

## 三叶人字草化学成分研究

李雯<sup>1\*</sup>, 陈燕芬<sup>1</sup>, 王磊<sup>1</sup>, 鹿平<sup>2</sup>, 陈丽娟<sup>1</sup>, 杨昕昕<sup>3</sup>

(1. 广东省中医院, 广州 510120; 2. 赤峰学院医学院, 内蒙古赤峰 024000;  
3. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广州 510632)

**[摘要]** 目的: 对豆科植物三叶人字草 *Kummerowia striata* 的化学成分进行研究。方法: 采用 Sephadex LH-20、硅胶、ODS 及 HPLC 等柱色谱法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果: 分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为槲皮素-3-*O*- $\beta$ -D-半乳糖苷 (quercetin-3-*O*- $\beta$ -D-galactopyranoside) (1)、山奈酚-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside) (2)、芹菜素-7-*O*-新橙皮苷 (apigenin-7-*O*-neohesperidoside) (3)、芹菜素-7-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (apigenin-7-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside) (4)、豆甾醇-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (stigmaterol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside) (5)、槲皮素 (quercetin) (6)、异槲皮素苷 (quercetin-3-*O*-glucoside) (7)、芦丁 (rutin) (8)、木犀草素 (luteolin) (9)、芹菜素 (apigenin) (10)、山奈酚 (kaempferol) (11)、豆甾醇 (stigmaterol) (12)、 $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol) (13)、胡萝卜苷 (daucosterol) (14)。结论: 化合物 1, 5, 7~9, 11~14 为首次从三叶人字草中分离得到。

**[关键词]** 三叶人字草; 化学成分; 黄酮

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)11-0091-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014110091

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20140324.1559.015.html>

**[网络出版时间]** 2014-03-24 15:59

### Chemical Constituents from Herb of *Kummerowia striata*

LI Wen<sup>1\*</sup>, CHEN Yan-fen<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>, LU Ping<sup>2</sup>, CHEN Li-juan<sup>1</sup>, YANG Xin-xin<sup>3</sup>

(1. Guangdong Provincial Hospital of Traditional Chinese Medicine (TCM), Guangzhou 510120, China;  
2. Medicinal College of Chifeng University, Chifeng 024000, China;  
3. Institute of TCM & Natural Products, Jinnan University, Guangzhou 510632, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents from the herb of *Kummerowia striata*.

**Method:** The compounds were isolated and purified by column chromatographic methods with Sephadex LH-20, silica gel, ODS and preparation HPLC. Their structures were identified by physicochemical properties and spectral data. **Result:** Fourteen compounds were isolated and elucidated as quercetin-3-*O*- $\beta$ -D-galactopyranoside (1), kaempferol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (2), apigenin-7-*O*-neohesperidoside (3), apigenin-7-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (4), stigmaterol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (5), quercetin (6), quercetin-3-*O*-glucoside I (7), rutin (8), luteolin (9), apigenin (10), kaempferol (11), stigmaterol (12),  $\beta$ -sitosterol (13), daucosterol (14), respectively. **Conclusion:** Compounds 1, 5, 7-9 and 11-14 were isolated from *K. striata* for the first time.

**[Key words]** *Kummerowia striata*; chemical constituent; flavonoids

三叶人字草又称鸡眼草、人字草等, 为豆科植物

三叶人字草的干燥全草, 主产于广东、广西、福建等地<sup>[1]</sup>。三叶人字草性凉、味甘, 具有凉血解毒、清热解表<sup>[1]</sup>、散瘀消积<sup>[2]</sup>等功效, 可用于治疗咽痛、感冒、疮疡肿痛、痢疾、传染性肝炎<sup>[3]</sup>等症。为了探索其药效作用的物质基础, 本研究对三叶人字草的化学成分进行了研究。

**[收稿日期]** 20130604(025)

**[基金项目]** 广东省科技计划项目(粤科规划字[2010]145号)

**[通讯作者]** \* 李雯, 硕士, 中药师, 从事中药及天然产物活性成分研究, Tel/Fax: 020-81400801-809, E-mail: 85940492@qq.com

### 1 材料

JASCO FT/IR-480 Plus Fourier Transform 型红外光谱仪(用 KBr 压片,北京科仪电光仪器厂),V-550 型紫外-可见光谱仪、P-1020 型旋光仪(日本公司 Jasco),X-5 型显微熔点测定仪(温度计未校正,上海吉众生物科技有限公司),AVANCE400 型核磁共振仪(TMS 为内标,Brucker 公司),Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪,Varian prostar 制备型高效液相色谱仪。硅胶 G 薄层预制板,GF254 薄层预制板柱色谱硅胶(200 ~ 300 目)(青岛海洋化工厂),Sephadex LH-20 填料(Pharmacia 公司),反相 ODS 填料(Merck 公司),所有试剂均为分析纯。

药材样品于 2010 年 11 月采购至康美药业,产地广西。经广东省中医院董玉珍主任中药师鉴定为豆科植物三叶人字草 *Kummerowia striata* (Thunb) Schindl. 的干燥全草,药材样本(编号 20100705)保存于广东省中医院药检室。

### 2 提取分离

三叶人字草药材 5 kg,粉碎后用 95% 乙醇冷浸渗漉提取,合并提取液减压浓缩至无醇味得浸膏共 180 g。将浸膏混悬于适量水中,依次用溶剂石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取,分别得到石油醚部位(32 g)、乙酸乙酯部位(36 g)和正丁醇部位(55 g)。乙酸乙酯部分经硅胶柱色谱,以环己烷-乙酸乙酯系统梯度洗脱得到 6 个流分(Fr. 1 ~ 6)。Fr. 2 上 Sephadex LH-20 柱,以三氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱得到化合物 6(20 mg)。Fr. 4 经过反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 分离纯化得到化合物 4(18 mg),10(10 mg)和 13(14 mg)。Fr. 5 经过 Sephadex LH-20 及制备 HPLC 分离纯化得到化合物 3(8 mg),7(8 mg),11(12 mg)和 12(11 mg)。正丁醇部分经过硅胶柱色谱,以三氯甲烷-甲醇系统梯度洗脱得到 10 个流分(Fr. 1 ~ 8)。Fr. 5 经 Sephadex LH-20,ODS 及制备 HPLC 分离纯化,得到化合物 1(8 mg),2(10 mg),9(8 mg),14(15 mg)。Fr. 6 ~ 7 经 ODS 色谱柱及制备 HPLC 分离得到化合物 5(6 mg),8(12 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1 黄色粉末(甲醇),mp 250 ~ 253 °C,ESI-MS  $m/z$  487 [M + Na]<sup>+</sup>, IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>: 3 118, 1 625, 1 606, 1 566, 1 508 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 12.64 (1H, s, 5-OH), 7.66 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6'), 6.82 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 1.8

Hz, H-6), 5.35 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-1')。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 177.3 (C-4), 164.3 (C-7), 161.0 (C-5), 156.3 (C-9), 156.0 (C-2), 148.4 (C-4'), 144.9 (C-3'), 133.4 (C-3), 121.0 (C-1'), 120.1 (C-6'), 116.1 (C-5'), 115.1 (C-2'), 103.6 (C-10), 101.8 (C-1''), 98.8 (C-6), 93.5 (C-8), 75.6 (C-2''), 73.0 (C-3''), 71.0 (C-4''), 67.7 (C-5''), 59.8 (C-6'')。以上数据与文献[4]报道一致,确定化合物 1 为槲皮素-3-O-β-D-半乳糖苷(querletin-3-O-β-D-galactopyranoside)。

化合物 2 黄色粉末(甲醇),mp 182 ~ 185 °C,ESI-MS  $m/z$  471 [M + Na]<sup>+</sup>, IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>: 3 109, 1 612, 1 609, 1 570, 1 515 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 12.56 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.84 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, brs, H-8), 6.22 (1H, s, H-6), 5.42 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1')。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 178.2 (C-4), 164.8 (C-7), 160.6 (C-5), 159.7 (C-4'), 156.0 (C-2), 155.8 (C-9), 133.1 (C-3), 130.5 (C-2', 6'), 120.8 (C-1'), 115.3 (C-3', 5'), 103.8 (C-10), 102.4 (C-1''), 98.6 (C-6), 93.5 (C-8), 78.2 (C-5''), 76.9 (C-3''), 75.1 (C-2''), 71.1 (C-4''), 61.0 (C-6'')。以上数据与文献[5]报道一致,确定化合物 2 为山奈酚-3-O-β-D-葡萄糖苷(kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside)。

化合物 3 黄色针晶(甲醇),mp 224 ~ 225 °C,ESI-MS  $m/z$  579 [M + H]<sup>+</sup>, UV (MeOH) λ<sub>max</sub>: 267, 336 nm, IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>: 3 445, 3 057, 1 628, 1 592, 1 399, 863 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.40 (1H, s, 4'-OH), 7.92 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, s, H-8), 6.76 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, s, H-6), 5.33 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, Glu-1), 4.70 (1H, s, Rha-1), 1.15 (3H, d, *J* = 8.0 Hz, Rha-CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 182.3 (C-4), 164.6 (C-2), 163.0 (C-7), 161.8 (C-4'), 161.7 (C-5), 158.2 (C-9), 128.8 (C-2', 6'), 121.1 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 105.6 (C-10), 103.4 (C-3), 100.6 (C-1''), 99.7 (C-6), 99.0 (C-1''), 94.9 (C-8), 77.5 (C-5''), 77.4 (C-2''), 77.3 (C-3''), 72.6 (C-4'''), 71.0 (C-3'''), 71.0 (C-4'''), 70.5 (C-2'''), 68.8 (C-5'''), 61.1 (C-6''), 18.3 (C-6'')。以上数据与

文献[6]报道一致,确定化合物**3**为芹菜素-7-*O*-新橙皮苷(apigenin-7-*O*-neohesperidoside)。

化合物**4** 黄色粉末(甲醇);mp 172 ~ 175 °C; ESI-MS  $m/z$  431 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.86 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, s, H-3), 6.60 (1H, s, H-8), 6.49 (1H, s, H-6), 5.06 (1H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-1'')。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 181.6 (C-4), 164.0 (C-2), 162.6 (C-5), 161.2 (C-4'), 161.0 (C-7), 156.7 (C-9), 128.2 (C-2', 6'), 120.9 (C-1'), 115.6 (C-3', 5'), 105.4 (C-10), 103.1 (C-3), 100.2 (C-6), 99.2 (C-1''), 94.7 (C-8), 76.8 (C-5''), 76.5 (C-3''), 72.9 (C-2''), 69.3 (C-4''), 60.4 (C-6'')。以上数据与文献[7]报道一致,确定化合物**4**为芹菜素-7-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷(apigenin-7-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside)。

化合物**5** 白色粉末(甲醇),mp 269 ~ 272 °C, ESI-MS  $m/z$  597 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 MHz)  $\delta$ : 5.30 (1H, brs, H-6), 5.18 (1H, dd,  $J$  = 15.2, 8.4 Hz, H-22), 5.01 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-23), 4.99 (1H, d,  $J$  = 7.6 Hz, H-1'), 1.02 (3H), 1.00 (3H), 0.96 (3H), 0.95 (3H), 0.73 (3H), 0.69 (3H)。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz)  $\delta$ : 140.5 (C-5), 138.1 (C-22), 129.2 (C-23), 121.2 (C-6), 102.1 (C-1'), 77.8 (C-3), 77.6 (C-3'), 78.1 (C-5'), 74.6 (C-2'), 71.2 (C-4'), 62.4 (C-6'), 56.3 (C-14), 56.7 (C-17), 50.8 (C-24), 49.6 (C-9), 41.8 (C-13), 40.9 (C-20), 39.3 (C-4), 39.5 (C-12), 37.0 (C-1), 36.6 (C-10), 32.0 (C-7), 31.8 (C-8), 31.8 (C-25), 29.5 (C-2), 28.2 (C-16), 25.2 (C-28), 23.9 (C-15), 21.0 (C-27), 20.6 (C-21), 19.7 (C-11), 18.9 (C-19), 18.7 (C-26), 11.9 (C-29), 11.6 (C-18)。以上数据与文献[8]报道一致,确定化合物**4**为甾醇-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷(stigmasterol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside)。

化合物**6** 黄色粉末(甲醇),mp 309 ~ 311 °C, ESI-MS  $m/z$  303 [M + H]<sup>+</sup>, UV (MeOH)  $\lambda_{\max}$ : 218, 256, 374 nm, IR<sup>KBr</sup>: 3 433, 1 620, 1 527, 1 358, 569 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 12.18 (1H, brs, OH-5), 7.84 (1H, d,  $J$  = 1.9 Hz, H-2'), 7.72 (1H, dd,  $J$  = 8.5, 1.9 Hz, H-6'), 7.01 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-5'), 6.54 (1H, d,  $J$  = 1.4 Hz, H-8), 6.28 (1H, d,  $J$  = 1.4 Hz, H-6)。<sup>13</sup>C-

NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 176.8 (C-4), 165.1 (C-7), 162.5 (C-5), 157.9 (C-9), 148.6 (C-4'), 147.1 (C-2), 145.7 (C-3'), 136.9 (C-3), 123.9 (C-1'), 123.7 (C-6'), 116.2 (C-5'), 116.0 (C-2'), 104.3 (C-10), 99.3 (C-6), 94.5 (C-8)。以上数据与文献[9]报道一致,确定化合物**6**为槲皮素(quercetin)。

化合物**7** 黄色粉末(甲醇),mp 186 ~ 188 °C, ESI-MS  $m/z$  487 [M + Na]<sup>+</sup>, UV (MeOH)  $\lambda_{\max}$ : 256, 272, 349 nm, IR<sup>KBr</sup>: 3 300, 2 944, 1 654, 1 507, 869 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.59 (1H, dd,  $J$  = 7.2, 2.1 Hz, H-6'), 7.55 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-2'), 6.88 (1H, d,  $J$  = 7.2 Hz, H-5'), 6.43 (1H, d,  $J$  = 1.6 Hz, H-8), 6.21 (1H, d,  $J$  = 1.6 Hz, H-6), 5.46 (1H, d,  $J$  = 6.0 Hz, H-1'')。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 177.6 (C-4), 164.5 (C-7), 161.3 (C-5), 156.7 (C-9), 156.1 (C-2), 148.5 (C-4'), 144.7 (C-3'), 133.4 (C-3), 121.5 (C-1'), 121.4 (C-6'), 116.0 (C-5'), 115.3 (C-2'), 104.1 (C-10), 101.2 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.4 (C-8), 77.4 (C-3''), 76.7 (C-5''), 74.3 (C-2''), 70.0 (C-4''), 61.1 (C-6'')。以上数据与文献[10]报道一致,确定化合物**7**为异槲皮素苷(quercetin-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside)。

化合物**8** 黄色粉末(甲醇),mp 176 ~ 179 °C, ESI-MS  $m/z$  633 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.58 (1H, s, H-2'), 7.55 (1H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-6'), 6.86 (1H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-5'), 6.41 (1H, brs, H-8), 6.21 (1H, brs, H-6), 5.39 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-1''), 4.42 (1H, brs, H-1'''), 1.04 (3H, d,  $J$  = 6.2 Hz, H-6''')。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 178.3 (C-4), 164.8 (C-7), 162.0 (C-5), 157.6 (C-2), 157.5 (C-9), 149.2 (C-4'), 145.7 (C-3'), 133.9 (C-3), 122.5 (C-1'), 122.1 (C-6'), 117.3 (C-5'), 116.2 (C-2'), 104.8 (C-10), 101.6 (C-1''), 101.5 (C-1'''), 99.5 (C-6), 94.5 (C-8), 77.1 (C-3''), 76.8 (C-5''), 75.0 (C-2''), 72.6 (C-4'''), 71.5 (C-3'''), 71.3 (C-2'''), 70.9 (C-4''), 68.4 (C-5'''), 67.9 (C-6''), 18.8 (C-6''')。以上数据与文献[11]报道一致,确定化合物**8**为芦丁(rutin)。

化合物**9** 黄色粉末(甲醇),mp 179 ~ 182 °C, ESI-MS  $m/z$  285 [M - H]<sup>-</sup>, UV (MeOH)  $\lambda_{\max}$ : 254, 270, 349 nm, IR<sup>KBr</sup>: 3 033, 2 983, 2 931, 1 645,

1 562, 1 465, 1 088, 810  $\text{cm}^{-1}$ 。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 12.93 (1H, s, 5-OH), 7.36 (1H, dd,  $J=8.8, 1.5$  Hz, H-6'), 7.35 (1H, d,  $J=1.5$  Hz, H-2'), 6.85 (1H, d,  $J=8.8$  Hz, H-5'), 6.60 (1H, s, H-3), 6.42 (1H, d,  $J=1.5$  Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J=1.5$  Hz, H-6)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 181.8 (C-4), 164.3 (C-7), 164.0 (C-2), 161.4 (C-9), 157.5 (C-5), 149.6 (C-4'), 145.8 (C-3'), 121.6 (C-6'), 119.0 (C-1'), 116.2 (C-5'), 113.6 (C-2'), 103.9 (C-10), 103.1 (C-3), 99.1 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据与文献[12]报道一致,确定化合物**9**为木犀草素(luteolin)。

化合物**10** 黄色粉末(甲醇), mp 330 ~ 332  $^{\circ}\text{C}$ , ESI-MS  $m/z$  271 [M + H]<sup>+</sup>, UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$ : 269, 338 nm, IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>: 3 422, 2 373, 1 655, 1 621, 1 372, 1 187, 823  $\text{cm}^{-1}$ 。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 10.70 (1H, s, 7-OH), 10.27 (1H, s, 4'-OH), 7.95 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.20 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 182.0 (C-4), 164.5 (C-2), 164.1 (C-7), 162.3 (C-5), 161.4 (C-4'), 157.7 (C-9), 128.9 (C-6'), 128.8 (C-2'), 121.3 (C-1'), 116.3 (C-3'), 116.1 (C-5'), 103.8 (C-10), 103.0 (C-3), 99.1 (C-6), 94.1 (C-8)。以上数据与文献[13]报道一致,确定化合物**10**为芹菜素(apigenin)。

化合物**11** 黄色粉末(甲醇), mp 280 ~ 282  $^{\circ}\text{C}$ , ESI-MS  $m/z$  287 [M + H]<sup>+</sup>, UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$ : 265, 365 nm。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 12.42 (1H, s, 5-OH), 8.01 (2H, dd,  $J=9.0, 2.4$  Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, dd,  $J=9.0, 2.4$  Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-8), 6.16 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-6)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 176.2 (C-4), 164.2 (C-4'), 161.0 (C-5), 159.6 (C-7), 156.5 (C-9), 147.1 (C-2), 135.8 (C-3), 129.8 (C-2', 6'), 121.9.3 (C-1'), 115.8 (C-3', 5'), 103.3 (C-10), 98.5 (C-6), 94.0 (C-8)。以上数据与文献[14]报道一致,确定化合物**11**为山柰酚(kaempferol)。

化合物**12** 无色针状结晶(乙酸乙酯), mp 136 ~ 137  $^{\circ}\text{C}$ , ESI-MS  $m/z$  414 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C-

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)数据与文献[15]报道一致,故确定化合物**12**为豆甾醇(stigmasterol)。

化合物**13** 白色针状结晶(乙酸乙酯), mp 133 ~ 134  $^{\circ}\text{C}$ , Liebermann-Buerchard反应阳性, IR、TLC的R<sub>f</sub>值及显色行为与 $\beta$ -谷甾醇对照品一致,与 $\beta$ -谷甾醇对照品混合后熔点不下降,故确定化合物**13**为 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

化合物**14** 白色针状结晶(乙酸乙酯), mp 133 ~ 134  $^{\circ}\text{C}$ , Liebermann-Buerchard反应阳性, IR、TLC的R<sub>f</sub>值及显色行为与胡萝卜苷对照品一致,与胡萝卜苷对照品混合后熔点不下降,故确定化合物**14**为胡萝卜苷(daucosterol)。

### [参考文献]

- [1] 国家中医药管理局. 中华本草[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1999:3482.
- [2] 广西壮族自治区革命委员会卫生局. 广西本草选编[M]. 南宁:广西人民出版社, 1974:568.
- [3] 广州部队后勤部卫生部. 广州部队常用中草药手册[M]. 北京:人民卫生出版社, 1969:48.
- [4] 唐文照, 苏东敏, 庾石山, 等. 少药八角果实中的黄酮类成分研究[J]. 中草药, 2008, 39(10):1452.
- [5] 龙飞, 邓亮, 陈阳. 女贞花的化学成分研究[J]. 华西药学期刊, 2011, 26(2):97.
- [6] Tetsuo K, Mayumi S, Kazuhiro O, et al. Secoiridoid and flavonoid glycosides from *Gonocaryum calleryanum* [J]. Phytochemistry, 1995, 39(1):115.
- [7] 王勇, 王英, 王国才, 等. 舞草的化学成分[J]. 中国天然药物, 2007, 5(5):357.
- [8] 汪豪, 杜慧斌, 朱峰妍, 等. 新疆一枝蒿化学成分的研究[J]. 中国药科大学学报, 2011, 42(4):310.
- [9] 刁义平, 束晓云, 唐于平, 等. 槐叶化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(6):89.
- [10] Harbone J B. The flavonoids advances in research[M]. London:Chapan and Hall, 1982:351.
- [11] 秦宇, 张文丽, 林媛媛, 等. 连翘化学成分与抗氧化活性研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(10):149.
- [12] Agraw P K. Carbon-13-NMR of flavonoids[M]. New York:Elsevier Scientific Pub Co, 1989:134.
- [13] 姚仲青, 郭青. 海州常山叶的化学成分研究(I)[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(6):103.
- [14] 王刚, 王国凯, 刘劲松, 等. 马兰化学成分研究[J]. 中药材, 2010, 33(11):551.
- [15] 闫利华, 徐丽珍, 邹忠梅. 小木通茎的化学成分研究 I [J]. 中草药, 2007, 38(3):340.

[责任编辑 邹晓翠]