

丰城鸡血藤的化学成分分析

廖辉¹, 张凌^{1*}, 金晨², 何玉琴¹, 黄斌¹, 赵艳红¹, 周彩虹¹

(1. 江西中医药大学药学院, 南昌 330004;

2. 江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室, 南昌 330004)

[摘要] **目的:**研究丰城鸡血藤70%乙醇提取物中中等极性部位化学成分分离。 **方法:**利用硅胶柱、葡聚糖凝胶柱、反相硅胶柱、制备色谱等色谱技术分离纯化,根据核磁共振波谱鉴定化合物结构。 **结果:**从70%乙醇提取物中分离得到15个化合物,并鉴定为刺芒柄花素(1),8-甲雷杜辛(2),黄芪甙(3),水杨酸(4),毛蕊异黄酮(5),染料木素(6),wistin(7),3',4',7-三羟基黄酮(8),紫柳花素(9),印度黄檀苷(10),mncodianin F(11),芒柄花苷(12),牡荆苷(13),4',8-dimethoxyl-7-O-β-D-glucopyranosyl isoflavone(14),(2S)-1-O-heptatriacontanoyl glycerol(15)。 **结论:**化合物2,11为首次从本植物中分离得到;3,8,9,13,14为首次从本属植物中分离得到。

[关键词] 丰城鸡血藤;化学成分;分离鉴定;黄烷类;异黄酮类

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)16-0062-06

[doi] 10.13422/j.cnki.sjfx.2017160062

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170526.1104.074.html>

[网络出版时间] 2017-05-26 11:04

Chemical Components from *Millettia nitita* var. *hirsutissima*

LIAO Hui¹, ZHANG Ling^{1*}, JIN Chen², HE Yu-qin¹, HUANG Bin¹, ZHAO Yan-hong¹, ZHOU Cai-hong¹

(1. School of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine (TCM), Nanchang 330004, China;

2. Key Laboratory Modern Preparation of TCM, Jiangxi University of TCM, Nanchang 330004, China)

[Abstract] **Objective:** To study on the chemical compositions of medium polarity part in 70% ethanol extract of *Millettia nitita* var. *hirsutissima*. **Method:** Silica gel column, Sephadex LH-20 column, reverse phase chromatography technology and preparative chromatography were used for separation and purification, and their chemical structures were identified according to the nuclear magnetic resonance spectrum results. **Result:** The 15 compounds were isolated from 70% ethanol extract by chromatography and their structures were identified as formononetin (1), 8-methylretusin (2), astragaliquinone (3), salicylic acid (4), calycosin (5), genistein (6), wistin (7), 3', 4', 7-trihydroxy flavone (8), butein (9), sissotrin (10), mncodianin F (11), ononin (12), vitexin (13), 4', 8-dimethoxyl-7-O-β-D-glucopyranosyl isoflavone (14), and (2S)-1-O-heptatriacontanoyl glycerol (15). **Conclusion:** Compounds 2 and 11 were isolated from this plant for the first time; compounds 3, 8, 9, 13 and 14 were isolated from this genus for the first time.

[Key words] *Millettia nitita* var. *hirsutissima*; chemical component; separation and identification; flavanes; isoflavone

丰城鸡血藤别名山鸡血藤、过山龙、毛豆结藤、猪婆藤,属豆科,落叶攀缘灌木;其药为干燥藤茎,收

[收稿日期] 20161228(002)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81460595);江西中医药大学校级研究生创新专项(JZYC16S35)

[第一作者] 廖辉,硕士,从事中药质量标准控制与化学成分研究工作,Tel:0791-87118731,E-mail:liaohedu@qq.com

[通讯作者] *张凌,硕士,教授,从事中药质量标准控制与化学成分研究工作,Tel:0791-87118731,E-mail:dw64810@163.com

载于《江西省中药材标准》^[1];主要用于肢体麻木、瘫痪、腰膝酸痛、月经不调、贫血等^[2]。丰城鸡血藤的研究主要集中在国内,目前对丰城鸡血藤的化学成分研究还不够完善,对其所含化学成分种类的研究还有限,药理活性的研究报道也较少;经研究发现丰城鸡血藤黄酮类化合物有多种药理活性,具有较好的自由基清除活性,清除活性强弱与黄酮的种类和含量有一定的关系^[3];药理活性研究表明,丰城鸡血藤中中等极性部位有较好的抗血栓活性,抗血小板聚集活性;同时,对其黄酮类化合物的抗肿瘤作用也有不同的研究^[4],研究发现丰城鸡血藤中主要含有黄酮类、酚类、三萜及甾醇等化学成分^[5],为进一步了解丰城鸡血藤的化学成分,为江西道地特色药材丰城鸡血藤化学成分库的建立和药效物质基础的深入研究奠定基础,本研究主要利用柱色谱法、制备液相法和凝胶色谱法等对丰城鸡血藤70%乙醇提取物中中等偏小极性的成分进行分离鉴定,其中共分离得到15个化合物,为今后研究丰城鸡血藤的药理、药效作用提供更多的化学物质基础。

1 材料

Sciex Triple TOF® 5600型质谱仪(美国AB公司),600型核磁共振仪(德国Bruker公司),溶剂DMSO-*d*₆, CD₃OD (Cambridge Isotope Laboratories inc);薄层色谱硅胶G, GF₂₅₄和柱色谱用硅胶(100~200, 200~300, 300~400目,青岛海洋化工厂);LH-20羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20,美国GE公司);1200型高效液相色谱仪(美国Agilent公司),2695型高效液相色谱仪(美国Waters公司);Welch Xtimate C₁₈色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm), YMC Pack ODS-AC₁₈制备柱,(20 mm × 250 mm, 5 μm)。

药材于2015年3月购自江西华南医药有限公司,由该公司中药师熊国保鉴定为豆科植物丰城鸡血藤 *Millettia nitida* var. *hirsutissima* 的干燥藤茎。

2 提取与分离

取丰城鸡血藤干燥藤茎20 kg,用70%乙醇加热提取3次,每次1 h,浓缩得到浸膏2 230.15 g。加水混悬至悬浮液,依次用石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取,共得到5部位相应的萃取物。

三氯甲烷萃取物(74.4 g),经硅胶柱色谱(100~200目)分离,以三氯甲烷-甲醇(100:0~0:100)为洗脱剂,进行梯度洗脱,得 Fr. 1~Fr. 333;

Fr. 23~Fr. 52(18.0 g)经硅胶柱色谱(300~400目)石油醚-丙酮(8:2)洗脱,得到4个流分,流分2经Sephadex LH-20柱色谱和制备液相纯化,分离得到化合物1(27.5 mg);Fr. 65~Fr. 110(21 g)经硅胶柱色谱(300~400目)三氯甲烷-甲醇(8:2)洗脱,得到4个流分,流分2经硅胶柱色谱(300~400目)石油醚-丙酮(7:3~4:6)梯度洗脱得到流分再经Sephadex LH-20柱色谱分离,纯化后得到化合物15(27.1 mg);Fr. 114~Fr. 175(10 g)经硅胶柱色谱(300~400目)三氯甲烷-甲醇(9:1)洗脱,得到3个流分,流分1经Sephadex LH-20柱色谱分离,甲醇洗脱纯化后得到3个化合物分别为2(13.6 mg),3(15.1 mg),4(8.3 mg)。

乙酸乙酯萃取物(124.56 g),经硅胶柱色谱(100~200目)分离,以三氯甲烷-甲醇(98:2~0:100)为洗脱剂,进行梯度洗脱,得 Fr. 1~Fr. 399。Fr. 1~Fr. 89(14.3 g)经硅胶柱色谱(200~300目)三氯甲烷-甲醇(8:2)洗脱,得到3个流分,流分1经制备液相(55%甲醇),得到2个化合物,分别为化合物5(11.2 mg),6(8.1 mg)。Fr. 90~Fr. 228(17.6 g)经硅胶柱色谱(200~300目)三氯甲烷-甲醇(8:2)洗脱,得到2个流分,流分2反复经Sephadex LH-20分离,得到3个化合物,分别为化合物7(17.3 mg),8(9.1 mg),9(11.2 mg)。Fr. 229~Fr. 301(8.3 g)经硅胶柱色谱(300~400目)石油醚-丙酮(8:2)洗脱,得到6个流分,流分4经过重结晶和Sephadex LH-20柱色谱纯化,得到化合物10(5.3 mg)。流分6经Sephadex LH-20柱色谱和制备液相分别为化合物11(11.1 mg),12(17.3 mg),14(9.2 mg)。三氯甲烷-甲醇(8:2)洗脱液中流分 Fr. 302~Fr. 382(16.3 mg)合并经硅胶柱色谱(300~400目)经三氯甲烷-甲醇(7:3)洗脱得到黄色粉末,经丙酮反复重结晶,得到1个化合物为13(24.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物1 无色针晶(甲醇)。mp 252~253 °C;UV_{λmax}(CH₃OH):248,300 nm;用FeCl₃显色呈阳性,表明存在酚羟基;ESI-MS *m/z* 269 [M+H]⁺;¹H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ:10.89(1H, s, 7-OH), 8.35(1H, s, H-2), 7.97(1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5), 7.50(2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.99(2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.93(1H, dd, *J* = 8.7, 2.2 Hz, H-6), 6.87(1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 3.79(3H, s, 4'-OCH₃)。 ¹³C-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ:

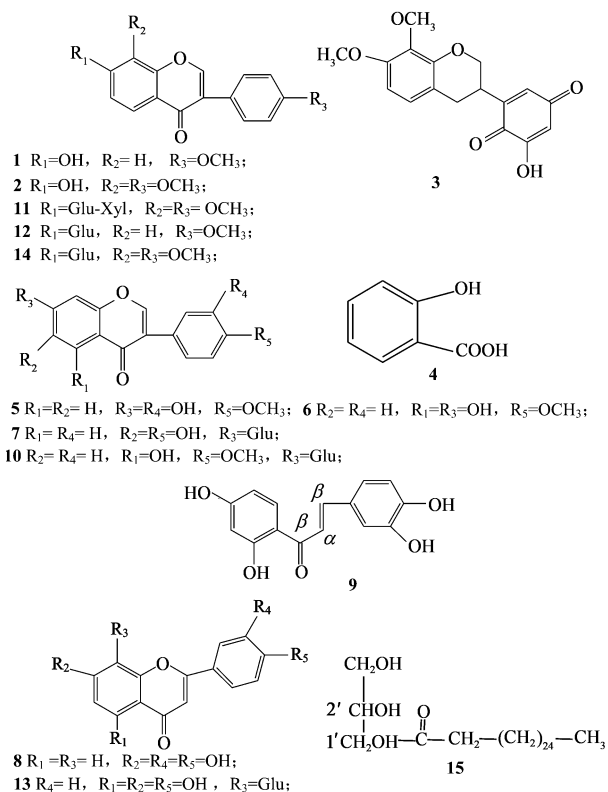


图 1 化合物 1 ~ 15 结构

Fig. 1 Structure of compounds 1-15

175.05 (C-4), 163.25 (C-7), 159.40 (C-9), 157.93 (C-4'), 153.59 (C-2), 130.53 (C-2', 6'), 127.73 (C-5), 124.72 (C-1'), 123.59 (C-3), 116.95 (C-10), 115.74 (C-6), 114.05 (C-3', 5'), 102.57 (C-8), 55.61 (4'-OCH₃)。以上数据与文献[6]报道的刺芒柄花素 (formononetin) 数据一致。故确定化合物 1 为刺芒柄花素。

化合物 2 白色粉末 (甲醇)。mp 230 ~ 232 °C; UV_{λmax} (CH₃OH): 253 nm。ESI-MS *m/z* 299 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 10.68 (1H, s, 7-OH), 8.43 (1H, s, H-2), 7.73 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-5), 7.52 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 7.00 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 7.04 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-6), 3.88 (3H, s, 8-OCH₃), 3.79 (3H, s, 4'-OCH₃)。 ¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 175.19 (C-4), 159.43 (C-4'), 155.36 (C-7), 153.55 (C-2), 151.14 (C-9), 135.15 (C-8), 130.56 (C-2', 6'), 124.61 (C-1'), 123.38 (C-3), 121.23 (C-5), 117.82 (C-10), 115.74 (C-6), 114.08 (C-3', 5'), 61.24 (8-OCH₃), 55.61 (4'-OCH₃)。以上数据与文献[7]报道的 8-甲雷杜辛波谱数据一致,故确定化合物 2 为 8-甲雷杜辛 (7-羟基-8,4'-二甲氧基异黄酮)。

化合物 3 橙红色棱晶 (甲醇)。UV_{λmax} (CH₃OH): 207, 270 nm; ESI-MS *m/z* 317 [M + H]⁺, 123, 193; IR (KBr, ν_{max}, cm⁻¹): ν_{OH} = 3 395, ν_{C-H} = 2 950, 1 456, ν_{C=O} = 1 653, ν_{苯环} = 1 602, 1 509。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.24 (1H, s, 3'-OH), 4.15 (1H, s, H-2), 3.20 (1H, s, H-3), 6.30 (1H, s, H-4'), 6.32 (1H, s, H-6'), 3.90 (3H, s, 8-OCH₃), 3.92 (3H, s, 7-OCH₃)。 ¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 184.25 (C-2'), 183.39 (C-5'), 157.13 (C-7), 154.67 (C-9), 146.73 (C-1'), 145.73 (C-3'), 144.86 (C-8), 130.81 (C-6'), 130.56 (C-5), 111.75 (C-10), 108.91 (C-6), 103.04 (C-4'), 68.28 (C-2), 61.34 (7-OCH₃), 61.25 (8-OCH₃), 30.98 (C-3), 29.15 (C-4)。以上数据与文献[8]报道的黄花醌波谱数据一致,故确定化合物 3 为黄芪醌 (astragaliquinone)。

化合物 4 无色针状结晶 (甲醇)。mp 157 ~ 158 °C, UV_{λmax} (CH₃OH): 238, 302 nm; IR (KBr, ν_{max}, cm⁻¹): ν_{OH} = 3 237, 2 857, 2 600, 1 660, 1 480。 UV_{λmax} (CH₃OH): 238, 302 nm; 用 FeCl₃ 显色后呈阳性,表明存在酚羟基。ESI-MS *m/z* 139 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD-*d*₆) δ: 13.86 (1H, s, 1-COOH), 11.33 (1H, s, 2-OH), 7.81 (1H, s, H-6), 7.53 (1H, s, H-4), 6.97 (1H, s, H-3), 6.93 (1H, s, H-5)。 ¹³C-NMR (600 MHz, CD₃OD-*d*₆) δ: 172.38 (COOH), 161.58 (C-1), 136.13 (C-2), 130.73 (C-6), 119.65 (C-4), 117.55 (C-3), 113.36 (C-5)。以上数据与文献[9]报道的水杨酸波谱数据一致,故确定化合物 4 为水杨酸。

化合物 5 白色粉末 (甲醇)。mp 204 ~ 205 °C, UV_{λmax} (CH₃OH): 260 nm; ESI-MS *m/z* 285 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD-*d*₆) δ: 10.81 (1H, s, 7-OH), 9.03 (1H, s, 3'-OH), 8.29 (1H, s, H-2), 7.98 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-5), 6.93 (1H, dd, *J* = 9.0, 2.4 Hz, H-6), 6.86 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 7.06 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 6.96 (1H, m, H-5'), 6.98 (1H, m, H-6'), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃)。 ¹³C-NMR (600 MHz, CD₃OD-*d*₆) δ: 175.02 (C-4), 163.05 (C-7), 157.84 (C-9), 153.52 (C-2), 147.94 (C-4'), 146.47 (C-3'), 127.76 (C-5), 125.14 (C-3), 123.80 (C-1'), 120.14 (C-6'), 117.06 (C-10), 116.89 (C-5'), 115.63 (C-6), 112.38 (C-2'), 102.56 (C-8), 56.11 (4'-OCH₃)。以上数据与文献[10]报道的毛蕊异黄酮波谱数据一致,故确定化合物 5 为毛蕊异

黄酮。

化合物 **6** 无色针晶 (丙酮)。mp 297 ~ 299 °C; UV_{λmax} (CH₃OH): 365 nm 显褐色荧光, FeCl₃ 反应显黄色荧光, UV_{λnm} (CH₃OH): 268 nm; ESI-MS *m/z* 271 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.89 (1H, s, 7-OH), 9.60 (1H, s, 4'-OH), 8.33 (1H, s, H-2), 7.37 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.23 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8)。¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 180.66 (C-4), 164.78 (C-7), 162.45 (C-4'), 158.04 (C-5), 157.87 (C-9), 154.44 (C-2), 130.62 (C-2'), 6'), 122.73 (C-1'), 121.66 (C-3), 115.51 (C-3', 5'), 104.90 (C-10), 99.44 (C-6), 94.13 (C-8)。以上数据与文献[11]报道的染料木素波谱数据一致。故确定化合物 **6** 为染料木素 (genistein)。

化合物 **7** 白色粉末 (甲醇)。UV_{λmax} (DMSO): 320, 288 nm; (NaOH): 354 nm; IR (KBr, *ν*_{max}, cm⁻¹): *ν*_{C=O} = 1 635, 1 514, 1 087, 1 022。ESI-MS *m/z* 461 [M + H]⁺, 340, 312, 298, 283, 255; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.44 (1H, s, H-2), 7.50 (1H, s, H-5), 7.35 (1H, s, H-8), 7.50 (2H, dd, *J* = 7.25, 1.90 Hz, H-2', 6'), 7.00 (2H, dd, *J* = 7.25, 1.90 Hz, H-3', 5'), 3.89 (3H, s, 6-OCH₃), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃) 5.09 (1H, d, Glc-H-1''); ¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 174.76 (C-4), 159.43 (C-4'), 153.82 (C-2), 152.04 (C-9), 151.70 (C-7), 147.96 (C-6), 130.53 (C-2', 6'), 124.75 (C-1'), 123.25 (C-3), 118.27 (C-10), 114.10 (C-3', 5'), 105.19 (C-5), 103.91 (C-8), 100.06 (Glu-C-1''), 55.62 (6-OCH₃), 56.31 (4'-OCH₃), 73.48, 77.22, 70.04, 77.68, 61.09 (Glu-C-2'', 3'', 4'', 5'', 6'')。以上数据与文献[12-13]报道的波谱数据一致, 故确定化合物 **7** 为 4', 6-dimethoxyisoflavone-7-*O*-β-*D*-glucopyranoside (wistin)。

化合物 **8** 黄色粉末 (甲醇)。mp 326 ~ 327 °C, ESI-MS *m/z* 271 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.13 (1H, s, 7-OH), 9.67 (1H, s, 4'-OH), 9.27 (1H, s, 3'-OH), 7.61 (1H, d, *J* = 8.42 Hz, H-5), 7.45 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2'), 7.25 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5'), 6.75 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.70 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.1 Hz, H-6), 6.64 (1H, s, H-3)。¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 181.61 (C-4),

167.87 (C-7), 166.56 (C-9), 148.47 (C-2), 145.07 (C-3'), 145.98 (C-4'), 126.20 (C-1'), 125.00 (C-5), 123.83 (C-6'), 118.39 (C-5'), 116.47 (C-2'), 113.66 (C-10), 113.31 (C-3), 112.37 (C-6), 98.81 (C-8)。以上数据与文献[14]报道的 3', 4', 7-三羟基黄酮波谱数据一致, 故确定化合物 **8** 为 3', 4', 7-trihydroxyflavone。

化合物 **9** 黄色针晶 (甲醇)。UV_{λmax} (CH₃OH): 260, 379 nm; 用 FeCl₃ 显色后呈阳性, 表明存在酚羟基; ESI-MS *m/z* 273 [M + H]⁺。IR (KBr, *ν*_{max}, cm⁻¹): *ν*_{OH} = 3 395, *ν*_{C-H} = 2 950, 1 456, *ν*_{C=O} = 1 653。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.60 (1H, s, 2'-OH), 10.65 (1H, s, 4'-OH), 9.76 (1H, s, 4-OH), 9.12 (1H, s, 3-OH), 8.15 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-6'), 6.40 (1H, dd, *J* = 9.0, 1.7 Hz, H-5'), 6.28 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-3'), 7.65 (1H, d, *J* = 15.0 Hz, H-α), 7.66 (1H, d, *J* = 15.0 Hz, H-β), 6.82 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 7.21 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-6), 7.28 (1H, d, H-2)。¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 191.91 (C-β'), 166.19 (C-4), 116.19 (C-2), 149.36 (C-4), 146.07 (C-3), 145.19 (C-β), 133.28 (C-6'), 126.71 (C-1), 122.84 (C-6), 117.79 (C-δ), 116.31 (C-5), 165.35 (C-2'), 113.48 (C-1'), 108.56 (C-5'), 103.03 (C-3')。以上数据与文献[15]报道的紫柳花素波谱数据一致, 故确定化合物 **9** 为 2', 4', 3, 4-tetrahydroxy trans chalcone (butein)。

化合物 **10** 黄色无定形粉末 (甲醇)。UV_{λmax} (CH₃OH): 260, 379 nm; 用 FeCl₃ 显色后呈阳性, 表明存在酚羟基。ESI-MS *m/z* 447 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.81 (1H, s, 5-OH), 8.18 (1H, s, H-2), 7.51 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 7.00 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.72 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.53 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 5.06 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, Glu-H-1''), 3.87 ~ 5.07 (4H, m, Glu), 3.83 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.40 ~ 3.51 (6H, m, Glu-H-2'' ~ 6'')。¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 182.40 (C-4), 164.81 (C-7), 163.57 (C-5), 161.31 (C-4'), 159.26 (C-9), 155.50 (C-2), 131.34 (C-2', 6'), 124.79 (C-3), 124.33 (C-1'), 114.90 (C-3', 5'), 108.01 (C-10), 101.62 (Glu-C-1''), 101.13 (C-6), 95.87 (C-8), 78.38 (Glu-C-5''), 77.82 (Glu-C-3''), 74.69 (Glu-C-2''), 71.19 (Glu-C-4''), 62.39 (Glu-C-6''), 55.74 (4'-OCH₃)。以上数据与文献

[13,16]报道的印度黄檀苷波谱数据一致,故确定化合物**10**为印度黄檀苷(*sissotrin*)。

化合物**11** 白色粉末(甲醇)(丙酮)。mp 214.5 ~ 216 °C; UV_{λmax}(CH₃OH): 260 nm; ESI-MS *m/z* 593 [M + H]⁺。¹H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.49(1H, s, H-2), 7.53(2H, d, *J* = 8.84 Hz, H-2', 6'), 7.01(2H, d, *J* = 8.74 Hz, H-3', 5'), 3.80(3H, s, 4'-OCH₃), 3.95(3-H, s, 8-OCH₃), 7.81(1H, d, *J* = 9.05 Hz, H-5), 7.37(1H, d, *J* = 9.17 Hz, H-6)。¹³C-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 175.26(C-4), 154.51(C-7), 154.11(C-2), 137.30(C-8), 123.54(C-3), 159.50(C-4'), 130.56(C-2', 6'), 124.40(C-1'), 114.42(C-3', 5'), 100.88(Glc-C-1''), 73.21(Glc-C-2''), 76.06(Glc-C-3''), 69.79(Glc-C-4''), 76.43(Glc-C-5''), 68.99(Glc-C-6''), 104.07(Xyl-1''), 73.51(Xyl-2''), 76.56(Xyl-3''), 69.69(Xyl-4''), 65.64(Xyl-5''), 61.32(8-OCH₃), 55.12(4'-OCH₃)。根据相对分子质量推测化合物含糖,经酸水解后,薄层鉴定分别为葡萄糖(Glu)和木糖(Xyl); *ν*_H: 5.09(1H, d, *J* = 5.36 Hz, Glu-H-1''), 4.60(1H, s, Xyl-H-1'')表明二糖均为β构型。通过HMBC谱中 *ν*_H: 5.09(1H, d, *J* = 5.36 Hz, Glu-H-1'')与 *ν*_C: 154.51(C-7)可知7位被二糖取代,且分别为葡萄糖(Glu)和木糖(Xyl)。化合物的¹³C-NMR谱中显示11个糖区信号与β-D-吡喃木糖(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖基数值一致,说明此化合物糖基片段为β-D-吡喃木糖(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖基。以上数据与文献[17-18]报道的 *mncodianin F* 波谱数据一致,故确定化合物**11**为 *mncodianin F*。

化合物**12** 白色粉末(甲醇)。mp 220 ~ 221 °C; UV_{λmax}(CH₃OH) 260, 379 nm; 用FeCl₃显色后呈阳性,表明存在酚羟基; ESI-MS *m/z* 431 [M + H]⁺。¹H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.45(1H, s, H-2), 8.07(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 7.54(2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 7.25(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 7.15(1H, dd, *J* = 9.0, 2.4 Hz, H-6), 7.00(2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 5.13, 5.17, 5.46(3H, 2'', 3'', 4''-OH), 5.11(1H, d, *J* = 9.0 Hz, Glu-H-1''), 4.63(1H, d, 6''-OH), 3.80(3H, s, 4'-OCH₃), 3.71(1H, m, Glu-H-6''b), 3.46(2H, m, Glu-H-6''a, 5''), 3.20 ~ 3.17(3H, m, Glu-H-2'', 3'', 4'')。¹³C-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 175.12(C-4), 161.91(C-7), 159.49(C-4'), 157.51(C-9), 154.13(C-2), 130.55(C-2', 6'), 127.42(C-5), 124.47(C-3), 123.83(C-1'),

118.91(C-10), 116.10(C-6), 114.09(C-3', 5'), 103.87(C-8), 100.43(Glu-C-1''), 77.68(Glu-C-5''), 76.94(Glu-C-3''), 73.59(Glu-C-2''), 70.08(Glu-C-4''), 61.10(Glu-C-6''), 55.62(4'-OCH₃)。以上数据与文献[10,19]报道的芒柄花苷波谱数据一致,故确定化合物**12**为芒柄花苷(*Ononin*)。

化合物**13** 黄色沙晶(甲醇-三氯甲烷)。mp 260 ~ 262 °C; UV_{λmax}(CH₃OH) 268, 332 nm; UV_{λmax}(NaOH) 398, 269 nm; IR(KBr, *ν*_{max}, cm⁻¹): *ν*_{OH} = 3300 ~ 3100, *ν*_{C=O} = 1660, 1610(苯环); ESI-MS *m/z* 449 [M + H]⁺。¹H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.18(1H, s, 5-OH), 10.84(1H, s, 4'-OH), 10.36(1H, s, 7-OH), 8.03(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-6), 6.28(1H, s, H-3), 4.61(1H, d, *J* = 10.0 Hz, Glu-H-1''), 3.80, 3.20(m, Glu-H-1); ¹³C-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 182.56(C-4), 164.40(C-2), 163.00(C-7), 161.59(C-5), 160.84(C-4'), 156.45(C-9), 129.44(C-2', 6'), 122.07(C-1'), 116.26(C-3', 5'), 105.06(C-8), 104.50(C-10), 102.91(C-3), 98.59(C-6), 82.31(C-5''), 79.11(C-1''), 73.84(C-3''), 71.28(C-2''), 70.98(C-4''), 61.74(C-6'')。以上数据与文献[20-22]报道的牡荆苷波谱数据一致。故确定化合物**13**为牡荆苷(*vitexin*)。

化合物**14** 白色无定形粉末(甲醇)。mp 215 ~ 216 °C; UV_{λmax}(CH₃OH): 204, 255 nm; ESI-MS *m/z* 461 [M + H]⁺, 483 [M + Na]⁺。¹H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.49(1H, s, H-2), 7.81(1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-5), 7.37(1H, d, *J* = 9.2 Hz, H-6), 3.94(3H, s, 8-OCH₃), 7.53(1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 7.01(1H, d, *J* = 9.2 Hz, H-3', 5'), 3.79(3H, s, 4'-OCH₃), 5.17(1H, d, *J* = 7.3 Hz, Glu-H-1''), 4.59(1H, t, *J* = 6.0 Hz, Glu-H-6'')。¹³C-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 175.26(C-4), 159.51(C-4'), 154.51(C-7), 154.11(C-2), 150.46(C-9), 137.30(C-8), 130.56(C-2', 6'), 124.40(C-1'), 123.54(C-3), 120.77(C-5), 119.77(C-10), 114.43(C-6), 114.42(C-3', 5'), 100.90(Glu-C-1''), 77.70(Glu-C-5''), 77.15(Glu-C-3''), 73.75(Glu-C-2''), 70.02(Glu-C-4''), 61.72(Glu-C-6''), 60.03(8-OCH₃), 55.63(4'-OCH₃)。以上数据与文献[23-24]报道的4',8-dimethoxyl-7-*O*-β-D-glucopyranosyl isoflavone波谱数据一致,故确定化合物**14**为4',8-dimethoxyl-7-*O*-β-D-glucopyranosyl isoflavone。

化合物 **15** 白色无定型粉末(甲醇)。mp 75 ~ 78 °C; 无紫外吸收。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.59(2H, d, H-2'), 化学位移 4.07 ~ 4.16 为脂肪酸碳链上的质子信号, 化学位移 1.61 ~ 2.32 为 1, 2, 3 位上的质子信号。¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 174.51 (C-1'), 69.78 (C-2), 65.19 (C-1), 62.96 (C-3), 33.96 (C-2'), 31.79 (C-26'), 29.00 ~ 29.52 (C-4' ~ C-24'), 24.75 (C-3'), 13.65 (C-27')。以上数据与文献 [25] 报道的 (2*S*)-1-*O*-heptatriacontanoyl glycerol 波谱数据一致, 故确定化合物 **15** 为 (2*S*)-1-*O*-heptatriacontanoyl glycerol。

[参考文献]

[1] 江西省卫生厅. 江西省中药材标准[M]. 南昌:江西科技出版社, 2014:30.

[2] 余弯弯, 双鹏程, 张凌. 鸡血藤化学成分及药理作用研究概况[J]. 江西中医药大学学报, 2014, 26(4): 89-92.

[3] 宋建兴, 胡旺云, 罗士德. 香花崖豆藤化学成分的研究[J]. 西南林学院学报, 1992, 12(1): 40-43.

[4] 章丽华. 丰城鸡血藤活性成分黄酮类化合物提取分离及抗氧化活性研究[D]. 南昌:南昌大学, 2006.

[5] 黄新炜, 李宝强, 王秀华, 等. 中药鸡血藤的研究进展[J]. 西安文理学院学报:自然科学版, 2005, 12(1): 79-82.

[6] 王昊, 梅文莉, 郭志凯, 等. 降香的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(9): 1625-1629.

[7] 成军, 王京丽, 梁鸿, 等. 丰城鸡血藤化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(15): 1921-1926.

[8] El-Sebakhy N A, Asaad A M, Abdallah R M, et al. Antimicrobial isoflavans from astragalus species [J]. Phytochemistry, 1994, 36(6): 1387-1389.

[9] WANG C, LIANG H, GUO J, et al. Studies on chemical constituents from leaves of *Urvaria lacei* [J]. China Chin Materia Medica, 2011, 36(19): 2676-2679.

[10] 吴晓, 刘银芳, 刘春宇. 沙苑子化学成分研究[J]. 安徽中医药大学学报, 2014, 33(3): 91-94.

[11] 袁崇均, 王箴, 陈帅, 等. 川射干化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(3): 444-449.

[12] DING H Y, CHEN Y Y, CHANG W L, et al. Flavonoids

from the flowers of *Pueraria lobata* [J]. J Chin Chem Soc, 2004, 51(6): 1425-1428.

[13] 余弯弯, 金晨, 双鹏程, 等. 丰城鸡血藤异黄酮及黄酮类化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(12): 2363-2366.

[14] Kim J S, Kwon Y S, Chun W J, et al. *Rhus verniciflua* stokes flavonoid extracts have anti-oxidant, anti-microbial and aglucosidase inhibitory effect [J]. Food Chem, 2010, 120(2): 539-543.

[15] 季霄, 吴士龙, 贾天柱, 等. 肉豆蔻的化学成分研究[J]. 中草药, 2014, 45(23): 3367-3372.

[16] 尹俊亭, 仲英, 刘鲁, 等. 葛花化学成分研究(II) [J]. 中草药, 2007, 38(9): 1315-1316.

[17] SUN Y G, WANG S S, FENG J T, et al. Two new isoflavone glycosides from *Pueraria lobata* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2008, 10(8): 719-723.

[18] 巩停. 白花油麻漆和香花崖豆藤化学成分及生物活性研究[D]. 北京:北京协和医学院, 2010.

[19] 向诚, 成军, 梁鸿, 等. 丰城鸡血藤异黄酮类化合物的分离鉴定[J]. 药学学报, 2009, 44(2): 158-161.

[20] 林励, 谢宁, 程紫骅. 木豆黄酮类成分的研究[J]. 中国药科大学学报, 1999, 30(1): 23-25.

[21] 冯世秀, 刘梅芳, 魏孝义, 等. 布渣叶中三萜和黄酮类成分的研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2008, 16(1): 51-56.

[22] Eldahshan O A, Ayoub N A, Singab A N B, et al. Potential superoxide anion radical scavenging activity of doum palm (*Hyphaene thebaica* L.) leaves extract [J]. Rec Nat Prod, 2008, 2(3): 83-93.

[23] 王彦志, 冯卫生, 石任兵, 等. 野葛中的一个新化学成分[J]. 药学学报, 2007, 42(9): 964-967.

[24] WANG J H, LOU J F, LUO C, et al. Phenolic compounds from *Halimodendron halodendron* (Pall.) voss and their antimicrobial and antioxidant activities [J]. In J Mol Sci, 2012, 13(9): 11349-11364.

[25] QU C, YUE S J, LIN H, et al. Chemical constituents from *Carthamus tinctorius* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2015, 46(13): 1872-1877.

[责任编辑 顾雪竹]