

• 化学成分 •

北桑寄生醋酸乙酯部位化学成分研究

王彦予, 张 喆, 史浩男, 熊乐文, 杨 然, 陆 远, 赵宏伟*, 刘 谦*, 张永清

山东中医药大学, 山东 济南 250355

摘要:目的 对北桑寄生 *Loranthus tanakae* 醋酸乙酯部位化学成分进行研究。方法 运用正相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、半制备 HPLC 等技术进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从北桑寄生醋酸乙酯部位分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 4-羟基-3-甲氧基苯丙酮 (1)、反式肉桂酸 (2)、对羟基苯甲酸乙酯 (3)、对羟基苯甲醛 (4)、香草醛 (5)、2-羟基-二丁酸-1,4-二乙酯 (6)、4-羟基- α -乙烯基-苯乙醛 (7)、松脂素 (8)、salicifoliol (9)、2,6-二甲氧基-1,4-苯醌 (10)、2,6,2',6'-tetramethoxy-4,4'-bis(2,3-epoxy-1-hydroxypropyl)biphenyl (11)、7-O-甲基槲皮素-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷 (12)、槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷 (13)、山柰酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷 (14)、鼠李素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (15)、7-O-甲基-山柰酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷 (16)、5,3',4'-trihydroxy-7-methoxyflavone 3-O-(2''-rhamnosyl glucoside) (17)、3'-O- β -D-(6'''-肉桂酰基)-吡喃葡萄糖基-7-O-甲基-槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (18)。结论 化合物 1~11、15、17 为首次从该植物中分离得到, 化合物 18 为 1 个新的黄酮苷类化合物, 命名为北桑寄生黄酮苷 A。

关键词: 北桑寄生; 4-羟基-3-甲氧基苯丙酮; 香草醛; 松脂素; 2,6-二甲氧基-1,4-苯醌; 鼠李素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷; 北桑寄生黄酮苷 A

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2022)04-0965-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.04.001

Chemical components of ethyl acetate extracts from *Loranthus tanakae*

WANG Yan-yu, ZHANG Zhe, SHI Hao-nan, XIONG Le-wen, YANG Ran, LU Yuan, ZHAO Hong-wei, LIU Qian, ZHANG Yong-qing

Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China

Abstract: Objective To study the chemical components of the ethyl acetate extracts from *Loranthus tanakae*. **Methods** The ethyl acetate extracts of *Loranthus tanakae* were isolated and purified by chromatography on silica gel, Sephadex LH-20, semi-preparative HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **Results** Eighteen compounds were isolated and identified as 4-hydroxy-3-methoxypropiophenone (1), *trans*-cinnamic acid (2), 4-hydroxybenzoic acid ethyl ester (3), *p*-hydroxybenzaldehyde (4), vanillin (5), 2-hydroxy-dibutyric acid-1,4-diethyl ester (6), 4-hydroxy- α -vinyl-phenylacetaldehyde (7), pinresinol (8), salicifoliol (9), 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone (10), 2,6,2',6'-tetramethoxy-4,4'-bis(2,3-epoxy-1-hydroxypropyl)biphenyl (11), 7-O-methylquercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside (12), quercetin-3-O- α -L-rhamnoside (13), kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranoside (14), rhamnetin-3-O- β -D-glucopyranoside (15), 7-O-methylkaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranoside (16), 5,3',4'-trihydroxy-7-methoxyflavone 3-O-(2''-rhamnosyl glucoside) (17), 3'-O- β -D-(6'''-cinnamoyl)-glucopyranosyl-7-O-methyl-quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside (18). **Conclusion** Compounds 1—11, 15, 17 are isolated from this plant for the first time, compound 18 is a new flavonoid glycoside compound named as loranthflavonoid A.

Key words: *Loranthus tanakae* Franch. & Sav.; 4-hydroxy-3-methoxypropiophenone; vanillin; pinresinol; 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone; rhamnetin-3-O- β -D-glucopyranoside; loranthflavonoid A

收稿日期: 2021-11-03

基金项目: 山东省高校中药质量控制与全产业链建设协同创新中心 (CYLXTCX2020); 山东省重点研发计划“中医经方精准化关键技术示范研究”课题 (2016CYJS08A01)

作者简介: 王彦予 (1997—), 硕士研究生, 从事中药资源与质量控制研究。Tel: (0531)89628803 E-mail: 17864190867@163.com

***通信作者:** 赵宏伟 (1988—), 男, 博士, 讲师, 从事中药化学与药理研究。Tel: (0531)89628803 E-mail: zhaohw2017@126.com

刘 谦 (1982—), 女, 博士, 副教授, 从事中药资源与开发研究。Tel: (0531)89628803 E-mail: cleanlq@163.com

北桑寄生 *Loranthus tanakae* Franch. & Sav. 为桑寄生科桑寄生属半寄生落叶小灌木，寄生于栎属、榆属、李属、桦属等植物上，主要分布于河北、内蒙古、山东、陕西、甘肃、四川北部和东北部等地^[1]。其干燥带叶茎枝在我国北方地区通常作为槲寄生药用，具有补肝肾、强筋骨、祛风湿、安胎等功效，用于治疗风湿痹痛、腰膝酸痛、胎动不安、胎漏下血等病症。有关北桑寄生药效物质研究报道较少，Kim 等^[2]分离出鼠李素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷、鼠李柠檬素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷和山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 4 种黄酮类化合物，许宁宁等^[3]经化学成分预实验发现可能含有糖类、黄酮类、蒽醌类、甾体皂苷类、挥发油等成分。现代药理研究结果显示^[2,4]，北桑寄生黄酮类化合物具有抗炎、抗肿瘤等药理活性。为了进一步阐释北桑寄生药效物质基础，本实验对北桑寄生醋酸乙酯部位的化学成分进行了系统分离，得到 18 个化合物，并通过 ¹H-NMR、¹³C-NMR 等波谱技术确定了结构，分别鉴定为 4-羟基-3-甲氧基苯丙酮 (4-hydroxy-3-methoxypropiofenone, **1**)、反式肉桂酸 (*trans*-cinnamic acid, **2**)、对羟基苯甲酸乙酯 (4-hydroxybenzoic acid ethyl ester, **3**)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, **4**)、香草醛 (vanillin, **5**)、2-羟基-二丁酸-1,4-二乙酯 (2-hydroxy-dibutyric acid-1,4-diethyl ester, **6**)、4-羟基- α -乙烯基-苯乙醛 (4-hydroxy- α -vinyl-phenylacetaldehyde, **7**)、松脂素 (pinosresinol, **8**)、salicifoliol (**9**)、2,6-二甲氧基-1,4-苯醌 (2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone, **10**)、2,6,2',6'-tetramethoxy-4,4'-bis(2,3-epoxy-1-hydroxypropyl)-biphenyl (**11**)、7-*O*-甲基-槲皮素-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (7-*O*-methylquercetin 3-*O*- α -L-rhamnopyranoside, **12**)、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷 (quercetin-3-*O*- α -L-rhamnoside, **13**)、山柰酚-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (kaempferol 3-*O*- α -L-rhamnopyranoside, **14**)、鼠李素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (rhamnetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside, **15**)、7-*O*-甲基-山柰酚-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (7-*O*-methylkaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside, **16**)、5,3',4'-trihydroxy-7-methoxy-flavone 3-*O*-(2''-rhamnosyl glucoside) (**17**)、3'-*O*- β -D-(6'''-肉桂酰基)-吡喃葡萄糖基-7-*O*-甲基-槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 [3'-*O*- β -D-(6'''-cinnamoyl)-glucopyranosyl-7-*O*-methyl-quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside, **18**]。其中，化合物 **18** 为新化合物，命

名为北桑寄生黄酮苷 A；化合物 **1**~**11**、**15**、**17** 为首次从北桑寄生中分离得到。

1 仪器与材料

2019 年 7 月 15 日，采集寄生于山东省淄博市南鲁山镇双石屋村(北纬 36°22'6"，东经 118°13'38"，海拔 520 m) 古老杏树上的落叶小灌木的植株茎叶，晒干，制成粗粉备用。原植物经山东中医药大学张永清教授鉴定为桑寄生科桑寄生属植物北桑寄生 *L. tanakae* Franch. et Sav.，凭证标本 (LT-201907) 存放于山东省高等学校中药资源学重点实验室。

JMS-700 高分辨质谱仪 (日本捷欧路公司)；Inova-600 型核磁共振仪 (美国 Varian 公司)；Waters e2695 高效液相色谱仪 (美国沃特世科技有限公司)；Diamonsil®C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μ m, Dikma Technologies)；FL-H050G 制备液相色谱仪 (天津博纳艾杰尔公司)；ZORBAX SB-C₁₈ 色谱柱 (250 mm×9.4 mm, 5 μ m, Agilent Technologies)；TBP2H05 中压柱泵 (上海同田生物技术有限公司)；R-100 旋转蒸发仪 (瑞士 Buchi 公司)；ALPHA 1-2 冷冻干燥机 (德国 CHRIST 公司)。

LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20, 瑞典 GE Healthcare 公司)；柱色谱硅胶 (200~300 目，青岛海洋化工厂)；硅胶薄层板 (100 mm×200 mm，青岛海洋化工厂分厂)；分析级甲醇、醋酸乙酯、石油醚、正丁醇、二氯甲烷 (天津市富宇精细化工有限公司)；色谱级甲醇、乙腈 [赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司]；(S)-(-)-1-苯乙胺、氰基硼氢化钠、L-葡萄糖、D-葡萄糖和 L-鼠李糖标准品 (HPLC $\geq$ 98%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

2 提取与分离

取北桑寄生药材粗粉 11.5 kg，每 1 kg 药材粗粉加入 20 L 90% 乙醇，加热回流提取 3 次，每次提取 2 h。抽滤后，合并提取液，浓缩至约 4 L，加纯水稀释至 10 L 后，依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取，分别得到石油醚相、醋酸乙酯相、正丁醇相、水相提取物。取醋酸乙酯相回收溶剂至成浸膏，取浸膏 (200 g) 采用硅胶柱 (200~300 目) 进行分离，以二氯甲烷-甲醇 (100:0~1:1) 溶剂系统进行梯度洗脱，洗脱液经薄层色谱分析后合并，共分离得到 Fr. 1~15。

取 Fr. 2 (1.498 g) 采用硅胶柱 (200~300 目) 进行分离，以石油醚-醋酸乙酯 (20:1~1:2) 进行洗脱，洗脱液经薄层色谱分析后合并，共分离得

到 Fr. 2-1~2-20。取 Fr. 2-6 (151 mg) 采用半制备 HPLC 进行分离, 以乙腈-水 (32:68) 为流动相, 体积流量 2 mL/min 进行等度洗脱, 得到化合物 **1** (5 mg, t_R =19.5 min)、**2** (12 mg, t_R =24 min)、**3** (3 mg, t_R =27.5 min)。取 Fr. 2-7 (80 mg) 采用半制备 HPLC 进行分离, 以乙腈-水 (22:78) 为流动相, 体积流量 2 mL/min 进行等度洗脱, 得到化合物 **4** (16 mg, t_R =15 min)、**5** (6 mg, t_R =16 min)、**6** (5 mg, t_R =18 min)、**7** (5 mg, t_R =37 min)。取 Fr. 2-14 (110 mg) 采用半制备 HPLC 进行分离, 以乙腈-水 (27:73) 为流动相, 体积流量 2 mL/min 进行等度洗脱, 得到化合物 **8** (15 mg, t_R =35 min)、**9** (6 mg, t_R =13 min)。取 Fr. 2-17 (140 mg) 采用半制备 HPLC 进行分离, 以乙腈-水 (32:68) 为流动相, 体积流量 2 mL/min 进行等度洗脱, 得到化合物 **10** (3 mg, t_R =8.5 min)、**11** (10 mg, t_R =17 min)。取 Fr. 10 (700 mg) 采用半制备 HPLC 进行分离, 以乙腈-0.1% 甲酸水 (27:73) 为流动相, 体积流量 2 mL/min 进行等度洗脱, 得化合物 **12** (111 mg, t_R =35 min)。取 Fr. 11 (4.122 g), 采用 Sephadex LH-20 柱色谱进行分离, 以甲醇为洗脱剂, 洗脱液经 TLC 分析后合并, 共分离得到 4 个流分 (Fr. 11-1~11-4), 采用半制备 HPLC 对 Fr. 11-3 (150 mg) 进行分离, 以乙腈-水 (27:73) 为流动相, 体积流量 2 mL/min 进行等度洗脱, 得化合物 **13** (19 mg, t_R =9.5 min)、**14** (6 mg, t_R =13.5 min)、**15** (7 mg, t_R =20.5 min)。取采用硅胶柱色谱对 Fr. 13 (5.102 g) 进行分离, 二氯甲烷-甲醇 (20:1~1:1) 为洗脱剂, 共分离得到 10 个流分 (Fr. 13-1~13-10)。采用半制备 HPLC 对 Fr. 13-4 (290 mg) 进行分离, 以乙腈-0.1% 甲酸水 (35:65) 为流动相, 体积流量 2 mL/min 进行等度洗脱, 得化合物 **16** (26 mg, t_R =17 min)。采用半制备 HPLC 对 Fr. 13-8 (317 mg) 进行分离, 以乙腈-0.1% 甲酸水 (26:74) 为流动相, 体积流量 2 mL/min 进行等度洗脱, 得化合物 **17** (27 mg, t_R =16.5 min)。采用半制备 HPLC 对 Fr. 13-6 (600 mg) 进行分离, 以乙腈-水 (35:65) 为流动相, 体积流量 2 mL/min 进行等度洗脱, 得化合物 **18** (41 mg, t_R =36 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 181.0 $[M+H]^+$; 分子式 $C_{10}H_{12}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.57 (1H, dd, J =8.3, 2.0 Hz, H-6), 7.54 (1H, d, J =

2.0 Hz, H-2), 6.86 (1H, d, J =8.3 Hz, H-5), 3.90 (3H, s, 3-OCH₃), 2.99 (2H, q, J =7.3 Hz, H-8), 1.17 (3H, t, J =7.3 Hz, H-9); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 202.1 (C-7), 153.2 (C-4), 149.1 (C-3), 130.3 (C-1), 124.5 (C-6), 115.8 (C-2), 111.8 (C-5), 56.4 (3-OCH₃), 32.1 (C-8), 9.1 (C-9)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为 4-羟基-3-甲氧基苯丙酮。

化合物 **2**: 白色粉末; ESI-M m/z : 149.0 $[M+H]^+$; 分子式 $C_9H_8O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.67 (1H, d, J =16.0 Hz, H-7), 7.59 (2H, m, H-2, 6), 7.40 (3H, m, H-3~5), 6.48 (1 H, d, J =16.0 Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 170.4 (C-9), 146.2 (C-7), 135.9 (C-1), 131.4 (C-4), 130.0 (C-2, 6), 129.2 (C-3, 5), 119.5 (C-8)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为反式肉桂酸。

化合物 **3**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 167.0 $[M+H]^+$; 分子式 $C_9H_{10}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.87 (2H, brd, J =8.8 Hz, H-3, 5), 6.82 (2H, brd, J =8.8 Hz, H-2, 6), 4.31 (2H, q, J =7.1 Hz, H-8), 1.36 (3H, t, J =7.1 Hz, H-9); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 168.3 (C-7), 163.5 (C-4), 132.7 (C-2, 6), 122.5 (C-1), 116.1 (C-3, 5), 61.7 (C-8), 14.7 (C-9)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为对羟基苯甲酸乙酯。

化合物 **4**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 121.0 $[M-H]^-$; 分子式 $C_7H_6O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.86 (1H, s, H-7), 7.82 (2H, d, J =8.1 Hz, H-2, 6), 6.97 (2H, d, J =8.1 Hz, H-3, 5); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 191.4 (C-7), 161.8 (C-4), 132.7 (C-2), 132.7 (C-6), 129.9 (C-1), 116.2 (C-3), 116.2 (C-5)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **5**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 151.0 $[M-H]^-$; 分子式 $C_8H_8O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.50 (1H, s, H-7), 7.40 (2H, m, H-2, 5), 7.02 (1H, d, J =8.2 Hz, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 191.1 (C-7), 151.9 (C-4), 147.3 (C-4), 129.9 (C-1), 127.6 (C-6), 114.6 (C-2), 109.0 (C-5), 56.2 (CH₃O)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为香草醛。

化合物 **6**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 191.0 $[M+H]^+$; 分子式 $C_8H_{14}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.47 (2H, dd, J =6.1, 4.4 Hz, H-1'), 4.25 (2H, m,

H-1''), 4.15 (1H, q, $J = 7.1$ Hz, H-2), 2.83 (2 H, dd, $J = 16.3, 4.4$ Hz, H-3), 2.77 (2H, dd, $J = 16.3, 6.1$ Hz, H-3), 1.28 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2', 2''), 1.24 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2', 2''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 173.5 (C-1), 170.6 (C-4), 67.4 (C-2), 32.1 (C-3), 62.1 (C-1', 1''), 61.1 (C-1', 1''), 14.2 (C-2''), 14.2 (C-2''). 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为 2-羟基-二丁酸-1,4-二乙酯。

化合物 **7**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 163.0 $[\text{M} + \text{H}]^+$; 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 9.53 (1H, s, H-8), 6.99 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-2, 6), 6.90 (1H, q, $J = 7.1$ Hz, H-1'), 6.81 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-3, 5), 2.00 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 196.1 (C-8), 158.3 (C-4), 153.1 (C-1'), 145.3 (C-7), 131.9 (C-2, 6), 124.5 (C-1), 116.0 (C-3, 5), 16.2 (C-2''). 以上波谱数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为 4-羟基- α -乙烯基-苯乙醛。

化合物 **8**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 380.9 $[\text{M} + \text{H}]^+$; 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.90 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 2'), 6.89 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5, 5'), 6.82 (2H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6, 6'), 4.74 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7, 7'), 4.25 (4H, m, H-9, 9'), 3.89 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.88 (4H, dd, $J = 9.4$ Hz, $J = 3.8$ Hz, H-9, 9'), 3.11 (2H, m, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 145.8 (C-3, 3'), 144.3 (C-4, 4'), 132.0 (C-1, 1'), 118.1 (C-6, 6'), 113.4 (C-5, 5'), 107.7 (C-2, 2'), 85.0 (C-7, 7'), 70.8 (C-9, 9'), 55.0 ($-\text{OCH}_3$), 53.2 (C-8, 8')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为松脂素。

化合物 **9**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 248.9 $[\text{M} - \text{H}]^-$; 分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.96 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.82 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 4.66 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7), 4.54 (2H, dd, $J = 9.6, 6.9$ Hz, H-9), 4.36 (2H, dd, $J = 9.6, 2.1$ Hz, H-9), 4.29 (2H, dd, $J = 9.1, 8.6$ Hz, H-9'), 4.08 (2H, dd, $J = 9.1, 3.5$ Hz, H-9'), 3.86 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.55 (1H, td, $J = 8.6, 3.5$ Hz, H-8'), 3.20 (1H, dtd, $J = 9.0, 6.6, 2.1$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 181.1 (C-7'), 149.2 (C-3), 147.7 (C-4), 132.2 (C-1), 120.2 (C-6), 116.1 (C-5), 110.9 (C-2), 87.8 (C-7), 71.8 (C-9'), 70.9 (C-9), 56.4 ($-\text{OCH}_3$), 49.3 (C-8'), 47.6 (C-8)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为

salicifoliol。

化合物 **10**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 167.0 $[\text{M} - \text{H}]^-$; 分子式 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.92 (2H, s, H-3, 5), 3.81 (6H, s, OCH_3 -2, 6), $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 189.2 (C-4), 177.7 (C-1), 159.2 (C-2, 6), 108.0 (C-3, 5), 57.1 (OCH_3 -2, 6)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 2,6-二甲氧基-1,4-苯醌。

化合物 **11**: 白色针状结晶 (乙腈-水); ESI-MS m/z : 417.1 $[\text{M} - \text{H}]^-$; 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.09 (2H, dd, $J = 6.5, 4.6$ Hz, H-8, 8'), 3.89 (12H, s, 2, 2', 6, 6'-OMe), 3.91 (2H, d, $J = 3.6$ Hz, H-9a, 9a'), 4.28 (2H, m, H-9b, 9b'), 4.72 (2H, d, $J = 4.7$ Hz, H-7, 7'), 5.55 (2H, m, 7, 7'-OH), 6.58 (4H, s, H-3, 3', 5, 5'), $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 54.3 (C-8, 8'), 56.3 (3, 3', 5, 5'-OMe), 71.7 (C-9, 9'), 86.0 (C-7, 7'), 102.6 (C-3, 3', 5, 5'), 132.0 (C-1, 1'), 134.2 (C-4, 4'), 147.1 (C-2, 2', 6, 6')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为 2,6,2',6'-tetramethoxy-4,4'-bis(2,3-epoxy-1-hydroxypropyl)biphenyl。

化合物 **12**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 460.9 $[\text{M} - \text{H}]^-$; 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.36 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.33 (1H, dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.55 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.32 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.36 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1''), 4.23 (1H, dd, $J = 3.4, 1.6$ Hz, H-2''), 3.87 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.75 (1H, dd, $J = 9.5, 3.3$ Hz, H-3''), 3.43 (1H, m, H-5''), 3.34 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-4''), 0.95 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 179.6 (C-4), 167.0 (C-7), 162.8 (C-5), 159.5 (C-2), 158.2 (C-9), 149.8 (C-4'), 146.3 (C-3'), 136.4 (C-3), 122.9 (C-6'), 122.8 (C-1'), 117.0 (C-2'), 116.3 (C-5'), 106.7 (C-10), 103.5 (C-1''), 98.9 (C-6), 93.0 (C-8), 73.2 (C-4''), 72.0 (C-3''), 72.0 (C-5''), 71.8 (C-2''), 56.4 ($-\text{OCH}_3$), 17.6 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为 7-*O*-甲基槲皮素-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **13**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 449.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$; 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 0.94 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''), 3.33 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-4''), 3.42 (1H, dq, $J = 9.8, 6.2$ Hz, H-5''), 3.75 (1H, dd, $J = 9.4, 3.5$ Hz, H-3''), 4.22 (1H, dd, $J = 3.3,$

1.3 Hz, H-2''), 5.35 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-1''), 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.37 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.91 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 7.31 (1H, dd, $J = 8.3$, 2.0 Hz, H-6'), 7.34 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 17.7 (C-6'), 71.9 (C-2''), 72.0 (C-5''), 72.1 (C-3''), 73.2 (C-4''), 94.7 (C-8), 99.9 (C-6), 103.5 (C-1''), 105.8 (C-10), 116.4 (C-5'), 116.9 (C-2'), 122.9 (C-6'), 123.0 (C-1'), 136.2 (C-3), 146.4 (C-3'), 149.8 (C-4'), 158.9 (C-2), 159.3 (C-9), 163.2 (C-5), 166.1 (C-7), 179.6 (C-4)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **14**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 433.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$; 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 0.92 (3H, d, $J = 5.7$ Hz, H-6''), 3.33 (1H, m, H-4''), 3.34 (1H, m, H-5''), 3.71 (1H, dd, $J = 9.2$, 3.4 Hz, H-3''), 4.22 (1H, dd, $J = 3.3$, 1.7 Hz, H-2''), 5.37 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1''), 6.19 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.36 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.93 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2, 6'), 7.76 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3, 5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 17.7 (C-6'), 71.9 (C-2''), 72.0 (C-5''), 72.1 (C-3''), 73.2 (C-4''), 94.9 (C-8), 100.0 (C-6), 103.5 (C-1''), 105.8 (C-10), 116.5 (C-2, 6'), 122.6 (C-1'), 131.9 (C-3, 5'), 136.2 (C-3), 158.6 (C-2), 159.2 (C-9), 161.6 (C-4') 163.2 (C-5), 166.4 (C-7), 179.6 (C-4)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为山柰酚-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **15**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 479.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$; 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 3.23, (1H, ddd, $J = 9.7$, 5.4, 2.3 Hz, H-5''), 3.35 (1H, t, $J = 9.3$ Hz, H-3''), 3.43 (1H, t, $J = 9.1$ Hz, H-4''), 3.49 (1H, dd, $J = 9.9$, 7.8 Hz, H-2''), 3.58 (1H, dd, $J = 11.9$, 5.4 Hz, H-6''b), 3.72 (1H, dd, $J = 11.9$, 2.3 Hz, H-6''a), 3.86 (3H, s, 7-OMe), 5.30 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 6.34 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.60 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.61 (1H, dd, $J = 8.4$, 2.1 Hz, H-6'), 7.73 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 56.5 (7-OMe), 62.5 (C-6'), 71.2 (C-4''), 75.7 (C-2''), 78.1 (C-3''), 78.4 (C-5''), 93.1 (C-8), 99.0 (C-6), 104.1 (C-1''), 106.6 (C-10), 116.0 (C-5'), 117.6 (C-2'), 123.0 (C-1'), 123.3 (C-6'), 135.8 (C-3), 146.0 (C-3'), 150.0 (C-4'), 158.4 (C-2), 159.3 (C-9), 162.8 (C-5), 167.4

(C-7), 179.6 (C-4)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **15** 为鼠李素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **16**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 447.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$; 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.80 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.59 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.39 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1''), 4.22 (1H, dd, $J = 3.3$, 1.7 Hz, H-2''), 3.88 (3H, s, 7-OCH₃), 3.71 (1H, dd, $J = 9.0$, 3.4 Hz, H-5''), 3.33 (2H, m, H-3'', 4''), 0.92 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.8 (C-3), 167.3 (C-6), 163.0 (C-4), 161.9 (C-4'), 159.6 (C-8), 158.5 (C-1), 136.4 (C-2), 132.0 (C-2', 6'), 122.4 (C-1'), 116.6 (C-3', 5'), 106.8 (C-9), 103.5 (C-1''), 99.0 (C-5), 93.1 (C-7), 73.2 (C-3''), 72.1 (C-2''), 72.1 (C-4''), 72.0 (C-5''), 56.5 (7-OCH₃), 17.7 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **16** 为 7-*O*-甲基-山柰酚-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **17**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 625.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$; 分子式 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.38 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.38 (1H, dd, $J = 2.1$, 8.7 Hz, H-6'), 7.31 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5'), 6.53 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.31 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.22 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.38 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-1'''), 4.95 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.7 (C-3), 167.3 (C-6), 162.9 (C-4), 158.8 (C-8), 158.4 (C-1), 149.0 (C-4'), 148.3 (C-3'), 136.9 (C-2), 126.5 (C-1'), 122.6 (C-6'), 118.0 (C-5'), 117.7 (C-2'), 106.8 (C-9), 103.5 (C-1'''), 103.3 (C-1''), 99.0 (C-5), 93.1 (C-7), 78.4 (C-5''), 77.6 (C-3''), 74.8 (C-4''), 73.2 (C-3'''), 72.1 (C-2''), 72.0 (C-4'''), 71.9 (C-5'''), 71.4 (C-4''), 62.5 (C-6''), 56.5 (7-OCH₃), 17.7 (C-6''')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **17** 为 5,3',4'-trihydroxy-7-methoxyflavone 3-*O*-(2''-rhamnosyl glucoside)。

化合物 **18**: 淡黄色粉末; $[\alpha]_D^{18} -149.8^\circ$ (c 0.05, MeOH); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 204 (2.96); 红外光谱显示 3431 cm^{-1} 为分子中羟基的伸缩吸收振动峰, 1703、1654 cm^{-1} 为分子中共轭的羰基的伸缩振动吸收峰, 1602、1500 cm^{-1} 是苯环伸缩振动吸收峰。ESI-MS m/z : 755.2 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 777.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 753.2 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 和 789.2 $[\text{M} + \text{Cl}]^-$, 可推断其相对分子质量为 754;

分子式 $C_{37}H_{38}O_{17}$, 不饱和度为 19。分析其 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) 核磁数据 (表 1), 该化合物除了含有 1 个鼠李糖 [δ_H 5.20 (1H, d, $J = 1.7$ Hz), 4.17 (1H, dd, $J = 3.3, 1.7$ Hz), 3.71 (1H, dd, $J = 9.5, 3.3$ Hz), 3.34 (1H, dd, $J = 9.6, 9.5$ Hz), 3.49 (1H, dq, $J = 9.6, 6.2$ Hz), 1.00 (1H, d, $J = 6.2$ Hz); δ_C 102.8, 70.7, 70.9, 72.0, 70.8, 16.7], 1 个葡萄糖 [δ_H 4.92 (1H, d, $J = 6.2$ Hz), 3.59 (1H, dd, $J = 9.2, 7.6$ Hz), 3.54 (1H, dd, $J = 9.2, 8.7$ Hz), 3.45 (1H, dd, $J = 9.9, 8.7$ Hz), 3.75 (1H, ddd, $J = 9.9, 7.5, 2.5$ Hz), 4.55 (1H, dd, $J = 11.8, 2.5$ Hz), 4.48 (1H, dd, $J = 11.8, 7.5$ Hz); δ_C 102.2, 73.6, 76.4, 70.8, 74.6, 63.5], 1 个肉桂酰基 [δ_H 7.53 (2H, brd, $J = 7.8$ Hz), 7.24 (2H, t, $J = 7.8$ Hz), 7.18 (1H, t, $J = 7.8$ Hz), 7.66 (1H, d, $J = 16.0$ Hz), 6.53 (1H, d, $J = 16.0$ Hz); δ_C 167.0, 145.4, 134.3, 130.2, 128.7, 128.7, 128.0, 128.0, 117.5] 和 1 个甲氧基 (δ_C 55.3) 作为取代基外, 母核包含 14 个芳香或烯烃碳信号 (δ_C 92.1~166.0) 以及 1 个共轭羰基信号 (δ_C 178.6), 以上信息证实可知化合物 **18** 为黄酮苷类化合物。

解析其二维核磁数据最终确定了如图 1 所示的结构, 具体如下: 通过 HMBC 相关 H-6 (δ_H 6.33) 与 C-5 (δ_C 161.7), C-7 (δ_C 166.0) 和 C-10 (δ_C 105.6) 以及 H-8 (δ_H 6.37) 与 C-7 (δ_C 166.0), C-9 (δ_C 157.0) 和 C-10 (δ_C 105.6) 可确定 C-5 和 C-7 被取代, 然后在根据 HMBC 相关 OCH_3 (δ_H 3.86) 与 C-7 (δ_C 166.0) 可推断甲氧基连接在 C-7 位置上。通过关键 HMBC 相关 H-1'' (δ_H 5.20) 与 C-3 (δ_C 135.9) 可知鼠李糖连接在 C-3 位置上, 然后根据小的偶合常数 $J_{1'', 2''}$ (1.7 Hz) 可知鼠李糖的端基碳构型为 α -型。通过 H-5' (δ_H 7.23) 与 C-3', C-4'; H-6' (δ_H 7.13) 与 C-4'; 以及 H-2' 与 C-3', C-4' 的 HMBC 相关可确定 C-3' 和 C-4' 的碳谱数据, 然后根据关键 HMBC 相关 H-1''' (δ_H 4.92) 与 C-3' 可推断葡萄糖连接在 C-3' 位置上, 接着根据葡萄糖端基氢的偶合常数可知葡萄糖的端基碳为 β 构型。最后, 根据关键 HMBC 相关 H-6''' (δ_H 4.55 4.48) 与 C-9''' (δ_C 167.0) 可推断肉桂酰基连接在 C-6''' 位置上。

化合物 **18** 通过酸水解法^[22], 取少量溶解于 2 mol/L 的盐酸水溶液中, 在 60 °C 水浴下加热回流搅拌 10 h, 待完全水解后, 萃取滤过得到水相, 然后将水相蒸干得到单糖。将单糖和手性试剂(S)-(-)-1-苯乙胺以及氰基硼氢化钠溶解于乙醇溶液中, 加入

表 1 化合物 **18** 的 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 的核磁数据 (600/150 MHz, CD_3OD)

Table 1 1H - and ^{13}C -NMR data for compound **18** (600/150 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_H	δ_C
2		147.3
3		135.9
4		178.6
5		161.7
6	6.33 (d, $J = 2.2$ Hz)	97.8
7		166.0
8	6.37 (d, $J = 2.2$ Hz)	92.1
9		157.0
10		105.6
1'		125.4
2'	7.35 (d, $J = 2.2$ Hz)	116.8
3'		147.4
4'		157.3
5'	7.23 (d, $J = 8.5$ Hz)	117.5
6'	7.13 (dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz)	121.0
1''	5.20 (d, $J = 1.7$ Hz)	102.8
2''	4.17 (dd, $J = 3.3, 1.7$ Hz)	70.7
3''	3.71 (dd, $J = 9.5, 3.3$ Hz)	70.9
4''	3.34 (dd, $J = 9.6, 9.5$ Hz)	72.0
5''	3.49 (dq, $J = 9.6, 6.2$ Hz)	70.8
6''	1.00 (d, $J = 6.2$ Hz)	16.7
1'''	4.92 (d, $J = 7.6$ Hz)	102.2
2'''	3.59 (dd, $J = 9.2, 7.6$ Hz)	73.6
3'''	3.54 (dd, $J = 9.2, 8.7$ Hz)	76.4
4'''	3.45 (dd, $J = 9.9, 8.7$ Hz)	70.8
5'''	3.75 (ddd, $J = 9.9, 7.5, 2.5$ Hz)	74.6
6'''	4.55 (dd, $J = 11.8, 2.5$ Hz)	63.5
	4.48 (dd, $J = 11.8, 7.5$ Hz)	
1''''		134.3
2''''	7.53 (brd, $J = 7.8$ Hz)	128.0
3''''	7.24 (t, $J = 7.8$ Hz)	128.7
4''''	7.18 (t, $J = 7.8$ Hz)	130.2
5''''	7.24 (t, $J = 7.8$ Hz)	128.7
6''''	7.53 (brd, $J = 7.8$ Hz)	128.0
7''''	7.66 (d, $J = 16.0$ Hz)	145.4
8''''	6.53 (d, $J = 16.0$ Hz)	117.5
9''''		167.0
OCH_3	3.86 (s)	55.3

适量冰乙酸,在室温下搅拌 6 h。待完全反应后,将反应液蒸干,加入吡啶和醋酸酐,在室温下搅拌 3 h,最终得到单糖的氨基衍生物(图2)。用相同的方法分别处理L-葡萄糖、D-葡萄糖和L-鼠李糖标准品,得到对应的氨基衍生物,经 0.45 μm 微孔滤膜滤过后用于液相分析。通过对比 HPLC (254、210、280、230 nm) 波长下对照标准品的保留时间(55%乙腈,

体积流量3.0 mL/min)。单糖乙酰化后在 210 nm 有主要吸收,其他波长没有吸收,确定水解得到单糖分别为 D-葡萄糖和 L-鼠李糖。因此,化合物 18 化学结构确定为 3'-O- β -D-(6'''-肉桂酰基)-吡喃葡萄糖基-7-O-甲基-槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷,经 Scifinder 检索确定为新的黄酮糖苷化合物,命名为北桑寄生黄酮苷 A。

4 小结

本研究从北桑寄生醋酸乙酯部位共分离得到 18 个化合物,其中酚酸类化合物 7 个(1~5、7、10),木脂素类化合物 2 个(8~9),黄酮类化合物 7 个(12~18),其他类化合物 2 个(6、11),其中化合物 1~11 和 15、17 共 13 种成分为首次从该植物分离得到,化合物 18 为新的黄酮糖苷化合物,命名为北桑寄生黄酮苷 A,从而丰富了北桑寄生的化学成分种类,为深入研究北桑寄生药效物质及药理作用机制奠定了基础,也为北桑寄生植物资源的综合开发利用提供了参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 王艳萍,吕元胜,安太成,等. 山西省药用植物桑寄生科树种资源及其功效作用 [J]. 现代农业科技, 2013(5): 123-124.
- [2] Kim Y K, Kim Y S, Choi S U, *et al.* Isolation of flavonol rhamnosides from *Loranthus tanakae* and cytotoxic effect of them on human tumor cell lines [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(1): 44-47.
- [3] 许宁宁,白云娥,薛强强,等. 北桑寄生化学成分系统预实验 [J]. 中国药物与临床, 2012, 12(6): 762-763.
- [4] 任凯达. 北桑寄生黄酮类化合物的抗炎作用及其机制研究 [D]. 太原: 山西医科大学, 2021.
- [5] Ito J, Chang F R, Wang H K, *et al.* Anti-AIDS agents. 48.(1) Anti-HIV activity of moronic acid derivatives and the new melliferone-related triterpenoid isolated from Brazilian Propolis [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(10): 1278-1281.
- [6] 段和祥,罗文艳,杨毅生,等. 蒺藜醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(10): 1441-1444.
- [7] 范翠梅,俞桂新,朱恩圆. 野百合的化学成分研究 [J]. 药学报, 2016, 51(5): 775-779.
- [8] Magano J, Chen M H, Clark J D, *et al.* 2-(Diethylamino) ethanethiol, a new reagent for the odorless deprotection of aromatic methyl ethers [J]. *J Org Chem*, 2006, 71(18): 7103-7105.
- [9] Al-Mutairi A A, El-Baih F E M, Al-Hazimi H M. Microwave versus ultrasound assisted synthesis of some

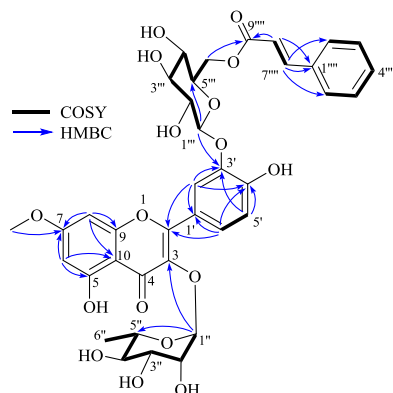
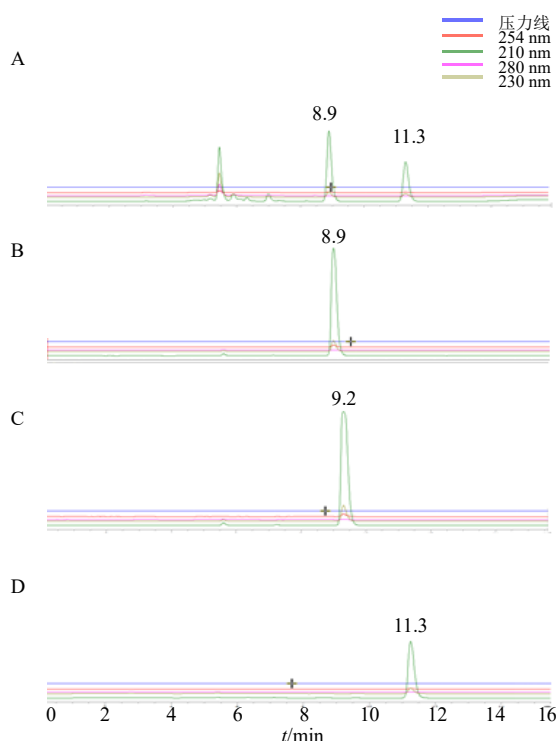


图 1 化合物 18 的关键 COSY 和 HMBC 相关

Fig. 1 Key COSY and HMBC correlations of compound 18



A-化合物 18 B-D-葡萄糖标准品 C-L-葡萄糖标准品 D-L-鼠李糖标准品
A-compound 18 B-standard of D-Glc C- standard of L-Glc D- standard of L-Rha

图 2 化合物 18 及单糖氨基衍生物 HPLC 图

Fig. 2 HPLC chart of compound 18 and monosaccharide amino derivatives

- new heterocycles based on pyrazolone moiety [J]. *J Saudi Chem Soc*, 2010, 14(3): 287-299.
- [10] Rutan T E, Herbst-Johnstone M, Kilmartin P A. Effect of cluster thinning *Vitis vinifera* cv. Pinot noir on wine volatile and phenolic composition [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(38): 10053-10066.
- [11] Hatakeyama S, Yanagimoto D, Kawano K, *et al.* Enantioselective route to aryl(1,3-butadien-2-yl) methanols: Formal synthesis of (–)-sporochinol A [J]. *Heterocycles*, 2009, 77(1): 249.
- [12] Yang C L, Wu H C, Hwang T L, *et al.* Anti-inflammatory and antibacterial activity constituents from the stem of *Cinnamomum validinerve* [J]. *Molecules*, 2020, 25(15): 3382.
- [13] González A G, Estévez-Reyes R, Mato C. Salicifoliol, a new furo lactone-type lignan from *Bupleurum salicifolium* [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(5): 1139-1142.
- [14] Meerungrueang W, Panichayupakaranant P. Antimicrobial activities of some Thai traditional medical longevity formulations from plants and antibacterial compounds from *Ficus foveolata* [J]. *Pharm Biol*, 2014, 52(9): 1104-1109.
- [15] Day S H, Wang J P, Won S J, *et al.* Bioactive constituents of the roots of *Cynanchum atratum* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(5): 608-611.
- [16] 葛丹丹, 张祎, 刘二伟, 等. 芒果叶化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2011, 42(3): 428-431.
- [17] Fukunaga T, Nishiya K, Kajikawa I, *et al.* Chemical studies on the constituents of *Hyphear tanakae* Hosokawa from different host trees [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(3): 1180-1184.
- [18] Masuda T, Jitoe A, Kato S, *et al.* Acetylated flavonol glycosides from *Zingiber zerumbet* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(7): 2391-2392.
- [19] He Z N, Lian W W, Liu J W, *et al.* Isolation, structural characterization and neuraminidase inhibitory activities of polyphenolic constituents from *Flos caryophylli* [J]. *Phytochem Lett*, 2017, 19: 160-167.
- [20] Al-Shammari L A, Hassan W H B, Al-Youssef H M. Phytochemical and biological studies of *Carduus pycnocephalus* L [J]. *J Saudi Chem Soc*, 2015, 19(4): 410-416.
- [21] Singh M, Singh J. Two flavonoid glycosides from *Cassia occidentalis* Pods [J]. *Planta Med*, 1985, 51(6): 525-526.
- [22] Zhang J S, Hu Y, Song K S, *et al.* Diterpenoid glucosides with cystathionine γ -lyase inhibitory activity from *Tinospora sinensis* [J]. *Bioorg Chem*, 2021, 116: 105400.

[责任编辑 王文倩]