

宽叶打碗花化学成分研究

石舒雅, 崔红花*, 尹永芹*, 宋雪慧, 梁惠娴, 陈艳芬, 陶曙红, 严优芍

广东药科大学中药学院, 广东 广州 510006

摘要: 目的 研究宽叶打碗花 *Calystegia sepium* 中的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、反相柱色谱和制备液相色谱等方法进行分离纯化, 通过理化性质、波谱数据并结合文献报道数据鉴定化合物结构。结果 从宽叶打碗花中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为酪醇 (1)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、野黄芩素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (3)、紫云英苷 (4)、山柰酚-3-*O*-半乳糖苷 (5)、山柰酚-3-*O*- β -刺槐双糖苷 (6)、烟花苷 (7)、芦丁 (8)、尿苷 (9)、它乔糖苷 (10)、2-甲氧基-4-(2'-羟乙基)-苯基-1-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (11)、4-羟基苯乙醇-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (12)、polybotrin (13)、吡啶-3,5-二甲酰胺 (14)、茵芋苷 (15)、苯甲醇- β -D-葡萄糖苷 (16)、5-羟基-2-羟甲基吡啶 (17)、云杉苷 (18)、5-羟甲基糠醛 (19)、sessiline (20)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 宽叶打碗花; 槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷; 山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷; 芦丁; 云杉苷; 5-羟甲基糠醛

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)01-0036-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.01.008

Chemical constituents from *Calystegia sepium*

SHI Shu-ya, CUI Hong-hua, YIN Yong-qin, SONG Xue-hui, LIANG Hui-xian, CHEN Yan-fen, TAO Shu-hong, YAN You-shao

School of Traditional Chinese Medicine, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from *Calystegia sepium*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography, Sephadex LH-20, ODS column chromatography, preparative HPLC and so on. Their structures were determined on the basis of physicochemical properties and their spectroscopic data, as well as literatures. **Results** A total of 20 compounds were separated and identified as tyrosol (1), quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside (2), scutellarein-7-*O*- β -glucopyranoside (3), kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside (4), kaempferol-3-*O*-galactoside (5), kaempferol-3-*O*- β -robinobioside (6), nicotiflorin (7), rutin (8), uridine (9), tachioside (10), 2-methoxy-4-(2'-hydroxyethyl)-phenyl-1-*O*- β -D-glucopyranoside (11), 4-hydroxyphenethylol-4-*O*- β -D-glucopyranoside (12), polybotrin (13), pyridine-3,5-dicarboamide (14), skimmin (15), benzylalcohol- β -D-glucopyranoside (16), 5-hydroxyl-2-hydroxymethylpyridine (17), picein (18), 5-hydroxymethyl-furaldehyde (19), and sessiline (20). **Conclusion** Compounds 1—20 are isolated from *Calystegia sepium* for the first time.

Key words: *Calystegia sepium* (L.) R. Br.; quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside; kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside; rutin; picein; 5-hydroxymethyl-furaldehyde

宽叶打碗花 *Calystegia sepium* (L.) R. Br. 为旋花科打碗花属多年生草本植物, 又名旋花、狗狗秧、鼓子花、篱天剑、天剑草、篱打碗花、续筋根等, 在全国范围内有广泛的分布^[1]。宽叶打碗花性凉、味甘, 民间以其全草或根入药, 可治疗小便利、高血压; 且具有清热解暑之效, 外用可治丹毒、创

伤等, 《本草纲目》中记载, 旋花全草甘滑微苦, 利雄黄; 其花可益气, 去面疔黑色; 其根可去腹中寒热邪气, 亦利小便、续筋骨、合刀伤、治丹毒、补劳损、益精气。目前, 国内外未见其相关研究报道, 其化学成分及药理作用尚不明确, 为了发掘宽叶打碗花的药用价值, 并为今后对其生物活性研究及质

收稿日期: 2018-09-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81202885); 广东省自然科学基金资助项目 (2015A030313585)

作者简介: 石舒雅 (1993—), 在读硕士研究生。Tel: 15521421953 E-mail: shishuya12@163.com

*通信作者 崔红花 (1976—), 副教授, 主要从事中药及中药制剂的分析与新药开发。Tel: (020)39352179 E-mail: honghuacui@163.com

尹永芹 (1977—), 教授, 主要从事中药及天然药物活性成分研究。Tel: 13533930190 E-mail: yongqinyin@126.com

量标准建立提供物质基础, 本课题组对其化学成分进行了系统研究, 从中分得 20 个化合物, 分别鉴定为酪醇 (tyrosol, **1**)、槲皮素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **2**)、野黄芩素-7-*O*- β -吡喃葡萄糖苷 (scutellarein-7-*O*- β -glucopyranoside, **3**)、紫云英苷 (kaempferol 3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **4**)、山柰酚-3-*O*-半乳糖苷 (kaempferol-3-*O*-galactoside, **5**)、山柰酚-3-*O*- β -刺槐双糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -robinobioside, **6**)、烟花苷 (nicotiflorin, **7**)、芦丁 (rutin, **8**)、尿苷 (uridine, **9**)、它乔糖苷 (tachioside, **10**)、2-甲氧基-4-(2'-羟乙基)-苯基-1-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [2-methoxy-4-(2'-hydroxyethyl)-phenyl-1-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **11**]、4-羟基苯乙醇-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (4-hydroxyphenethylol-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **12**)、polybotrin (**13**)、吡啶-3,5-二甲酰胺 (pyridine-3,5-dicarboamide, **14**)、茵芋苷 (skimmin, **15**)、苯甲醇- β -*D*-葡萄糖苷 (benzyl alcohol- β -*D*-glucopyranoside, **16**)、5-羟基-2-羟甲基吡啶 (5-hydroxyl-2-hydroxymethylpyridine, **17**)、云杉苷 (picein, **18**)、5-羟甲基糠醛 (5-hydroxymethylfuraldehyde, **19**)、sessiline (**20**)。以上所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV III 500 MHz 型核磁共振仪 (瑞士布鲁克拜厄斯宾有限公司); 薄层色谱硅胶 G、硅胶 GF₂₅₄ 板、柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); LC-6AD 半制备液相色谱仪 (日本岛津公司); MCI (日本三菱公司); Sephadex LH-20 (美国 GE 公司); 旋转蒸发仪 (上海亚荣化学仪器厂); 用于半制备液相和制备液相的试剂为色谱纯, 其他均为分析纯。

宽叶打碗花药材于 2015 年 8 月采自吉林省磐石市烟筒山镇前山屯荒地, 经广东药科大学李书渊教授鉴定为旋花科打碗花属植物宽叶打碗花 *Calystegia sepium* (L.) RBR 全草。标本 (Q-K201508001) 存放于广东药科大学中药学院中药化学教研室。

2 提取与分离

宽叶打碗花药材干燥全草 10 kg, 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 减压回收乙醇, 得到粗浸膏 853 g。依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯及正丁醇萃取, 减压回收各部位溶剂, 得到石油醚萃取部位 (150 g)、氯仿萃取部位 (76 g)、醋酸乙酯萃取部位 (52 g)、正丁醇萃取部位 (224 g)。

醋酸乙酯萃取部位 52 g, 用硅胶柱色谱 (100~200 目) 进行分离, 依次采用二氯甲烷-甲醇 (100:1, 50:1, 30:1, 15:1, 5:1, 1:1, 0:1) 系统梯度洗脱, 薄层色谱检查合并相同流分得到 7 个流分 (Fr. 1~7)。Fr. 1 经反复硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇) 分离及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇), 得到化合物 **1** (15 mg)。Fr. 3 再经过 MCI 柱色谱 (甲醇-水) 得到 6 个流分 (Fr. 3a~3f)。Fr. 3c 通过制备液相得到化合物 **2** (40 mg), Fr. 3d 通过制备液相色谱得到化合物 **3** (22 mg)。Fr. 4 经硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇)、Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇)、重结晶 (甲醇), 得到化合物 **4** (220 mg)。Fr. 5 通过硅胶柱 (氯仿-甲醇) 和 MCI (甲醇-水) 纯化得到 5 个亚流分 (Fr. 5a~5e), Fr. 5a 通过制备液相得到化合物 **5** (20 mg); Fr. 5d 通过制备 HPLC 得到化合物 **6** (18 mg)、**7** (65 mg)。Fr. 6 用 ODS、Sephadex LH-20 反复纯化, 得到化合物 **8** (394 mg)。

取正丁醇部位浸膏加适量的蒸馏水溶解后经大孔吸附树脂 D101 (乙醇-水) 分离, 得到 8 个流分 (Fr. 1~8)。Fr. 1 经 MCI 柱色谱 (甲醇-水) 纯化得到 4 个亚流分 (Fr. 1a~1d)。Fr. 1a 经 Sephadex LH-20 (甲醇) 反复纯化得到化合物 **9** (35 mg)、**10** (12 mg), Fr. 1c 经 Sephadex LH-20 和制备液相分离得到化合物 **11** (15 mg)、**12** (15 mg)。Fr. 2 利用 ODS 分离纯化, 并结合 HPLC 以及制备液相分离, 得到化合物 **13** (12 mg)、**14** (14 mg)、**15** (5 mg)。Fr. 4 经反复硅胶柱色谱分离及 Sephadex LH-20 得到化合物 **16** (36 mg)。Fr. 6 利用 MCI 纯化, 并通过制备液相分离, 得到化合物 **17** (8 mg)、**18** (20 mg)。Fr. 8 利用硅胶柱及制备液相色谱分离纯化, 得到化合物 **19** (35 mg)、**20** (12 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (甲醇), 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.10 (1H, s, 4'-OH), 6.94 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.62 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 4.53 (1H, s, 1-OH), 3.48 (2H, t, *J* = 7.3 Hz, H-1), 2.56 (2H, t, *J* = 7.3 Hz, H-2); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 155.5 (C-4'), 129.7 (C-2', 6'), 129.5 (C-1'), 114.9 (C-3', 5'), 62.6 (C-1), 38.3 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **1** 为酪醇。

化合物 **2**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应

阳性; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.63 (1H, s, OH-5), 7.57 (1H, m, H-2'), 7.57 (1H, m, H-5'), 6.84 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6'), 6.41 (1H, s, H-6), 6.18 (1H, s, H-8), 5.46 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 177.6 (C-4), 164.4 (C-7), 161.4 (C-5), 156.5 (C-2), 156.3 (C-9), 148.6 (C-4'), 145.0 (C-3'), 133.4 (C-3), 121.7 (C-6'), 121.3 (C-1'), 116.3 (C-5'), 115.3 (C-2'), 104.0 (C-10), 101.0 (C-1''), 98.9 (C-6), 93.7 (C-8), 77.7 (C-5''), 76.6 (C-3''), 74.2 (C-2''), 70.0 (C-4''), 61.1 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **2** 为槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **3**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.57 (1H, s, 5-OH), 8.02 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.35 (1H, s, H-3), 6.13 (1H, s, H-8), 5.44 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, Glc-H-1''), 3.08~3.56 (6H, m, Glc-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 179.1 (C-4), 170.8 (C-2), 163.1 (C-4'), 162.0 (C-7), 158.5 (C-9), 157.9 (C-5), 135.1 (C-6), 132.8 (C-2', 6'), 122.9 (C-1'), 117.1 (C-3', 5'), 105.2 (C-10), 103.0 (C-3), 101.2 (C-1''), 95.9 (C-8), 79.4 (C-3''), 78.4 (C-5''), 76.2 (C-2''), 71.9 (C-4''), 62.8 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为野黄芩素-7-*O*- β -吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.62 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.45 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1''), 2.90~3.57 (6H, m, Glc-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 177.5 (C-4), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 160.0 (C-4'), 156.4 (C-8a), 156.3 (C-2), 133.2 (C-3), 130.9 (C-2', 6'), 120.9 (C-1'), 115.2 (C-3', 5'), 104.1 (C-4a), 100.9 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.7 (C-8), 77.5 (C-3''), 76.45 (C-5''), 74.3 (C-2''), 69.9 (C-4''), 60.9 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为紫云英苷。

化合物 **5**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 8.06 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.39 (1H, dd, $J = 7.5,$

1.8 Hz, Glc-H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 177.5 (C-4), 165.0 (C-7), 161.3 (C-5), 160.0 (C-4'), 156.5 (C-2), 156.3 (C-9), 133.2 (C-3), 131.0 (C-2', 6'), 120.9 (C-1'), 115.1 (C-3', 5'), 103.7 (C-10), 101.8 (C-1''), 99.0 (C-6), 93.8 (C-8), 75.8 (C-5''), 73.2 (C-3''), 71.3 (C-2''), 67.9 (C-4''), 60.2 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为山柰酚-3-*O*-半乳糖苷。

化合物 **6**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.57 (1H, s, 5-OH), 10.13 (1H, s, 4'-OH), 8.05 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.31 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 4.39 (1H, s, H-1'''), 1.05 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 177.5 (C-4), 164.6 (C-7), 161.2 (C-5), 160.0 (C-4'), 156.6 (C-9), 156.5 (C-2), 133.3 (C-3), 131.0 (C-2', 6'), 120.9 (C-1'), 115.1 (C-3', 5'), 103.9 (C-10), 98.9 (C-6), 93.8 (C-8), Gal: 102.1 (C-1), 73.6 (C-3), 73.0 (C-5), 71.2 (C-2), 68.3 (C-4), 65.4 (C-6), Rha: 100.1 (C-1), 72.0 (C-4), 70.7 (C-3), 70.5 (C-2), 68.1 (C-5), 18.0 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚 3-*O*- β -刺槐双糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.56 (1H, s, 5-OH), 10.16 (1H, s, 4'-OH), 7.98 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.35 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, Glc-H-1), 4.37 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, Rha-H-1), 3.06~3.68 (10H, m, Glc-H-2~H-6, Rha-H-2~H-5), 0.96 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, Rha-H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 179.6 (C-4), 166.2 (C-7), 163.2 (C-5), 161.9 (C-4'), 158.8 (C-9), 158.5 (C-2), 135.2 (C-3), 132.9 (C-2', 6'), 122.9 (C-1'), 117.1 (C-3', 5'), 106.0 (C-10), 103.3 (C-1''), 102.7 (C-1'''), 100.37 (C-6), 95.7 (C-8), 78.3 (C-3''), 77.7 (C-5''), 76.2 (C-2''), 73.8 (C-4'''), 72.6 (C-2'''), 72.3 (C-3'''), 71.9 (C-4''), 70.2 (C-5'''), 68.9 (C-6''), 19.7 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为烟花苷。

化合物 **8**: 黄色针晶 (甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.56 (1H, s,

5-OH), 10.79 (1H, s, 7-OH), 9.63 (1H, s, 3'-OH), 9.14 (1H, s, 4'-OH), 7.50 (2H, m, H-2', 6'), 6.80 (H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.34 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.15 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.30 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 5.24 (1H, d, $J = 3.9$ Hz, 2'-OH), 4.47 (1H, s, H-1'''), 0.99 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.3 (C-4), 164.0 (C-7), 161.2 (C-5), 156.6 (C-2), 156.4 (C-9), 148.4 (C-4'), 144.7 (C-3'), 133.3 (C-3), 121.6 (C-1'), 121.2 (C-6'), 116.2 (C-5''), 115.2 (C-2'), 104.0 (C-10), 101.2 (C-1''), 100.7 (C-1'''), 98.6 (C-6), 93.6 (C-8), 76.4 (C-3''), 75.9 (C-5''), 74.1 (C-2''), 71.8 (C-4'''), 70.5 (C-3'''), 70.4 (C-2'''), 70.0 (C-4''), 68.2 (C-5'''), 67.0 (C-5''), 17.7 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为芦丁。

化合物 **9**: 白色粉末(甲醇); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.25 (1H, s, -NH), 7.84 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 5.73 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-1'), 5.61 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 3.17~3.98 (6H, m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.4 (C-4), 150.9 (C-2), 140.9 (C-6), 101.9 (C-5), 87.9 (C-1'), 85.0 (C-4'), 73.7 (C-3'), 70.1 (C-2'), 61.0 (C-5''). 以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为尿苷。

化合物 **10**: 白色无定形粉末(甲醇); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.53 (1H, s, -OH), 6.68 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-3), 6.64 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-6), 6.45 (1H, dd, $J = 8.6, 2.7$ Hz, H-5), 4.66 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.72 (3H, s, 2-OMe), 3.69 (2H, m, H-6'), 3.22~3.44 (4H, m, H-2'~5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 150.7 (C-4), 147.8 (C-2), 141.3 (C-1), 115.2 (C-6), 107.9 (C-5), 102.5 (C-3), 101.7 (C-1'), 77.1 (C-5'), 76.7 (C-3'), 73.3 (C-2'), 70.0 (C-4'), 60.9 (C-6'), 55.5 (2-OMe)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为 tachioside。

化合物 **11**: 无色针晶(甲醇); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.93 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3), 6.65 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-5), 4.79 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, Glc-H-1''), 3.70 (3H, s, OCH₃), 3.53 (2H, td, $J = 7.0, 4.1$ Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 148.7 (C-2), 144.8 (C-1), 133.3 (C-4), 120.7 (C-5), 115.4 (C-6), 113.5 (C-3), 100.3 (C-1''), 77.0 (C-3''), 76.8 (C-5''), 73.2 (C-2''), 69.7 (C-4''), 62.3 (C-2'), 60.7 (C-6''), 55.6

(-OCH₃), 38.6 (C-1')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为 2-甲基基-4-(2'-羟乙基)-苯酚-1-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **12**: 无色针晶(甲醇), Molish 反应阳性; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.08 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.89 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 4.75 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1''), 3.64 (1H, m, H-6''), 3.51 (2H, td, $J = 7.2, 5.2$ Hz, H- α), 3.41 (1H, dt, $J = 11.9, 6.0$ Hz, H-6'), 2.62 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H- β); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 155.8 (C-4), 132.8 (C-1), 130.0 (C-2, 6), 116.1 (C-3, 5), 100.6 (C-1''), 77.0 (C-5'), 76.7 (C-3'), 73.3 (C-2'), 69.8 (C-4'), 62.4 (C- α), 60.7 (C-6'), 38.2 (C- β)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为 4-羟基苯乙醇-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **13**: 无色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.85 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-4'), 5.74 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-2), 5.60 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 3.98 (1H, q, $J = 5.2$ Hz, H-3), 3.92 (1H, q, $J = 4.5$ Hz, H-4), 3.80 (1H, t, $J = 3.5$ Hz, H-5), 3.58 (1H, m, H-6a), 3.50 (1H, m, H-6b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.1 (C-2'), 150.7 (C-3'), 140.7 (C-4'), 101.1 (C-5'), 87.7 (C-2), 84.8 (C-5), 73.5 (C-3), 69.9 (C-4), 60.8 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为 polybotrin。

化合物 **14**: 白色粉末(甲醇); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.08 (2H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2, 6), 8.60 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4), 8.22 (2H, s, NH₂), 7.66 (2H, s, NH₂); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.0 (C=O), 150.7 (C-3, 5), 134.4 (C-4), 129.5 (C-2, 6)。以上数据与文献报道一致^[15-16], 故鉴定化合物 **14** 为吡啶-3,5-二甲酰胺。

化合物 **15**: 白色粉末(甲醇); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.01 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.65 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 7.02 (2H, m, H-6, 8), 6.33 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 5.41 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, -OH), 5.16 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, -OH), 5.04 (1H, d, $J = 5.3$ Hz, -OH), 5.03 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 4.61 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, -OH), 3.16~3.70 (6H, m, H-2'~6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 160.2 (C-2), 160.2 (C-7), 155.0 (C-8a), 144.2 (C-4), 129.4 (C-5), 113.6 (C-6), 113.3 (C-3), 113.1 (C-4a), 103.2 (C-8), 100.0 (C-1'), 77.1 (C-3'), 76.5 (C-5'), 73.1 (C-2'), 69.6 (C-4'),

60.7 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为茵芋苷。

化合物 **16**: 白色粉末 (甲醇); ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.28~7.39 (5H, m, Ar-H), 5.13 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, -OH), 4.95 (2H, dt, $J = 21.0, 4.0$ Hz, -OH), 4.83 (1H, d, $J = 12.2$ Hz, H-7), 4.58 (1H, d, $J = 12.4$ Hz, H-7), 4.55 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, 6'-OH), 4.24 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 138.1 (C-5), 128.2 (C-3, 7), 127.6 (C-4, 6), 127.4 (C-2), 102.1 (C-1'), 77.0 (C-5'), 76.8 (C-3'), 73.6 (C-2'), 70.2 (C-1), 69.5 (C-4'), 61.2 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为苯甲醇- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **17**: 黄色油状物; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.00 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-2), 7.23 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.13 (1H, dd, $J = 8.4, 2.8$ Hz, H-4), 4.42 (2H, s, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 152.5 (C-3), 152.2 (C-6), 136.6 (C-2), 122.9 (C-5), 121.4 (C-4), 64.1 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **17** 为 5-羟基-2-羟甲基吡啶。

化合物 **18**: 白色粉末 (甲醇); ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.92 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2, 6), 7.11 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3, 5), 5.01 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.18~3.69 (5H, m, Glc-H), 2.52 (3H, s, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 196.5 (C-7), 161.01 (C-4), 130.8 (C-1), 130.3 (C-2, 6), 115.9 (C-3, 5), 99.8 (C-1'), 77.1 (C-3'), 76.5 (C-5'), 73.2 (C-2'), 69.6 (C-4'), 60.6 (C-6'), 26.5 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **18** 为云杉苷。

化合物 **19**: 黄色油状液体; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.54 (1H, s, -CHO), 7.49 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-3), 6.60 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-4), 4.51 (2H, d, $J = 5.9$ Hz, -CH₂-); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 180.0 (-CHO), 164.2 (C-5), 153.7 (C-2), 126.4 (C-3), 111.7 (C-4), 57.9 (-CH₂OH)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **19** 为 5-羟甲基糠醛。

化合物 **20**: 白色粉末 (甲醇); ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.53 (1H, s, CHO), 8.75 (1H, s, H-1'), 7.47 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-3), 6.69 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-4), 4.97 (1H, m, H-5'), 4.54 (1H, d, $J = 13.2$

Hz, H-5a), 4.45 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-5a), 2.21 (2H, m, H-4'), 2.00 (1H, m, H-3'a), 1.86 (1H, m, H-3'b); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 178.3 (CHO), 177.6 (C-2'), 157.7 (C-5), 152.4 (C-2), 123.9 (C-3), 111.8 (C-4), 85.2 (C-5'), 60.3 (C-5a), 27.9 (C-4') 27.5 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **20** 为 sessiline。

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, 1979.
- [2] 唐雨, 张瑜, 袁久志, 等. 松花粉化学成分的分选与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2011, 28(6): 429-432.
- [3] Zhou Z H, Zhang Y J, Yang C R. Saluenin, a new flavonol glycoside from *Camellia saluenensis* [J]. *Acta Botanica Yunnanica*, 2000, 22(1): 90-96.
- [4] 褚洪标, 贺文军, 张玉梅, 等. 密穗马先蒿中黄酮和降倍半萜成分 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(19): 2672-2675.
- [5] Hari K P, Vijaya B R M, Gunasekar D, et al. A new coumestan from *Tephrosia calophylla* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(2): 194-196.
- [6] Liu C D, Jing C, Wang J H. A novel kaempferol triglycoside from flower buds of *Panax quinquefolium* [J]. *Chem Nat Compds*, 2009, 45(6): 808-810.
- [7] Yang N Y, Duan J A, Ping L I, et al. Studies on flavonoids of *Lysimachia christinae* Hance [J]. *Chin Pharm J*, 2006, 41(21): 1621-1624.
- [8] 王先. 芳樟叶黄酮和多糖的提取分离、结构鉴定及抗氧化活性研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2008.
- [9] 栾晓莹, 白洋, 陈颖, 等. 心脑血管中黄酮类成分研究 [J]. 天津中医药大学学报, 2015, 34(5): 291-295.
- [10] 艾凤伟, 张嵩, 李艳凤, 等. 白附子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 201-203.
- [11] 肖凯, 宣利江, 徐亚明, 等. 虎杖的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2003, 38(1): 12-14.
- [12] 成军, 梁鸿, 王媛, 等. 中药鸡血藤化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(12): 1153-1155.
- [13] 张罗红, 彭艳, 都述虎. 红景天苷原料药中有关物质的分离与结构鉴定 [J]. 中药与临床, 2010, 1(3): 21-23.
- [14] Zou K, Komatsu K, Zhu S. A novel compound from *Hedysarum polybotrys* [J]. *J Asian Nat Prods Res*, 2007, 9(8): 699-703.
- [15] Ma Z, Yang X, Zhong G. A new flavonoid glucoside from Huanglian jiedutang decoction [J]. *China J Chin Mater Med*, 2009, 34(9): 1097-1100.

- [16] Chiang C Y, Leu Y L, Chan Y Y, *et al.* Sodium aristolochates from the flowers and fruits of *Aristolochia zollingeriana* [J]. *J Chin Chem Soc*, 1998, 45(1): 93-97.
- [17] Zhao J, Ming Y, Yi H, *et al.* Study on chemical constituents from *Juniperus sabina* L. [J]. *Chin Pharm J*, 2008, 43(19): 1461-1463.
- [18] 刘莹, 李喜凤, 刘艾林, 等. 细皱香薷叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(9): 1356-1359.
- [19] 段洁, 李巍, 胡旭佳, 等. 九子参化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 528-530.
- [20] Kim J W, Kim T B, Yang H, *et al.* Phenolic compounds isolated from *Opuntia ficus-indica* fruits [J]. *Nat Prod Sci*, 2016, 22(2): 117-121.
- [21] 李行诺, 周孟宇, 沈培强, 等. 生地黄化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(22): 3125-3129.
- [22] Lee S, Ji J, Shin K H, *et al.* Sessiline, a new nitrogenous compound from the fruits of *Acanthopanax sessiliflorus* [J]. *Planta Med*, 2002, 68(10): 939-941.