93 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-1), 4.57 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, Glc-H-1), 3.89 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-10), 3.69 (1H, overlapped, H-10), 3.66 (1H, overlapped, Glc-H-6), 3.60 (1H, br s, H-7), 3.57 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 3.39 (1H, dd, $J = 11.9, 6.7$ Hz, Glc-H-6), 3.35 (3H, s, 6-OCH₃), 3.18 (1H, t, $J = 8.9$ Hz, Glc-H-3), 3.15~3.12 (1H, m, Glc-H-4), 3.03~3.00 (1H, overlapped, Glc-H-2), 3.03~3.00 (1H, overlapped, Glc-H-5), 2.33 (1H, dd, $J = 9.2, 8.1$ Hz, H-9), 2.20~2.17 (1H, m, H-5); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 140.7 (C-3), 103.0 (C-4), 97.9 (Glc-C-1), 93.2 (C-1), 86.3 (C-6), 77.5 (Glc-C-3), 76.4 (Glc-C-5), 73.4 (Glc-C-2), 70.2 (Glc-C-4), 65.1 (C-8), 61.3 (Glc-C-6), 58.9 (C-10), 57.1 (C-7), 57.0 (6-OCH₃), 41.8 (C-9), 35.5 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 2 为 6-*O*-甲基梓醇。

化合物 3: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 361 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.35 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, H-3), 5.00 (1H, t, $J = 5.2$ Hz, H-4), 4.89 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-1), 4.58 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, Glc-H-1), 3.87 (1H, d, $J = 13.1$ Hz, H-10), 3.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, 6-H), 3.68 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, Glc-H-6), 3.63 (1H, d, $J = 13.1$ Hz, H-10), 3.40 (1H, overlapped, Glc-H-6), 3.34 (1H, brs, H-7), 3.20~3.16 (1H, m, Glc-H-3), 3.14~3.11 (1H, m, Glc-H-4), 3.03~3.00 (1H, overlapped, Glc-H-2), 3.03~3.00

(1H, overlapped, Glc-H-5), 2.33~2.28 (1H, m, H-9), 2.11 (1H, dd, $J = 12.2, 7.7$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 140.3 (C-3), 103.4 (C-4), 97.9 (Glc-C-1), 93.3 (C-1), 77.5 (Glc-C-3), 77.2 (C-6), 76.4 (Glc-C-5), 73.4 (Glc-C-2), 70.2 (Glc-C-4), 64.8 (C-8), 61.3 (Glc-C-6), 60.7 (C-7), 59.0 (C-10), 42.1 (C-9), 37.4 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 3 为梓醇。

化合物 4: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 615 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.01 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.13 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.85 (1H, s, H-3), 6.79 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 6.46 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.04 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, Glc-H-1), 4.55 (1H, d, $J = 0.8$ Hz, Rha-H-1), 3.87 (1H, overlapped, Glc-H-6), 3.84 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.67~3.66 (1H, m, Rha-H-2), 3.62~3.59 (1H, m, Glc-H-5), 3.47 (1H, overlapped, Rha-H-3), 3.45 (1H, overlapped, Glc-H-6), 3.42 (1H, overlapped, Rha-H-5), 3.33 (1H, overlapped, Glc-H-3), 3.29 (1H, overlapped, Glc-H-2), 3.18 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, Glc-H-4), 3.14 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, Rha-H-4), 1.06 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, Rha-6-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.4 (C-4), 164.5 (C-2), 163.3 (C-9), 162.9 (C-4'), 161.2 (C-5), 157.4 (C-7), 128.9 (C-2', 6'), 123.0 (C-1'), 115.2 (C-3', 5'), 105.9 (C-10), 104.2 (C-3), 100.8 (C-6), 100.3 (Rha-C-1), 100.1 (Glc-C-1), 95.4 (C-8), 76.4 (Glc-C-3), 76.0 (Glc-C-5), 73.3 (Glc-C-2), 72.4 (Rha-C-4), 71.0 (Rha-C-2), 70.6 (Rha-C-3), 69.9 (Glc-C-4), 68.7 (Rha-C-5), 66.4 (Glc-C-6), 56.0 (4'-OCH₃), 18.1 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 4 为蒙花苷。

化合物 5: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 577 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.89 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.97 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.67 (1H, s, H-3), 6.54 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.07 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, Glc-H-1), 4.74 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, Rha-H-1), 4.06 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, Glc-H-6), 3.92 (1H, dd, $J = 3.4, 1.6$ Hz, Rha-H-2), 3.73 (1H, dd, $J = 9.5, 3.4$ Hz, Rha-H-3), 3.69~3.65 (3H, overlapped, Rha-H-5, Glc-H-6, 5), 3.53~3.51 (2H, overlapped, Glc-H-2, 3), 3.45~3.42 (1H, m, Glc-H-4), 3.35 (1H, overlapped, Rha-H-4), 1.20 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, Rha-6-CH₃);

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 184.1 (C-4), 166.8 (C-2), 164.7 (C-7), 163.0 (C-5), 162.9 (C-4'), 158.9 (C-9), 129.7 (C-2', 6'), 123.1 (C-1'), 117.1 (C-3', 5'), 107.1 (C-10), 104.2 (C-3), 102.1 (Glc-C-1), 101.5 (Rha-C-1), 101.1 (C-6), 96.3 (C-8), 77.8 (Glc-C-3), 77.1 (Glc-C-5), 74.7 (Glc-C-2), 74.1 (Rha-C-4), 72.4 (Rha-C-3), 72.1 (Rha-C-2), 71.3 (Glc-C-4), 69.8 (Rha-C-5), 67.4 (Glc-C-6), 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 5 为芹菜素-7-*O*-芦丁糖苷。

化合物 6: 黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 593 $[\text{M}-\text{H}]^-$; ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.38 (2H, overlapped, H-2', 6'), 6.91 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.71 (1H, brs, H-8), 6.57 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-6), 5.03 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Glc-H-1), 4.72 (1H, brs, Rha-H-1), 4.05 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, Glc-H-6), 3.91 (1H, dd, $J = 1.8$ Hz, Rha-H-2), 3.74 (1H, dd, $J = 9.5, 3.4$ Hz, Rha-H-3), 3.68~3.61 (3H, overlapped, Rha-H-5, Glc-H-6, 5), 3.52~3.45 (2H, overlapped, Glc-H-2, 3), 3.40 (1H, t, $J = 8.8$ Hz, Glc-H-4), 3.35 (1H, overlapped, Rha-H-4), 1.19 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, Rha-6- CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 184.0 (C-4), 166.9 (C-2), 164.7 (C-7), 162.9 (C-5), 158.9 (C-9), 151.2 (C-4'), 147.0 (C-3'), 123.5 (C-1'), 120.6 (C-6'), 116.9 (C-2'), 114.3 (C-5'), 107.1 (C-10), 104.3 (C-3), 102.1 (Glc-C-1), 101.6 (Rha-C-1), 101.1 (C-6), 96.2 (C-8), 77.8 (Glc-C-3), 77.2 (Glc-C-5), 74.8 (Glc-C-2), 74.1 (Rha-C-4), 72.4 (Rha-C-3), 72.1 (Rha-C-2), 71.3 (Glc-C-4), 69.8 (Rha-C-5), 67.5 (Glc-C-6), 17.9 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 6 为木犀草素-7-*O*-芦丁糖苷。

化合物 7: 黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 737 $[\text{M}-\text{H}]^-$; ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.98 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2', 6'), 7.12 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3', 5'), 6.75 (1H, s, H-3), 6.71 (1H, brs, H-8), 6.52 (1H, brs, H-6), 5.31 (1H, brs, Rha-H-1'''), 5.20 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1''), 4.72 (1H, brs, Rha-H-1'''), 4.06 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, Glc-H-6''), 3.97 (2H, overlapped, Rha-H-2''', 2'''), 3.91 (3H, s, 4'- OCH_3), 3.72~3.65 (8H, overlapped, Rha-H-3''', 5''', Glc-H-2'', 3'', 5'', 6'', Rha-H-3''', 5'''), 3.46~3.42 (2H, overlapped, Rha-H-4''', Glc-H-4''), 3.37 (1H, overlapped, Rha-H-4'''), 1.37

(3H, d, $J = 5.8$ Hz, Rha-6'''- CH_3), 1.19 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, Rha-6''''- CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 184.0 (C-4), 166.5 (C-2), 164.5 (C-7), 164.4 (C-4'), 163.1 (C-5), 158.9 (C-9), 129.5 (C-2', 6'), 124.4 (C-1'), 115.7 (C-3', 5'), 107.2 (C-10), 104.7 (C-3), 102.5 (Rha-C-1'''), 102.1 (Rha-C-1'''), 101.0 (C-6), 99.8 (Glc-C-1''), 96.1 (C-8), 79.0 (Glc-C-3''), 79.0 (Glc-C-2''), 77.0 (Glc-C-5''), 74.1 (Rha-C-4'''), 74.0 (Rha-C-4'''), 72.4 (Rha-C-3'''), 72.2 (Rha-C-2'', 2'''), 72.1 (Rha-C-3'''), 71.4 (Glc-C-4''), 70.0 (Rha-C-5'''), 69.8 (Rha-C-5'''), 67.4 (Glc-C-6''), 56.1 (4'- OCH_3), 18.3 (Rha-C-6'''), 17.9 (Rha-C-6''')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 7 为密蒙花新苷。

化合物 8: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 447 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.94 (2H, d, $J = 5.7$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 5.7$ Hz, H-3', 5'), 6.85 (1H, s, H-3), 6.82 (1H, brs, H-8), 6.43 (1H, brs, H-6), 5.10 (1H, brs, H-1''), 3.68~3.15 (4H, overlapped, H-2''~5''); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 182.0 (C-4), 171.2 (C-6''), 164.3 (C-2), 163.0 (C-7), 161.5 (C-5), 161.1 (C-4'), 157.0 (C-9), 128.6 (C-2', 6'), 120.9 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 105.3 (C-10), 103.1 (C-3), 99.6 (C-6), 99.6 (C-1''), 94.8 (C-8), 76.4 (C-5''), 74.3 (C-3''), 72.9 (C-2''), 71.9 (C-4'')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 8 为芹菜素-7-*O*-半乳糖醛酸苷。

化合物 9: 淡棕色无定形粉末; ESI-MS m/z : 621 $[\text{M}-\text{H}]^-$; ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.90 (1H, s, 5-OH), 8.08 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.22 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.98 (1H, s, H-3), 6.89 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.48 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.27 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 5.24 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1'''), 4.05 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5''), 4.00 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5'''), 3.44~3.29 (6H, overlapped, H-2''~4'', 2'''~4'''); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 182.1 (C-4), 170.0 (C-6''), 170.0 (C-6'''), 163.6 (C-2), 162.6 (C-7), 161.2 (C-5), 160.0 (C-4'), 157.0 (C-9), 128.4 (C-2', 6'), 124.1 (C-1'), 116.5 (C-3', 5'), 105.6 (C-10), 104.3 (C-3), 99.5 (C-6), 99.3 (C-1''), 99.2 (C-1'''), 94.8 (C-8), 75.8 (C-5''), 75.7 (C-5'''), 75.4 (C-3''), 75.4 (C-3'''), 72.9 (C-2''), 72.8 (C-2'''), 71.3 (C-4''), 71.3 (C-4''')。以上数据与文献报道基

本一致^[20], 故鉴定化合物 **9** 为芹菜素-7,4'-O-葡萄糖醛酸苷。

化合物 **10**: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 591 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.89 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, s, H-3), 6.77 (1H, brs, H-8), 6.36 (1H, brs, H-6), 5.27 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-1''), 5.12 (1H, s, H-1'''), 3.77 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-5''), 3.72 (1H, dd, $J = 9.3, 6.3$ Hz, H-5'''), 3.68 (1H, brs, H-2''), 3.50 (1H, overlapped, H-2''), 3.45 (1H, overlapped, H-3''), 3.31 (1H, overlapped, H-3'''), 3.20 (1H, overlapped, H-4''), 3.20 (1H, overlapped, H-4'''), 1.19 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, 6'''-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.0 (C-4), 171.5 (C-6''), 164.3 (C-2), 162.5 (C-7), 161.6 (C-4'), 161.1 (C-5), 157.0 (C-9), 128.5 (C-2', 6'), 120.8 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 105.4 (C-10), 103.1 (C-3), 100.6 (C-1'''), 99.3 (C-6), 97.4 (C-1''), 94.3 (C-8), 77.2 (C-3''), 76.2 (C-2''), 74.0 (C-5''), 71.9 (C-4''), 71.9 (C-4'''), 70.5 (C-2'''), 70.4 (C-3'''), 68.4 (C-5'''), 18.1 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **10** 为芹菜素-7-O- α -鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -葡萄糖醛酸苷。

化合物 **11**: 黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 268 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, D₂O) δ : 8.22 (1H, s, H-8), 8.14 (1H, s, H-2), 5.96 (1H, s, H-1'), 4.38 (1H, s, H-3'), 4.25 (1H, s, H-4'), 3.87 (1H, overlapped, H-5'a), 3.80 (1H, overlapped, H-5'b); ^{13}C -NMR (125 MHz, D₂O) δ : 155.4 (C-6), 152.4 (C-2), 148.3 (C-4), 140.5 (C-8), 119.0 (C-5), 88.3 (C-1'), 85.8 (C-4'), 73.7 (C-2'), 70.6 (C-3'), 61.5 (C-5'). 以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **11** 为腺嘌呤核苷。

化合物 **12**: 淡黄色胶状固体; ESI-MS m/z : 282 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.93 (1H, s, H-8), 6.48 (2H, brs, 2-NH₂), 5.68 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 4.38 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, H-2'), 4.07 (1H, t, $J = 4.0$ Hz, H-3'), 3.86 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-4'), 3.60 (1H, m, H-5'a), 3.51 (1H, m, H-5'b); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.8 (C-6), 153.7 (C-2), 151.3 (C-4), 135.6 (C-8), 116.7 (C-5), 86.4 (C-1'), 85.2 (C-4'), 73.7 (C-2'), 70.4 (C-3'), 61.4 (C-5'). 以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **12** 为鸟嘌呤核苷。

化合物 **13**: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS m/z :

167 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.60~7.55 (2H, m, H-2, 6), 6.84 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 170.0 (C-7), 152.7 (C-4), 148.6 (C-3), 125.3 (C-6), 123.1 (C-1), 115.8 (C-2), 113.8 (C-5), 56.4 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **13** 为香草酸。

化合物 **14**: 黄色油状物; ESI-MS m/z : 207 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.95 (1H, brs, H-4), 3.80 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-7), 3.66 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-7), 2.95 (1H, d, $J = 17.3$ Hz, H-2), 2.10 (1H, d, $J = 17.3$ Hz, H-2), 2.05 (3H, s, 10-CH₃), 1.14 (3H, s, 9-CH₃), 1.04 (3H, s, 8-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 201.8 (C-3), 167.7 (C-5), 128.3 (C-4), 78.9 (C-6), 65.9 (C-7), 51.0 (C-2), 41.3 (C-1), 25.3 (C-8), 24.1 (C-9), 20.1 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **14** 为鸢尾番红色素 M。

化合物 **15**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 353 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 10.09 (1H, s, H-7), 4.43 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, Glc-H-1), 4.09 (1H, m, H-4), 3.86 (1H, d, $J = 12.4$ Hz, Glc-H-6), 3.67 (1H, m, Glc-H-6), 3.36~3.30 (3H, overlapped, Glc-H-5, Glc-H-4, Glc-H-3), 3.16 (1H, t, $J = 8.2$ Hz, Glc-H-2), 2.69 (1H, dd, $J = 18.8, 4.6$ Hz, H-3a), 2.32 (1H, dd, $J = 18.8, 8.9$ Hz, H-3b), 2.15 (3H, s, 10-CH₃), 1.86 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-5a), 1.54 (1H, t, $J = 12.5$ Hz, H-5b), 1.24 (3H, s, 8-CH₃), 1.22 (3H, s, 9-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 193.5 (C-7), 155.7 (C-2), 141.1 (C-1), 102.6 (Glc-C-1), 78.1 (Glc-C-5), 77.9 (Glc-C-3), 75.1 (Glc-C-2), 72.0 (C-4), 71.6 (Glc-C-4), 62.7 (Glc-C-6), 48.3 (C-5), 42.3 (C-3), 36.6 (C-6), 29.3 (C-8), 27.9 (C-9), 19.3 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **15** 为苦藏花素。

化合物 **16**: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 443 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.77 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-4), 6.31 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-5), 5.82 (1H, s, H-2), 4.36 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1), 4.24 (1H, m, H-3'), 3.86 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, Glc-H-6), 3.79 (1H, dd, $J = 7.2, 1.7$ Hz, H-7'a), 3.74 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-7'b), 3.68~3.66 (1H, m, Glc-H-6), 3.34 (1H, overlapped, Glc-H-3), 3.29 (1H,

overlapped, Glc-H-4), 3.27 (1H, overlapped, Glc-H-5), 3.14 (1H, dd, $J = 9.0, 8.0$ Hz, Glc-H-2), 2.17 (1H, m, H-4'ax), 1.97 (3H, s, 6-CH₃), 1.95 (1H, m, H-2'ax), 1.82 (1H, m, H-4'eq), 1.79 (1H, m, H-2'eq), 1.16 (3H, s, 9'-CH₃), 0.93 (3H, s, 10'-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 174.3 (C-1), 143.3 (C-3), 132.8 (C-5), 131.3 (C-4), 126.2 (C-2), 103.1 (Glc-C-1), 87.6 (C-5'), 83.2 (C-8'), 78.0 (Glc-C-3), 77.9 (Glc-C-5), 77.1 (C-7'), 75.1 (Glc-C-2), 74.0 (C-3'), 71.6 (Glc-C-4), 62.7 (Glc-C-6), 42.8 (C-2'), 42.7 (C-4'), 20.7 (C-6), 19.7 (C-9'), 16.4 (C-10')。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **16** 为二氢红花菜豆酸-3'-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **17**: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 466 [M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.94 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-4), 6.25 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-5), 5.69 (1H, s, H-2), 4.19 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1), 4.08 (1H, m, H-3'), 3.66 (1H, overlapped, Glc-H-6), 3.64 (1H, overlapped, H-7'a), 3.57 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-7'b), 3.37 (1H, overlapped, Glc-H-6), 3.12 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, Glc-H-3), 3.09 (1H, m, Glc-H-4), 3.03 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, Glc-H-5), 2.89 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, Glc-H-2), 2.05 (1H, dd, $J = 13.3, 6.7$ Hz, H-4'ax), 1.96 (3H, s, 6-CH₃), 1.82 (1H, dd, $J = 13.3, 6.7$ Hz, H-2'ax), 1.64 (1H, overlapped, H-4'eq), 1.63 (1H, overlapped, H-2'eq), 1.05 (3H, s, 9'-CH₃), 0.84 (3H, s, 10'-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 130.4 (C-5), 130.4 (C-4), 101.5 (Glc-C-1), 85.5 (C-5'), 81.2 (C-8'), 76.8 (Glc-C-3), 76.7 (Glc-C-5), 75.1 (C-7'), 73.4 (Glc-C-2), 71.5 (C-3'), 70.1 (Glc-C-4), 61.1 (Glc-C-6), 47.8 (C-1'), 41.7 (C-2'), 41.5 (C-4'), 20.7 (C-6), 19.6 (C-9'), 16.1 (C-10')。在 ¹³C-NMR 中未检测到 C-1、C-2 和 C-3 的信号, 可能是其羧基形成了钠盐, 碳原子弛豫时间较长的关系。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **17** 为二氢红花菜豆酸钠盐-3'-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **18**: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 385 [M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.20 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.87 (2H, s, H-2, 6), 6.43 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 4.97 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, Glc-H-1), 3.78 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.57 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, Glc-H-6), 3.42 (1H, dd, $J = 11.4, 5.2$ Hz, Glc-H-6), 3.21~3.20 (2H, m, Glc-H-3, 4), 3.15 (1H,

m, Glc-H-2), 3.03 (1H, m, Glc-H-5); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 169.5 (C-9), 152.7 (C-3, 5), 138.3 (C-7), 135.0 (C-4), 131.5 (C-1), 125.8 (C-8), 105.7 (C-2, 6), 102.5 (Glc-C-1), 77.3 (Glc-C-5), 76.6 (Glc-C-3), 74.2 (Glc-C-2), 69.9 (Glc-C-4), 60.8 (Glc-C-6), 56.4 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[28], 故鉴定化合物 **18** 为 (*E*)-芥子酸-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **19**: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 179 [M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.53 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.03 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.22 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 171.1 (C-9), 149.4 (C-4), 147.0 (C-3), 146.8 (C-7), 127.8 (C-1), 122.8 (C-6), 116.5 (C-5), 115.6 (C-8), 115.1 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[29], 故鉴定化合物 **19** 为咖啡酸。

化合物 **20**: 淡黄色无定形粉末; ESI-MS m/z : 377 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.56 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.04 (1H, d, $J = 1.1$ Hz, H-2'), 6.93 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.28 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.37 (1H, brs, H-5), 4.18 (1H, brs, H-3), 3.71 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-4), 2.25~2.01 (4H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 168.8 (C-9'), 149.6 (C-4'), 147.1 (C-7'), 146.8 (C-3'), 127.8 (C-1'), 123.0 (C-6'), 116.5 (C-5'), 115.3 (C-8'), 115.2 (C-2')。该化合物采用 HPLC 方法在相同条件下与绿原酸对照品进行比对, 保留时间一致, 且氢谱数据与文献报道基本一致^[30], 故鉴定化合物 **20** 为绿原酸。

5 讨论

本实验从密蒙花水提取物中分离并鉴定了 20 个化合物, 包括 1 个新的环烯醚萜苷类化合物 (**1**) 以及 2 个已知环烯醚萜类化合物 (**2**、**3**), 7 个黄酮类化合物 (**4**~**10**), 2 个生物碱类化合物 (**11**、**12**) 和 8 个其他类型化合物 (**13**~**20**)。其中, 有 6 个化合物为醉鱼草属中首次分离得到, 6 个化合物为密蒙花中首次分离得到。密蒙花作为一味传统的防治眼疾的中药, 具有 1000 多年临床用药历史, 时至今日仍是中医药防治眼部疾病的常规用药, 但截至目前, 国内外有关密蒙花防治眼部疾病的研究多集中在提取物层面, 对其治疗眼疾的药效物质尚不

清楚。因此,开展密蒙花中单体化合物防治眼疾的现代药理研究是十分必要的,值得深入研究。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

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-第八卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1992: 277-279.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 343.
- [3] Matsuda H, Cai H, Kubo M, et al. Study on anti-cataract drugs from natural sources. II. Effects of *Buddlejae Flos* on *in vitro* aldose reductase activity [J]. *Biol Pharm Bull*, 1995, 18(3): 463-466.
- [4] Zhang H Y, Pan J X. Phenylpropanoid glycosides and flavonoid glycosides isolated from buds of *Buddleja officinalis* Maxim. [J]. *J Chin Pharm Sci*, 1996, 5(2): 105-110.
- [5] Guo H Z, Koike K, Li W, et al. Saponins from the flower buds of *Buddleja officinalis* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(1): 10-13.
- [6] Tai B H, Nhiem N X, Quang T H, et al. ChemInform abstract: A new iridoid and effect on the rat aortic vascular smooth muscle cell proliferation of isolated compounds from *Buddleja officinalis* [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2011, 21(11): 3462-3466.
- [7] 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.
- [8] Park T W, Lee C, Lee J W, et al. Chemical constituents from *Buddleja officinalis* and their inhibitory effects on nitric oxide production [J]. *Nat Prod Sci*, 2016, 22(2): 129-133.
- [9] Xie G Y, Xu Q H, Li R, et al. Chemical profiles and quality evaluation of *Buddleja officinalis* flowers by HPLC-DAD and HPLC-Q-TOF-MS/MS [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2019, 164: 283-295.
- [10] Tai B H, Jung B Y, Cuong N M, et al. Total peroxynitrite scavenging capacity of phenylethanoid and flavonoid glycosides from the flowers of *Buddleja officinalis* [J]. *Biol Pharm Bull*, 2009, 32(12): 1952-1956.
- [11] Sheng G Q, Zhang J R, Pu X P, et al. Protective effect of verbascoside on 1-methyl-4-phenylpyridinium Ion-induced neurotoxicity in PC12 cells [J]. *Eur J Pharmacol*, 2002, 451(2): 119-124.
- [12] Gao Y Y, Zeng P, Jia C L, et al. Two new phenols from *Lysimachia patungensis* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2017, 19(1): 28-34.
- [13] Tatlı İ İ, Akdemir Z Ş. 6-O- α -L-rhamnopyranosylcatalpol derivative iridoids from *Verbascum cilicicum* [J]. *Turk J Chem*, 2003, 27(6): 765-772.
- [14] El-Domiaty M M, Wink M, Aal M M A, et al. Antihepatotoxic activity and chemical constituents of *Buddleja asiatica* Lour [J]. *Zeitschrift Für Naturforschung C*, 2009, 64(1/2): 11-19.
- [15] Zhang Q, Zhou Q Q, Huo C H, et al. Phenolic components of the aerial parts of *Achillea alpina* [J]. *Chem Nat Compd*, 2019, 55(2): 337-339.
- [16] Abu-Gharbieh E, Shehab N G. Therapeutic potentials of *Crataegus azarolus* var. *eu-Azarolus* Maire leaves and its isolated compounds [J]. *BMC Complement Altern Med*, 2017, 17: 218.
- [17] Petrović S D, Gorunović M S, Wray V, et al. A taraxasterol derivative and phenolic compounds from *Hieracium gymnocephalum* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(2): 293-296.
- [18] Huynh L, Tran H, Bacher M, et al. Iridoids and flavonoids from *Valeriana hardwickii* Wall. [J]. *J Pharmacogn Phytochem*, 2016, 5(3): 245-249.
- [19] Yamasaki T, Masuoka C, Nohara T, et al. A new phenylethanoid glycoside from the fruits of *Callicarpa japonica* Thunb. var. *luxurians* Rehd [J]. *J Nat Med*, 2007, 61(3): 318-322.
- [20] Wagner H, Danninger H, Seligmann O, et al. Synthesis of glucosiduronic acids in the flavonoid series. V. Synthesis of a naturally occurring flavonoid diglucuronide (apigenin 4',7-di-O- β -D-glucuronide) and of chrysoeriol 7-mono-O- β -D-glucuronide [J]. *Chem Ber*, 1973, 106(8): 2536-2541.
- [21] Huang Y, de Bruyne T, Apers S, et al. Flavonoid glucuronides from *Picria fel-terrae* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(8): 1701-1703.
- [22] de Novais L M R, de Arueira C C O, Ferreira L F, et al. 4'-Hydroxy-6,7-methylenedioxy-3-methoxyflavone: A novel flavonoid from *Dulacia egleri* with potential inhibitory activity against cathepsins B and L [J]. *Fitoterapia*, 2019, 132: 26-29.
- [23] Peng Y, Li J F, Huang R M, et al. Chemical constituents of the South China sea starfish *Stellaster equestris* [J]. *Chem Nat Compd*, 2019, 55(6): 1190-1191.
- [24] Hong S S, Choi C W, Choi Y H, et al. Coixlachryside A: A new lignan glycoside from the roots of *Coix lachryma-jobi* L. var. *ma-yuen* Stapf. [J]. *Phytochem Lett*,

- 2016, 17: 152-157.
- [25] 陈天翔, 陈封政. 西红花中苦藏花素的分离及抑菌研究 [J]. 生物化工, 2018, 4(5): 8-10.
- [26] Youn U J, Lee J, Nam J W, *et al.* Identification of a new isomer of dihydrophaseic acid 3'-O- β -D-glucopyranoside from *Nelumbo nucifera* [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2011, 32(11): 4083-4085.
- [27] 程智, 王伦, 陈斌, 等. 苍耳子的化学成分 [J]. 应用与环境生物学报, 2011, 17(3): 350-352.
- [28] Dang J, Wen H X, Wang W D, *et al.* Isolation and identification of water-soluble components of *Lycium barbarum* leaves [J]. *Chem Nat Compd*, 2019, 55(1): 138-140.
- [29] Shin S H, Lee S R, Lee E, *et al.* Caffeic acid phenethyl ester from the twigs of *Cinnamomum cassia* inhibits malignant cell transformation by inducing c-fos degradation [J]. *J Nat Prod*, 2017, 80(7): 2124-2130.
- [30] Hu W C, Zhou J, Shen T, *et al.* Target-guided isolation of three main antioxidants from *Mahonia bealei* (Fort.) Carr. leaves using HSCCC [J]. *Molecules*, 2019, 24(10): 1907.

[责任编辑 王文倩]