

- [11] 王 炜, 周 渊, 唐 玲, 等. 滇藏蕁麻根中化学成分的分  
离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(9): 711-713.
- [12] 马鸿雁, 杨 莉, 张 勉, 等. 单麻叶千里光中的一个新化  
学成分[J]. 药学学报, 2008, 43(6): 626-629.
- [13] 吴 勳, 王银叶, 艾铁民. 紫金龙总生物碱的镇痛作用及其  
机制初探[J]. 中草药, 2003, 34(11): 1022-1025.
- [14] 秦树森, 曾春晖, 陈益清, 等. 飞机草镇痛作用研究[J].  
广西中医药, 2013, 36(4): 64-66.
- [15] 胡楚璇, 刘 洁, 郭小东. 人参皂苷 R<sub>g1</sub> 镇痛抗炎实验研  
究[J]. 中药材, 2013, 36(3): 464-467.
- [16] 侯秋莉, 杨振国, 丁 伟, 等. 东莨菪内酯的生物活性研究进  
展[J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(10): 1461-1467.
- [17] 薛敏菲, 吴舜芳. 煎药机所制活血止痛汤中原儿茶醛的含  
量测定[J]. 轻工科技, 2016, 32(5): 37-38.
- [18] 李全斌, 张昌文, 吴建萍, 等. 活血定痛剂中丹参素和原  
儿茶醛的含量测定[J]. 实用药物与临床, 2014, 17(9):  
1170-1174.
- [19] 米宝丽, 李可强, 张振秋. 抗炎消制剂多指标成分的含量测  
定[J]. 药物分析杂志, 2009, 29(3): 504-507.
- [20] 唐 爽, 包永睿, 孟宪生, 等. 基于一测多评法评价天麻活  
性成分的质量控制方法[J]. 中国现代中药, 2016, 18(9):  
1135-1138, 1152.
- [21] Maidatsi P, Gorgias N, Zalaridou A, et al. Intercostal nerve  
blockade with a mixture of bupivacaine and phenol enhance the  
efficacy of intravenous patient-controlled analgesia in the control  
of post-cholecystectomy pain[J]. *Eur J Anaesthesiol*, 1998, 15  
(5): 529-534.
- [22] Candido K D, Philip C N, Ghaly R F, et al. Transforaminal  
5% phenol neurolysis for the treatment of intractable cancer pain  
[J]. *Anesth Analg*, 2010, 110(1): 216-219.
- [23] 汪 芳. 纵览阿司匹林发展历史[J]. 中国全科医学, 2016,  
19(26): 3129-3135.
- [24] 赵海田, 王振宇, 程翠林, 等. 松多酚类活性物质抗氧化构  
效关系与作用机制研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33  
(2): 458-461.
- [25] 赵天瑶, 毛圣培, 王佑成, 等. 酚类化合物的提取方法及其生  
物活性研究进展[J]. 食品工业, 2017, 38(12): 211-215.
- [26] 张迎秋, 赵春晖, 杨 倬. 3, 4-二羟基苯乙酸甲酯对肠道  
病毒 71 型在人横纹肌肉瘤细胞中复制的抑制[J]. 药理学  
报, 2012, 47(9): 1257-1260.

## 河朔蕁花化学成分的研究

牛 峥<sup>1</sup>, 陈玲玲<sup>1</sup>, 贺文达<sup>1</sup>, 麦燕随<sup>1</sup>, 卜子君<sup>2</sup>, 刘育坛<sup>3</sup>, 陈建南<sup>1\*</sup>, 黄 松<sup>1\*</sup>

(1. 东莞广州中医药大学数理工程研究院, 广东 广州 510006; 2. 广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006; 3. 昆明斛之梦制药有限公司, 云南 昆明 652200)

**摘要:** 目的 研究河朔蕁花 *Wikstroemia chamaedaphne* Meisn. 的化学成分。方法 河朔蕁花 70% 乙醇提取物采用硅胶柱、凝胶柱、重结晶、高效制备液相进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为 piperitol (1)、forsythialan A (2)、桉脂素 (3)、芝麻素 (4)、torilin (5)、3, 4-二香草基四氢呋喃 (6)、丁香脂素 (7)、落叶松脂醇 (8)、松脂素 (9)、松脂酚-4-O-β-D-葡萄糖苷 (10)、圣草酚 (11)、圣草素-7, 3'-二甲醚 (12)、咖啡酸乙酯 (13)、咖啡酸甲酯 (14)、blumenol B (15)、5, 7-二羟基色原酮 (16)、5-羟基-7-甲氧基色原酮 (17)、柚皮素 (18)、反式对羟基肉桂酸乙酯 (19)、木犀草素 (20)。结论 化合物 1~2、5~6、11~17、19 为首次从蕁花属中分离得到, 1~2、4~6、11~19 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 河朔蕁花; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2019)07-1586-06

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2019.07.020

## Chemical constituents from *Wikstroemia chamaedaphne*

NIU Zheng<sup>1</sup>, CHEN Ling-ling<sup>1</sup>, HE Wen-da<sup>1</sup>, MAI Yan-sui<sup>1</sup>, BU Zi-jun<sup>2</sup>, LIU Yu-tan<sup>3</sup>,

收稿日期: 2019-09-18

基金项目: 教育厅-国家级重大培育项目(自然科学类)基金(2014GKXM032); 广东省重大科技专项基金(2013A022100002)

作者简介: 牛 峥(1994—), 男, 硕士生, 从事天然产物化学研究。Tel: 13640809927, E-mail: 361152746@qq.com

\* 通信作者: 陈建南(1966—), 男, 研究员, 研究方向为中药新药开发和中医药产业发展战略。E-mail: chenjiannan@gzucm.edu.cn

黄 松(1974—), 男, 博士, 研究员, 从事中药新药开发研究。E-mail: huangnm421@163.com

CHEN Jian-nan<sup>1\*</sup>, HUANG Song<sup>1\*</sup>

(1. Dongguan Institute for Mathematics and Theoretical Engineering Research of Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China; 2. School of Pharmaceutical Sciences, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China; 3. Kunming Dendrobium Dream Pharmaceutical Co., Ltd., Kunming 652200, China)

**ABSTRACT:** **AIM** To study the chemical constituents from *Wikstroemia chamaedaphne* Meisn. **METHODS** The 70% ethanol extract from *W. chamaedaphne* was isolated and purified by silica, Sephadex LH-20, recrystallization and preparative HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Twenty compounds were isolated and identified as piperitol (1), forsythialan A (2), eudesmin (3), seamamin (4), torilin (5), 3, 4-divanillyltetrahydrofuran (6), syringaresinol (7), lariciresinol (8), pinoresinol (9), pinoresinol-4-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyrano side (10), eriodictyol (11), eriodictyol-7, 3-dimethyl-ether (12), caffeic acid ethyl ester (13), methyl caffeate (14), blumenol B (15), 5, 7-dihydroxymenone (16), 5-hydroxy-7-methoxymenone (17), naringenin (18), *p*-hydroxyl ethyl cinnamate (19) and luteolin (20). **CONCLUSION** Compounds 1-2, 5-6, 11-17, 19 are isolated from genus *wikstroemia* for the first time. Compounds 1-2, 4-6, 11-19 are isolated from this plant for the first time.

**KEY WORDS:** *Wikstroemia chamaedaphne* Meisn; chemical constituents; isolation and identification

《中国植物志》记载，河朔茺花为瑞香科茺花属，其花蕾称为黄茺花<sup>[1]</sup>，又名北茺花、茺蒿、矮雁皮、羊厌厌、拐拐花、老虎麻等，在我国华北、西北北部多有分布，长于山坡、路旁和草丛中，在宋代古本草《图经本草》一书中最早记载，《本草纲目》描述“茺者，饶也，其花繁饶也”，其花性温味辛，有小毒。河朔茺花在陕北一带多做民间用药，主治泻下逐水、通便，用于水肿胀满，痰饮积聚，咳逆喘满，急、慢性传染性肝炎，精神分裂症，癫痫等，有成本低、剂量小、副反应轻、安全等优点。该药曾载入1977年版《中国药典》第一部<sup>[2-3]</sup>，之前大部分文献报道河朔茺花粗提物有镇静、抗早孕等功效<sup>[4-5]</sup>；从植物分类学来看，瑞香科植物有显著的生理活性，如抗菌、抗肿瘤、抗生育等；查阅文献[6]发现，对瑞香科茺花属植物化学成分的报道较少，故本实验对其进行了系统研究，以期为后续活性研究奠定物质基础。结果，从中分离得到20个化合物，主要为黄酮类和木脂素类，其中化合物1~2、5~6、11~17、19为首次从茺花属中分离得到，1~2、4~6、11~19为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Bruker AVANCE III HD 400 型核磁共振仪器(德国布鲁克公司); Agilent Technologies 6430 Triple Quad LC/MS、HP 1100 型高效液相色谱仪(美国安捷伦公司); YMC-Pack ODS-A 半制备反相柱、YMC-Actus ODS-A 制备反相柱(日本 YMC 公司); C<sub>18</sub> MB100-40/75 反相填料(美国 Fuji Silysia

化学公司); Sephadex™ LH-20 (GE Healthcare); 手提式紫外分析仪(邦西仪器科技有限公司); EYELA 旋转蒸发器(日本东京理化器械株式会社)。薄层硅胶板 GF<sub>254</sub> 和柱层析硅胶(100~200、200~300 目, 青岛海洋化工厂)。色谱纯甲醇和乙腈(德国 Merck 公司); 其余试剂均为分析纯, 购于广东光华科技股份有限公司。

黄茺花购于西安药材批发市场, 由广州中医药大学数理工程研究院陈建南研究员鉴定为瑞香科茺花属河朔茺花 *Wikstroemia chamaedaphne* Meisn. 的花蕾, 标本(20171001)存放于广州中医药大学数理工程研究院。

## 2 提取与分离

5 kg 干燥药材研磨后, 70% 乙醇室温下浸泡提取3次, 每次24 h, 过滤合并滤液, 减压浓缩得到浸膏1.5 kg。以温水溶解浸膏, 分别以石油醚(60~90 °C)、二氯甲烷、乙酸乙酯萃取, 得石油醚层50.0 g、二氯甲烷层46.0 g、乙酸乙酯层41.7 g。石油醚层色素、脂肪酸多, 乙酸乙酯层成分较少, 只分离得到化合物20(1.5 g); 化合物1~19均从二氯甲烷层中分离得到。

## 3 结构鉴定

化合物1: 白色无定形粉末, ESI-MS *m/z*: 371.1 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.89~6.77 (6H, m, Ar-H), 5.95 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 4.72 (2H, s, H-7, 7'), 4.24 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.91 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.83~3.89 (2H, brs, H-9b, 9'b), 3.07 (2H, m, H-8,

8');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 148.1 (C-4), 147.2 (C-3), 146.8 (C-3'), 145.4 (C-4'), 135.2 (C-1), 133.0 (C-1'), 119.5 (C-6), 119.1 (C-6'), 114.4 (C-5'), 108.7 (C-2'), 108.3 (C-5), 106.7 (C-2), 101.2 ( $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ), 86.0 (C-9, 9'), 71.9 (C-7, C-7'), 56.1 ( $-\text{OCH}_3$ ), 54.5 (C-8), 54.3 (C-8')。以上数据与文献 [7] 一致, 故鉴定为 piperitol。

化合物 2: 无色油状物, ESI-MS  $m/z$ : 373.1  $[\text{M-H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.57 (1H, d,  $J=1.9$  Hz, H-2'), 7.56 (1H, dd,  $J=1.9, 8.3$  Hz, H-6'), 7.02 (1H, s, H-2), 6.96 (1H, d,  $J=8.3$  Hz, H-5'), 6.87 (1H, s, H-4), 6.87 (1H, s, H-6), 4.67 (1H, d,  $J=9.1$  Hz, H-7), 4.28 (1H, brd,  $J=11.0$  Hz, H-9' $\beta$ ), 4.18 (1H, m, H-9' $\alpha$ ), 4.18 (1H, m, H-8'), 3.95 (3H, s, 3'- $\text{OCH}_3$ ), 3.91 (3H, s, 3- $\text{OCH}_3$ ), 3.77 (1H, dd,  $J=4.4, 10.9$  Hz, H-9 $\beta$ ), 3.65 (1H, dd,  $J=5.6, 10.9$  Hz, H-9 $\alpha$ ), 2.89 (1H, m, H-8);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 198.1 (C-7'), 151.0 (C-4'), 147.0 (C-3, 3'), 145.7 (C-5), 132.3 (C-1), 129.6 (C-1'), 123.6 (C-6'), 120.3 (C-6), 114.2 (C-4, 5'), 110.3 (C-2'), 109.2 (C-2, 2'), 83.5 (C-7), 70.7 (C-9'), 61.5 (C-9), 56.2 ( $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3'$ ), 52.2 (C-8), 49.8 (C-8')。以上数据与文献 [8] 一致, 故鉴定为 forsythialan A。

化合物 3: 淡黄色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 386.4  $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{Cl}$ )  $\delta$ : 6.96 (2H, s, H-2, 2'), 6.88 (2H, d,  $J=8.4$  Hz, H-5, 5'), 6.85 (2H, brd,  $J=8.4$  Hz, H-6, 6'), 4.76 (2H, d,  $J=4.1$  Hz, H-7, 7'), 3.12 (2H, brs, H-8, 8'), 3.91 (2H, brs, H-9a, 9'a), 4.26 (2H, brs, H-9b, 9'b), 3.88 (6H, s, 3, 3'- $\text{OCH}_3$ ), 3.88 (6H, s, 4, 4'- $\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 133.6 (C-1, 1'), 109.3 (C-2, 2'), 149.3 (C-3, 3'), 148.7 (C-4, 4'), 111.1 (C-5, 5'), 118.3 (C-6, 6'), 85.9 (C-7, 7'), 71.8 (C-9, 9'), 56.0 ( $-\text{OCH}_3 \times 2$ ), 56.0 ( $-\text{OCH}_3 \times 2$ ), 54.1 (C-8, 8')。以上数据与文献 [9] 一致, 故鉴定为桉脂素。

化合物 4: 无色油状物, ESI-MS  $m/z$ : 355.3  $[\text{M+H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.05 (2H, m, H-1, H-5), 3.87 (2H, dd,  $J=9.3, 3.7$

Hz, H-4a, H-8a), 4.23 (2H, dd,  $J=9.3, 6.8$  Hz, H-4b, H-8b), 4.71 (2H, d,  $J=4.4$  Hz, H-2, H-6), 5.95 (4H, s,  $-\text{OCH}_2\text{O} \times 2$ ), 6.77 (2H, d,  $J=7.9$  Hz, H-5', 5''), 6.80 (2H, dd,  $J=7.9, 1.5$  Hz, H-6', 6''), 6.84 (2H, d,  $J=1.2$  Hz, H-2', 2'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 54.3 (C-1, 5), 71.7 (C-4, 8), 85.6 (C-2, 6), 101.1 ( $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ), 106.5 (C-20, 20'), 108.2 (C-5', 5''), 119.4 (C-6', 6''), 135.1 (C-10', 10''), 147.1 (C-4', 4''), 148.0 (C-3', 3'')。以上数据与文献 [10] 一致, 故鉴定为芝麻素。

化合物 5: 无色针状晶体, ESI-MS  $m/z$ : 377.5  $[\text{M+1}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.10 (1H, qq,  $J=1.3, 7.2$  Hz, H-2'), 5.46 (1H, brd, ddd,  $J=3.7, 7.7, 8.4$  Hz, H-8), 2.87 (1H, d,  $J=13.8$  Hz, H-6a), 2.60 (2H, dd,  $J=6.4, 18.5$  Hz, H-2a $\times 2$ ), 2.53 (1H, brd, dd,  $J=10.4, 13.8$  Hz, H-6b), 2.43 (1H, m, H-1), 2.42 (1H, dd,  $J=3.7, 10.4$  Hz, H-7), 2.26 (1H, ddd,  $J=1.3, 7.7, 14.6$  Hz, H-9a), 2.06 (dd,  $J=3.4, 18.5$  Hz, H-2b), 2.01 (3H, dq,  $J=1.3, 7.2$  Hz, H-1), 1.99 (s,  $-\text{COCH}_3$ ), 1.91 (3H, q,  $J=1.3$  Hz, H-4'), 1.73 (3H, d,  $J=2.0$  Hz, H-15), 1.63 (1H, ddd,  $J=8.4, 10.4, 14.6$  Hz, H-9b), 1.54 (3H, s, H-13), 1.52 (3H, s, H-12), 1.03 (3H, d,  $J=6.7$  Hz, H-14);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 208.5 (C-3), 174.2 (C-5), 170.5 ( $-\text{CO}$ ), 166.9 (C-5'), 138.4 (C-2'), 135.2 (C-4), 127.8 (C-3'), 84.5 (C-11), 70.8 (C-8), 51.2 (C-1), 46.4 (C-7), 41.3 (C-2), 40.6 (C-9), 33.5 (C-10), 25.8 (C-6), 24.6 (C-13), 24.0 (C-12), 22.8 (C-14), 22.7 ( $-\text{COCH}_3$ ), 20.7 (C-4') 15.9 (C-1'), 8.1 (C-15)。以上数据与文献 [11] 一致, 故鉴定为 torilin。

化合物 6: 无色晶体, ESI-MS  $m/z$ : 367.4  $[\text{M+Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.80 (2H, d,  $J=8.0$  Hz, H-5, 5'), 6.58 (2H, d,  $J=8.0$  Hz, H-6, 6'), 6.50 (2H, s, H-2, 2'), 5.56 (2H, brs, 4, 4'-OH), 3.92 (2H, m, H-9' $\beta$ , 9 $\beta$ ), 3.82 (6H, s, 3, 3'- $\text{OCH}_3$ ), 3.53 (2H, m, H-9' $\alpha$ , 9 $\alpha$ ), 2.54 (4H, m, H-7, 7', 8, 8');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 146.5 (C-3, 3'), 144.0 (C-4, 4'), 132.4 (C-1, 1'), 121.4 (C-6,

6'), 114.2 (C-5), 111.2 (C-2, 2'), 73.4 (C-9, 9'), 55.9 (3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 46.6 (C-8, 8'), 39.3 (C-7, 7')。以上数据与文献 [12] 一致, 故鉴定为 3, 4-二香草基四氢呋喃。

化合物 7: 无色针状结晶, ESI-MS  $m/z$ : 417.3 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 6.59 (4H, brs, H-2, 6, 2', 6'), 5.55 (2H, s, -OH), 4.70 (2H, brs, H-7, 7'), 4.26 (2H, brs, H-9b, 9'b), 3.90 (14H, m, -OCH<sub>3</sub>×4, H-9a, 9'a), 3.10 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 147.5 (C-3, 5, 3', 5'), 134.6 (C-4, 4), 132.4 (C-1, 1') 103.3 (C-2, 2', 6, 6'), 86.4 (C-7, 7'), 72.1 (C-9, 9'), 56.7 (-OCH<sub>3</sub>×4), 54.6 (C-8, 8')。以上数据与文献 [13] 一致, 故鉴定为丁香脂素。

化合物 8: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 383.4 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.76 (2H, s, Ar-OH×2), 6.82 (1H, brs, H-2), 6.74 (1H, brs, H-5), 6.67-6.72 (3H, overlap, H-6, 2', 5'), 6.57 (1H, d,  $J=7.58$  Hz, H-6'), 4.65 (1H, m, H-7), 3.87 (1H, brs, Ha-9'), 3.67 (1H, m, Hb-9), 3.55 (1H, brs, Hb-9'), 3.46 (1H, m, Ha-9), 2.82 (1H, d,  $J=12.4$  Hz, Ha-7'), 2.57 (1H, brs, H-8') 2.41 (1H, dd,  $J=12.3, 11.5$  Hz, Hb-7'), 2.19 (1H, m, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 147.5 (C-3'), 147.4 (C-3), 145.6 (C-4), 144.6 (C-4'), 134.7 (C-1), 131.8 (C-1'), 120.6 (C-6'), 118.2 (C-6), 115.4 (C-5'), 115.1 (C-5), 112.7 (C-2'), 109.9 (C-2), 81.8 (C-7), 71.9 (C-9'), 58.6 (C-9), 55.6 (-OCH<sub>3</sub>×4, H-9a, 9'a) 52.5 (C-8), 42.0 (C-8'), 32.3 (C-7')。以上数据与文献 [14] 一致, 故鉴定为落叶松脂醇。

化合物 9: 无色油状, EI-MS  $m/z$ : 381.4 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.85 (4H, m, H-2', 5', 2'', 5''), 6.78 (2H, d,  $J=8.3$  Hz, H-6', 6''), 4.72 (2H, brs, H-2, 6), 4.22 (2H, m, H-4a, 8a), 3.90 (6H, s, -OCH<sub>3</sub>×2), 3.87 (2H, m, H-4b, 8b), 3.10 (2H, m, H-1, 5); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 146.9 (C-3', 3''), 145.3 (C-4', 4''), 132.7 (C-1', 1''), 119.0 (C-5', 5''), 114.5 (C-6', 6''), 108.9 (C-2', 2''), 85.9 (C-2, 6), 71.6 (C-4, 8), 56.0 (-OCH<sub>3</sub>), 54.2 (C-1,

5)。以上数据与文献 [15] 一致, 故鉴定为松脂素。

化合物 10: 淡黄色胶状物 (甲醇), 分子式为 C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.15 (1H, d,  $J=7.2$  Hz, H-5), 7.03 (1H, brs, H-2), 6.95 (2H, overlap, H-2', 6), 6.78~6.84 (2H, overlap, H-5', 6'), 4.77 (1H, brs, H-1''), 4.71 (1H, brs, H-7), 4.25 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.89 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.87 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.81 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.14 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 151.0 (C-3), 149.1 (C-3'), 147.5 (C-4), 147.3 (C-4'), 137.5 (C-1), 133.7 (C-1'), 120.1 (C-6'), 119.8 (C-6), 118.0 (C-5), 116.1 (C-5'), 111.6 (C-2), 110.9 (C-2'), 102.8 (C-1''), 87.5 (C-7), 87.1 (C-7'), 78.2 (C-3''), 77.8 (C-5''), 74.9 (C-2''), 72.7 (C-9), 71.3 (C-4''), 62.5 (C-6''), 56.7 (-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (C-8), 55.3 (C-8')。以上数据与文献 [16] 一致, 故鉴定为松脂酚-4-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 11: 淡黄色固体。EIMS  $m/z$ : 288.3 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.14 (1H, brs, 5-OH), 9.05 (3H, brs, 3', 4', 7-OH), 6.88 (1H, s, H-2'), 6.74 (2H, s, H-5', 6'), 5.88 (2H, s, H-6, 8), 5.37 (1H, brs, H-2), 3.17 (1H, brs, H-3b), 2.66 (1H, brs, H-3a); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 196.3 (C-4), 166.6 (C-7), 163.6 (C-5), 163.5 (C-8), 145.7 (C-4'), 145.2 (C-3'), 129.5 (C-1'), 117.9 (C 61), 115.4 (C-5'), 114.4 (C-2'), 101.8 (C-4), 95.8 (C-6), 95.0 (C-8), 78.5 (C-2), 42.1 (C-3)。以上数据与文献 [17] 一致, 故鉴定为圣草酚。

化合物 12: 白色无定形粉末。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 12.0 (1H, s, 5-OH), 6.87~7.02 (3H, m, H-2', 5', 6'), 6.06 (1H, brs, H-6), 6.04 (1H, brs, H-8), 5.31 (1H, brs, H-2), 3.91 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.79 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.10 (1H, dd,  $J=17.1, 12.6$  Hz, H-3 $\alpha$ ) 2.80 (1H, dd,  $J=17.1, 3.0$  Hz, H-3 $\beta$ ); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 196.1 (C-4), 168.0 (C-7'), 164.1 (C-5'), 162.9 (C-9'), 146.7 (C-3'), 146.0 (C-4'), 131.5 (C-1'), 118.2 (C-6'), 112.8 (C-5'), 110.8 (C-2'), 103.2 (C-10),

95.1 (C-6), 94.3 (C-8), 79.0 (C-2), 56.1 (-OCH<sub>3</sub>), 55.7 (-OCH<sub>3</sub>), 43.1 (C-3)。以上数据与文献 [18] 一致, 故鉴定为圣草素-7, 3'-二甲醚。

化合物 **13**: 白色粉末 (氯仿), ESI-MS  $m/z$ : 209.2 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 7.53 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-7), 6.97 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2), 6.87 (1H, dd,  $J=8.2, 2.0$  Hz, H-6), 6.78 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-5), 6.25 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-8), 4.21 (2H, q,  $J=7.5$  Hz, H-1'), 1.25 (3H, t,  $J=7.1$  Hz, H-2'); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 169.3 (C-9), 149.6 (C-4), 146.8 (C-7), 146.7 (C-3), 127.7 (C-1), 122.9 (C-6), 116.5 (C-2), 115.2 (C-8), 61.4 (C-1'), 16.5 (C-5), 14.6 (C-2')。以上数据与文献 [19] 一致, 故鉴定为咖啡酸乙酯。

化合物 **14**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 193.1 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.53 (1H, d,  $J=15.9$  Hz, H-7), 7.02 (1H, brs, H-2), 6.93 (1H, brd,  $J=8.1$  Hz, H-6), 6.76 (1H, d,  $J=8.1$  Hz, H-5), 6.24 (1H, d,  $J=15.9$  Hz, H-8), 3.74 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 169.9 (C-9), 149.7 (C-4), 147.1 (C-3), 146.9 (C-7), 127.9 (C-1), 123.0 (C-6), 116.6 (C-5), 115.3 (C-8), 115.0 (C-2), 52.1 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [20] 一致, 故鉴定为咖啡酸甲酯。

化合物 **15**: 无色油状物, ESI-MS  $m/z$ : 227.2 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.84 (1H, s, H-4), 3.82 (1H, m, H-9), 2.52 (1H, d,  $J=18.0$  Hz, H-2a), 2.22 (1H, d,  $J=18.0$  Hz, H-2b), 2.02 (3H, s, 5-CH<sub>3</sub>), 1.91 (2H, m, H-7), 1.53 (2H, m, H-8), 1.23 (1H, d,  $J=6.2$  Hz, H-10), 1.09 (6H, s, -CH<sub>3</sub>×2); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 198.4 (C-3), 168.5 (C-5), 126.0 (C-4), 77.9 (C-6), 68.7 (C-9), 50.1 (C-2), 41.9 (C-1), 33.5 (C-7), 33.4 (C-8), 24.0 (1-CH<sub>3</sub>), 23.9 (1-CH<sub>3</sub>), 23.7 (9-CH<sub>3</sub>), 21.2 (5-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [21] 一致, 故鉴定为 blumenol B。

化合物 **16**: 黄色结晶性粉末 (丙酮), ESI-MS  $m/z$ : 179.1 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.71 (1H, brs, 5-OH), 10.89 (1H, brs, 7-OH), 8.19 (1H, brs, H-2), 6.37 (1H, brs,

H-8), 6.28 (1H, brs, H-3), 6.20 (1H, brs, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 181.3 (C-4), 164.4 (C-7), 161.6 (C-5), 157.8 (C-9), 157.5 (C-2), 110.5 (C-3), 104.9 (C-10), 99.4 (C-6), 94.0 (C-8)。以上数据与文献 [22] 一致, 故鉴定为 5, 7-二羟基色原酮。

化合物 **17**: 黄色结晶, ESI-MS  $m/z$ : 193.1 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 12.55 (1H, s, 5-OH), 7.72 (1H, brs, H-2), 6.36 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-8), 6.34 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-6), 6.19 (1H, brs, H-3), 3.83 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 182.0 (C-4), 165.7 (C-7), 162.4 (C-5), 158.2 (C-9), 155.8 (C-2), 111.5 (C-3), 106.7 (C-10), 98.3 (C-6), 92.8 (C-8), 55.9 (7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [23] 一致, 故鉴定为 5-羟基-7-甲氧基色原酮。

化合物 **18**: 黄色结晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 273.3 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.18 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, brs, 7-OH), 9.58 (1H, brs, 4'-OH), 7.31 (2H, brs, H-2', 6'), 6.79 (2H, brs, H-3', 5'), 5.81 (2H, s, H-6, 8), 5.42 (1H, dd,  $J=12.8, 2.8$  Hz, H-2), 3.23 (1H, dd,  $J=17.2, 12.8$  Hz, H-3a), 2.67 (1H, dd,  $J=17.2, 2.8$  Hz, H-3b); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 195.7 (C-4), 166.6 (C-7), 163.8 (C-5), 162.9 (C-9), 157.5 (C-4'), 128.3 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 115.3 (C-3', 5'), 101.3 (C-10), 96.0 (C-6), 95.1 (C-8), 78.2 (C-2), 41.6 (C-3)。以上数据与文献 [24] 一致, 故鉴定为 柚皮素。

化合物 **19**: 白色针状结晶。ESI-MS  $m/z$ : 193.2 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 9.95 (1H, brs, 4-OH), 7.57 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-7), 7.55 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-2, 6), 6.79 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-3, 5), 6.38 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-8), 4.16 (2H, q,  $J=7.0$  Hz, H-1'), 1.24 (3H, t,  $J=7.0$  Hz, H-2'); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 166.6 (C-9), 159.9 (C-4), 144.6 (C-7), 130.3, (C-6), 125.0 (C-1), 115.8 (C-3), 114.2 (C-8), 59.7 (C-1'), 14.2 (C-2')。以上数据与文献 [25] 一致, 故鉴定为反式对羟基肉桂酸乙酯。

化合物 **20**: 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 286.2

[M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 13.82 (1H, s, 5-OH), 7.93 (1H, brs, H-2'), 7.56 (1H, d, J=8.3 Hz, H-6'), 7.31 (1H, d, J=8.3 Hz, H-5'), 6.95 (1H, s, H-3), 6.75 (2H, s, H-6, 8); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 183.1 (C-4), 166.2 (C-7), 165.2 (C-2), 163.5 (C-9), 158.8 (C-5), 150.6 (C-3'), 148.1 (C-4'), 123.3 (C-6'), 119.9 (C-1'), 117.2 (C-5'), 115.0 (C-2'), 105.3 (C-10), 104.3 (C-3), 100.3 (C-6), 95.1 (C-8)。以上数据与文献 [26] 一致, 故鉴定为木犀草素。

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[M]. 北京: 科学出版社, 1999, 52(1): 322.  
[ 2 ] 李时珍. 本草纲目[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1979: 100, 217.  
[ 3 ] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 1977年版一部[S]. 北京: 化学工业出版社, 1977: 514.  
[ 4 ] 王成瑞, 王清莲, 刘柏年, 等. 唐古特瑞香生物活性二萜的研究 I 抗生育活性二萜唐古特瑞香甲素的分离与结构[J]. 化学学报, 1987, 45(10): 982-986.  
[ 5 ] 王成瑞, 安保硃, 李士敏, 等. 黄瑞香生物活性二萜的研究[J]. 化学学报, 1987, 45(10): 993-996.  
[ 6 ] Newman D, Cragg G, Snader K. Natural products as sources of new drugs over the period 1981-2002 [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(7): 1022-1037.  
[ 7 ] 张亚梅, 张普照, 瓦山安息香树皮中四氢呋喃型木脂素类成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(20): 91-94.  
[ 8 ] Piao X L, Jang M H, Cui J, et al. Lignans from the fruits of *Forsythia suspensa*[J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2008, 18(6): 1980-1984.  
[ 9 ] 张嫩玲, 胡江苗, 刘玉清, 等. 毛叶合欢的化学成分[J]. 中草药, 2010, 41(7): 1075-1078.  
[ 10 ] Jayasinghe L, Kumarihamy B M, Jayarathna K H, et al. Anti-

fungal constituents of the stem bark of *Bridelia retusa*[J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(4): 637-641.  
[ 11 ] Kang S S, Lee E B, Kim T H, et al. The NMR assignment of *Torilin* from *Torilis japonica*[J]. *Arch Pharm Res*, 1994, 17(4): 284-286.  
[ 12 ] 张茂婷, 杨 柳, 胡江苗, 等. 茜草地上部分木脂素类成分研究[J]. 中草药, 2017, 48(23): 4856-4859.  
[ 13 ] Niu X M, Li S H, Peng L Y, et al. Constituents from *Limonia Crenulata*[J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2001, 3(4): 299-311.  
[ 14 ] 王 琦, 李志峰, 陈 刚, 等. 黄连的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(7): 74-76.  
[ 15 ] 周立新, 丁 怡. 水蜡树化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2000, 25(9): 541-543.  
[ 16 ] 冯卫生, 陈 辉, 郑晓珂. 中华卷柏的化学成分研究[J]. 中草药, 2008, 39(5): 654-656.  
[ 17 ] Rosalba Encarnaci'n D, Nogueiras C L, Salinas V H A, et al. Isolation of eriodictyol identical with Huazhongilexone from *Solanum hindisianum*[J]. *Acta Chem Scand*, 1999, 53: 375-377.  
[ 18 ] 曹家庆, 孙淑伟, 陈 欢, 等. 滇桂艾纳香黄酮类化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(7): 78-784.  
[ 19 ] 戴 忠, 王 峰, 王钢力, 等. 穗花蛇菰的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(21): 1798-1800.  
[ 20 ] 李艳萍, 李丹丹, 丁丽琴, 等. 黄柏非生物碱化学成分研究[J]. 中草药, 2016, 47(15): 2621-2626.  
[ 21 ] 罗国勇, 郎天琼, 周 敏, 等. 黄药子的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(9): 1504-1511.  
[ 22 ] 李 菁, 于德泉. 灯盏花化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(11): 1458-1462.  
[ 23 ] 刘劲松, 陈爱民, 许应生, 等. 紫藤瘤酚性成分研究[J]. 中药材, 2013, 36(9): 1437-1440.  
[ 24 ] 陈胡兰, 董小萍, 张 梅, 等. 紫花地丁化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(6): 874-877.  
[ 25 ] 江震猷, 张晓林, 彭 霞, 等. 蝎子草抗菌活性成分的研究[J]. 时珍国医国药, 2012, 23(3): 619-620.  
[ 26 ] 李火云, 焦 珂, 张 鹏, 等. 拟缺香茶菜化学成分研究[J]. 中草药, 2014, 45(2): 154-160.