

# 丰城鸡血藤化学成分分离及鉴定

何玉琴<sup>1</sup>, 金晨<sup>2</sup>, 黄斌<sup>1</sup>, 赵艳红<sup>1</sup>, 周彩虹<sup>1</sup>, 张凌<sup>1\*</sup>

(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:对丰城鸡血藤正丁醇和石油醚部位的化学成分进行分离,并对所得化合物进行结构鉴定。方法:采用大孔吸附树脂,反复硅胶柱,LH-20型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20),RP-HPLC制备柱等技术对丰城鸡血藤正丁醇和石油醚部位进行分离,依据化合物的理化性质并结合现代波谱技术鉴定化合物的结构。结果:最终从丰城鸡血藤正丁醇和石油醚部位分离出15个化合物,包括1个木脂素类化合物,(+)-lyoniresinol-3 $\alpha$ -O-D-glucopyranoside(1);2个三萜类化合物,taraxeron(2),epilupeol(3);12个黄酮类化合物,鹰嘴豆芽素A-7-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(4),芒柄花素-7-O- $\beta$ -D-呋喃糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖(5),圆荚草双糖苷(6),8-methylretusin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(7),阿夫罗摩辛-7-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(8), $\beta$ -galactosyl 1-6 $\beta$ -galactosyl formononetin(9),retusin 8-methyl ether(10),7-hydroxy-4',6-dimethoxyisoflavone(11),4'-甲氧基-7-羟基异黄酮(12),biochanin A-7-O- $\beta$ -D-glucoside(13),澳白檀苷(14),6-methoxyisofomnonetin(15)。结论:其中8个化合物1,2,3,4,7,9,10,15首次在本植物中分离得到,除化合物2外,其余7个化合物均为首次从本属植物中分离得到。该研究为丰城鸡血藤综合开发及天然植物药理活性研究提供化学依据和物质参考。

**[关键词]** 丰城鸡血藤;崖豆藤属;化学成分;正丁醇部位;石油醚部位

**[中图分类号]** R284.2;R259 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)02-0051-06

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2018020051

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20171102.1811.006.html>

**[网络出版时间]** 2017-11-02 18:11

## Isolation and Identification of Chemical Constituents from *Millettia nitida* var. *hirsutissima*

HE Yu-qin<sup>1</sup>, JIN Chen<sup>2</sup>, HUANG Bin<sup>1</sup>, ZHAO Yan-hong<sup>1</sup>, ZHOU Cai-hong<sup>1</sup>, ZHANG Ling<sup>1\*</sup>

(1. School of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine (TCM), Nanchang 330004, China;  
2. Key Laboratory for Modern TCM Preparations, Ministry of Education, Jiangxi University of TCM, Nanchang 330004, China)

**[Abstract]** **Objective:** The chemical constituents of *n*-butanol and petroleum ether were separated and the compounds were identified from *Millettia nitida* var. *hirsutissima*. **Method:** The *n*-butanol and petroleum ether fractions from *M. nitida* var. *hirsutissima* were isolated by macroporous adsorption resin chromatography, silica gel column, re-crystallization, Sephadex LH-20 column, reversed phase high-performance liquid chromatography and identified on physicochemical properties and spectral evidences. **Result:** Finally 15 compounds were isolated from *n*-butanol and petroleum ether fractions from *M. nitida* var. *hirsutissima*, including one neolignan, (+)-lyoniresinol-3 $\alpha$ -O-D-glucopyranoside (1); two triterpenoids, taraxeron (2), epilupeol (3); and twelve flavonoids, biochanin A 7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (4), formononetin-7-O- $\beta$ -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (5), sphaerobioside (6), 8-methylretusin-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (7), afromosin 7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (8),  $\beta$ -galactosyl 1-6 $\beta$ -galactosyl formononetin (9), retusin 8-methyl ether (10), 7-hydroxy-4',

**[收稿日期]** 20170820(002)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(81460595)

**[第一作者]** 何玉琴, 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:hyq3737@163.com

**[通信作者]** \*张凌, 博士生导师, 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

6-dimethoxyisoflavone (11), 4'-methoxy-7-hydroxyisoflavone (12), biochanin A-7-O-β-D-glucoside (13), lanceolarin (14), and 6-methoxyisoformononetin (15). **Conclusion:** Compounds 1, 3, 4, 7, 9, 10 and 15 were isolated from this the genus *Millettia* for the first time, and compounds 1, 2, 3, 4, 7, 9, 10 and 15 were obtained from this plant for the first time, providing chemical basis and foundation for the comprehensive development and the search for active substances of natural plant.

[**Key words**] *Millettia nitida* var. *hirsutissima*; *Millettia*; chemical constituents; *n*-butanol part; petroleum part

鸡血藤为传统活血化瘀中药,始载于清代《本草纲目拾遗》,因其药用藤茎采割时渗出赤如鸡血的汁液而得名,自古就有多篇本草论著记载其能“去癖血、生新血”,为沿用千年的“血分之圣药”<sup>[1]</sup>。丰城鸡血藤是豆科崖豆藤属植物亮叶崖豆藤变种之一,药用部位干燥藤茎,部分地区作为鸡血藤替代用品,产自江西、福建、湖南、广东、广西,已收载于《中华人民共和国卫生部药品标准中药成方制剂》(第十册)<sup>[2]</sup>,《江西省中药材标准》(2014年版)<sup>[3]</sup>,《湖南省中药材标准》(2009年版)<sup>[4]</sup>;中医认为其性味微甘、苦、温,能行气活血,具有活血补血、舒经活络之功效,主要用于贫血、月经不调、肢体麻木、腰膝酸痛等证;目前对丰城鸡血藤的研究主要集中在黄酮类化合物,近代药理研究也表明<sup>[5-9]</sup>,丰城鸡血藤黄酮提取物具有良好的抗血栓、抗肿瘤、抗病毒、抗氧化活性;此外,饶印保等<sup>[10]</sup>验证了丰城鸡血藤复方有使环磷酰胺和<sup>60</sup>Co致小鼠白细胞减少的白细胞升高作用。在对丰城鸡血藤主要成分进行定性定量质量控制上,张凌等<sup>[11]</sup>已建立了丰城鸡血藤黄酮类化合物的 HPLC 指纹图谱;龙洲雄等<sup>[12]</sup>采用 HPLC 测定丰城鸡血藤中 4 种黄酮类化合物大豆黄素、染料木黄酮、异甘草素、美皂异黄酮的含量;胡寿荣等<sup>[13]</sup>采用 RP-HPLC 测定主药为丰城鸡血藤的中成药钻山风糖浆中芒柄花素的含量。但是有关丰城鸡血藤化学组分的系统研究严重不足,且主要集中在中等极性部位,分离鉴定出的化合物也大多为黄酮类<sup>[14]</sup>。本课题组前期在对丰城鸡血藤三氯甲烷和乙酸乙酯部位的研究中已分离出 15 个化合物<sup>[15]</sup>,为进一步完善并深入研究化学成分,寻找其生物活性的药效物质基础以利于对其充分开发利用,本研究又从小极性的石油醚部位和大极性的正丁醇部位中分离出 15 个化合物,包括 1 个木脂素类化合物,2 个三萜类化合物,12 个黄酮类化合物;其中 8 个化合物是首次在本植物中分离得到,7 个化合物为首次从本属植物中分离得到。

## 1 材料

600 型核磁共振仪, TMS 为内标, DMSO-*d*<sub>6</sub>, Chloroform-*d* 为溶剂(德国 Bruker 公司);薄层色谱硅胶 G, GF<sub>254</sub> 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 系列高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司), Welch Xtimate 色谱柱 C<sub>18</sub>(4.6 mm × 250 mm, 5 μm);2695 型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); ODS-AC<sub>18</sub> 制备柱(20 mm × 250 mm, 5 μm; YMC 公司 Pack)。

丰城鸡血藤药材于 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,标本存放于江西中医药大学中药资源标本馆。

## 2 提取与分离

取丰城鸡血藤干燥藤茎 20 kg,用 10 倍量 70% 乙醇加热回流,提取 3 次,每次 1 h,合并,减压浓缩,浸膏加水混悬,依次采用石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取,各萃取 5 次,得到石油醚部位浸膏 40.3 g,正丁醇部位浸膏 180.4 g。

正丁醇部位经大孔吸附树脂 D101,以水,20%, 50%, 70%, 95% 乙醇梯度洗脱,合并,减压浓缩,得 20% 乙醇部位(10.3 g),50% 乙醇部位(28.3 g), 70% 乙醇部位(36.5 g),95% 乙醇部位(18.4 g)。

将 95% 乙醇部位经硅胶柱色谱(200~300 目),以二氯甲烷-甲醇(20:1)等度洗脱,流分经 TLC 检识,合并,得 Fr. 1~Fr. 35;Fr. 15(3.3 g),Fr. 20(2.6 g)分别经 Sephadex LH-20 以二氯甲烷-甲醇(1:1)等度洗脱,合并,共得到流分 1~6。流分 2 经制备液相(甲醇-水 33:67)分离,纯化,得到化合物 1(12.3 mg),化合物 2(13.6 mg);流分 4 经制备液相(甲醇-水 28:72)分离,得到化合物 3(11.5 mg);Fr. 30(14.5 g)经硅胶柱(200~300 目),以二氯甲烷-甲醇(17:1)等度洗脱,合并,再经制备液相(甲醇-水 23:77)分离,重结晶,得到化合物 4

(17.5 mg), 化合物 **5** (15.3 mg)。

70%乙醇部位经硅胶柱色谱(100~200目),以二氯甲烷-甲醇(150:1~0:1)梯度洗脱,合并,得到1~15个流分;流分5反复经Sephadex LH-20(二氯甲烷-甲醇1:1)等度洗脱,TLC检识,合并,重结晶,得到化合物**6**(10.1 mg);流分9经Sephadex LH-20(二氯甲烷-甲醇1:1)分离,合并,制备色谱(甲醇-水54:46)分离,重结晶,得化合物**7**(15.1 mg),化合物**8**(10.9 mg);流分15结合Sephadex LH-20柱色谱(甲醇等度洗脱)和重结晶处理得到化合物**9**(13.8 mg);流分17经Sephadex LH-20(二氯甲烷-甲醇1:1)分离,TLC检识,合并,制备色谱(甲醇-水54:46)纯化,重结晶,得化合物**10**(33.8 mg),化合物**11**(30.6 mg)。

20%乙醇部位反复经Sephadex LH-20(二氯甲烷-甲醇1:1)分离,制备色谱(甲醇-水10:90),重结晶,得化合物**12**(12.8 mg),**13**(10.6 mg)。

石油醚部位经硅胶柱色谱(200~300目)以石油醚-乙酸乙酯(120:1~0:1)梯度洗脱,经TLC检识,合并,得到Fr1~Fr23;Fr8经硅胶柱色谱(300~400目)以石油醚-乙酸乙酯(100:1)等度洗脱,得到化合物**14**(23.4 mg);Fr17经硅胶柱色谱(300~400目)以石油醚-乙酸乙酯(20:1)等度洗脱,得到化合物**15**(20.6 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物**1** 白色粉末(甲醇),mp 101~102 °C,ESI-MS  $m/z$  603  $[M + Na]^+$ ,通过结合<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR数据确定该化合物的分子式为C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>13</sub>。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 6.52(1H,s,H-8),6.32(2H,s,H-2',6'),4.27(1H,d,J=5.8 Hz,H-4),4.14(1H,d,J=7.8 Hz,glu-H-1'),3.74(3H,s,7-OCH<sub>3</sub>),3.62(6H,s,3',5'-OCH<sub>3</sub>),3.26(3H,s,5-OCH<sub>3</sub>),2.61(m,1H,Ha-1),2.46(m,1H,Hb-1),1.95(1H,m,H-3),1.48(1H,m,H-2);<sup>13</sup>C-NMR(151 MHz,DMSO) δ: 32.45(C-1),40.66(C-2),44.38(C-4),48.62(C-3),55.68(7-OCH<sub>3</sub>),56.09(3',5'-OCH<sub>3</sub>),58.89(5-OCH<sub>3</sub>),61.14(C-6''),63.97(C-2a),69.64(C-3a),70.11(C-4''),73.55(C-2''),76.94(C-5''),76.95(C-3''),103.43(C-1''),105.92(C-2',6'),106.72(C-8),124.92(C-10),128.45(C-9),133.29(C-4'),137.28(C-6),137.52(C-1'),146.51(C-5),146.90(C-7),147.51(C-3',5')。以上数据与文献[16]报道一致,故鉴定该化合物为(+)-lyoniresinol-3α-O-

*β*-D-glucopyranoside。

化合物**2** 无色针状结晶(三氯甲烷),mp 236~237 °C;IR $\nu_{max}$ (KBr)cm<sup>-1</sup>:2945,1700,1635,1470,1368,985,EI-MS  $m/z$  424  $[M]^+$ ,409,368,313,300,218,204,189,119,109;<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz,Chloroform-*d*) δ: 5.55(1H,dd,J=8.2,3.2 Hz,H-15),1.13(3H,26-OCH<sub>3</sub>),1.08(3H,23-OCH<sub>3</sub>),1.07(3H,24-OCH<sub>3</sub>),1.06(3H,27-OCH<sub>3</sub>),0.95(3H,25-OCH<sub>3</sub>),0.91(3H,29-OCH<sub>3</sub>),0.90(3H,30-OCH<sub>3</sub>),0.82(3H,28-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR(151 MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ: 14.94(C-25),17.57(C-6),20.08(C-11),21.47(C-23),21.62(C-24),25.71(C-28),26.22(C-27),28.92(C-13),29.99(C-29),30.06(C-30),33.20(C-2),33.49(C-26),33.69(C-12),34.26(C-22),35.22(C-19),35.89(C-20),36.78(C-1),37.65(C-10),37.81(C-7),37.86(C-8),38.47(C-21),38.99(C-17),40.75(C-16),47.70(C-4),48.82(C-18),48.89(C-5),55.89(C-9),117.31(C-15),157.69(C-14),217.66(C-3)。以上数据与文献[16]报道一致,故鉴定该化合物为蒲公英萜酮(taraxerone)。

化合物**3** 白色粉末(三氯甲烷)。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz,chloroform-*d*) δ: 4.68(br s,H-29),4.56(br s,H-29),3.39(br s,H-3),2.38(td,J=11.1,11.0,5.8 Hz,1H,H-19),1.68(s,3H,H-30),1.03(s,3H,H-26),0.96(s,3H,H-27),0.93(s,3H,H-24),0.84(s,3H,H-25),0.83(s,3H,H-23),0.79(s,3H,H-28)。<sup>13</sup>C-NMR(151 MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ: 14.79(C-27),16.07(C-26),16.13(C-25),18.16(C-28),18.43(C-6),19.45(C-30),20.94(C-11),22.29(C-24),25.27(C-2),25.55(C-12),27.54(C-15),28.41(C-23),30.00(C-21),33.40(C-1),34.29(C-7),35.74(C-16),37.45(C-10),37.69(C-4),38.17(C-13),40.17(C-22),41.18(C-8),43.06(C-14),43.18(C-17),48.19(C-19),48.44(C-18),49.18(C-5),50.36(C-9),76.42(C-3),109.45(C-29),151.20(C-20)。以上数据与文献[17]报道一致,故鉴定该化合物为epilupeol。

化合物**4** 白色无定形粉末(三氯甲烷-甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.90(1H,s,5-OH),8.48(1H,s,H-2),7.53(2H,d,J=8.7 Hz,H-2',6'),7.02(2H,d,J=8.8 Hz,H-3',5'),6.73(1H,d,J=1.9 Hz,H-8),6.48(1H,d,J=2.0 Hz,H-6),5.42(1H,d,J=4.5 Hz,H-1)"糖端基

氢), 3.79 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 3.16 ~ 3.71 (糖上的氢); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 55.19 (4'-OCH<sub>3</sub>), 94.57 (C-8), 99.64 (C-6), 106.08 (C-10'), 113.75 (C-3', 5'), 122.23 (C-3), 122.72 (C-1'), 130.22 (C-2', 6'), 154.93 (C-2), 157.23 (C-9), 159.23 (C-4'), 161.63 (C-5), 163.06 (C-7), 180.42 (C-4)。葡萄糖的碳信号: 99.83 (C-1'), 77.19 (C-5'), 76.41 (C-3'), 73.08 (C-2'), 69.58 (C-4'), 60.61 (C-6')。以上数据与文献[18]报道的一致, 故鉴定该化合物为鹰嘴豆芽素 A-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (biochanin A 7-O-β-D-glucopyranoside)。

化合物 5 白色粉末。ESI-MS *m/z* 585 [M + Na]<sup>+</sup>, 563 [M + Na]<sup>+</sup>, 269 [M + H-api-glc]<sup>+</sup>, 561 [M - H]<sup>+</sup>, 267 [M - H-api-glc]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.39 (1H, s, H-2), 8.07 (1H, d, *J* = 8.9 Hz, H-5), 7.53 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', H-6'), 7.25 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 7.16 (1H, dd, *J* = 8.9, 2.3 Hz, H-6), 7.00 (2H, d, *J* = 8.9 Hz, H-3', H-5'), 5.03 (1H, d, *J* = 6.4 Hz, H-1''), 4.82 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-1'''), 3.79 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 4.48 ~ 5.47 (glc, api-OH), 3.10 ~ 3.94 (m, glc, api-H)。<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO) δ: 55.17 (4'-OCH<sub>3</sub>), 63.13 (C-5'''), 67.81 (C-6''), 69.97 (C-4''), 73.08 (C-2''), 73.30 (C-4'''), 75.65 (C-5''), 75.91 (C-2'''), 76.46 (C-3''), 78.69 (C-3'''), 100.03 (C-1''), 103.66 (C-8), 109.40 (C-1'''), 113.65 (C-3', C-5'), 115.48 (C-6), 118.52 (C-10), 123.33 (C-3), 124.05 (C-1'), 127.03 (C-5), 130.08 (C-2', C-6'), 153.67 (C-2), 157.03 (C-9), 159.03 (C-4'), 161.38 (C-7), 174.70 (C-4)。以上数据文献[19]报道的一致, 故鉴定该化合物为芒柄花素-7-O-β-D-呋喃糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖 (formononetin-7-O-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranoside)。

化合物 6 白色粉末, 不溶于甲醇。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.89 (s, 1H, OH-5), 9.62 (OH-4'), 8.41 (s, 1H, H-2), 7.41 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-2', 6'), 6.84 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.74 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.44 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 5.03 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, glc, H-1''), 4.53 (1H, br s, rha, H-1'''); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO) δ: 17.89 (C-6'''), 66.41 (C-6''), 68.39 (C-5'''), 69.97 (C-4''), 70.28 (C-2'''), 70.70 (C-3'''), 72.14 (C-4'''), 73.04 (C-2''), 75.62 (C-5''), 76.51 (C-3''), 94.61 (C-8) 99.69 (C-6), 99.93 (rha, C-

1''), 100.65 (glc, C-1''), 106.15 (C-10), 115.10 (C-3', 5'), 121.07 (C-3), 122.43 (C-1'), 130.13 (C-2', 6'), 154.77 (C-2), 157.22 (C-9), 157.48 (C-5), 161.49 (C-7), 162.83 (C-4'), 180.51 (C-4)。以上数据与文献[20]报道的一致, 故鉴定该化合物为圆荚草双糖苷 (sphaerobioside)。

化合物 7 白色粉末。FAB-MS *m/z* 461 [M + H]<sup>+</sup>; C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.49 (1H, s, H-2), 7.80 (1H, d, *J* = 9.1 Hz, H-5), 7.53 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.36 (1H, d, *J* = 9.2 Hz, H-6), 7.00 (2H, d, *J* = 8.9 Hz, H-3', 5'), 5.10 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1''), 3.94 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 3.79 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>), 3.16 ~ 3.72 (m, H-2'', 5''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 55.16 (4'-OCH<sub>3</sub>), 60.57 (C-6''), 61.25 (8-OCH<sub>3</sub>), 69.56 (C-4''), 73.28 (C-3''), 77.24 (C-2'', C-5''), 100.44 (C-1''), 113.66 (C-3', C-5'), 113.97 (C-6), 119.30 (C-10), 120.30 (C-5), 123.08 (C-3), 123.94 (C-1'), 130.09 (C-2', C-6'), 136.85 (C-8), 149.99 (C-9), 153.61 (C-2), 154.05 (C-7), 159.04 (C-4'), 174.79 (C-4)。以上数据与文献[21]报道一致, 故鉴定该化合物为 8-methylretusin-7-O-β-D-glucopyranoside。

化合物 8 无色针晶 (甲醇), mp 209 ~ 211 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.44 (1H, s, H-2), 7.54 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.49 (1H, s, H-5), 7.34 (1H, s, H-8), 7.00 (2H, d, *J* = 8.9 Hz, H-3', 5'), 5.42 ~ 5.14 (3H, 2'', 3'', 4''-OH), 5.08 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1''), 4.60 (1H, t, 6''-OH), 3.89 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.79 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 3.16 ~ 3.71 (6H, 糖上质子 2'' ~ 6''H); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO) δ: 55.15 (4'-OCH<sub>3</sub>), 55.83 (6-OCH<sub>3</sub>), 60.62 (C-6''), 69.57 (C-4''), 73.01 (C-2''), 76.75 (C-3''), 77.21 (C-5''), 99.59 (C-1''), 103.43 (C-8), 104.71 (C-5), 113.63 (C-3', 5'), 117.80 (C-10), 122.78 (C-3), 124.28 (C-1'), 130.06 (C-2', 6'), 147.49 (C-6), 151.23 (C-9), 151.57 (C-7), 153.36 (C-2), 158.95 (C-4'), 174.28 (C-4)。以上数据与文献[22]报道一致, 故鉴定该化合物为阿夫罗摩辛-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 9 无色针晶 (甲醇), mp 172 ~ 174 °C; C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>O<sub>14</sub>; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.39 (1H, s, 2-H), 8.07 (1H, d, *J* = 8.9 Hz, 5-H), 7.53 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, 2', 6'-H), 7.25 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, 8-H), 7.16 (1H, dd, *J* = 8.9, 2.3 Hz, H-6),

7.00 (2H, dd,  $J = 8.9, 2.1$  Hz, 3', 5'-H), 3.79 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.93 ~ 3.89 (2H, m, anomeric); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO)  $\delta$ : 55.17 (C-OCH<sub>3</sub>), 100.04 (C-8), 113.66 (C-3', 5'), 115.49 (C-6), 118.52 (C-4a), 123.34 (C-1'), 124.05 (C-3), 127.03 (C-5), 130.08 (C-2', 6'), 153.67 (C-2), 157.04 (C-4'), 159.03 (C-8a), 161.39 (C-7), 174.71 (C-4)。糖上 C: 63.13 (C-6'), 67.82 (C-6), 69.97, 73.09, 75.66, 75.92, 76.47, 78.70, 103.6 (C-1'), 109.41 (C-1)。以上数据与文献[23]报道一致,故鉴定该化合物为  $\beta$ -galactosyl 1-6 $\beta$ -galactosyl formononetin。

化合物 10 黄色粉末(三氯甲烷-甲醇)。mp 230 ~ 232 °C; IR<sub>v<sub>max</sub></sub> (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3 511, 3 240, 1 634, 1 604, 1 570, 1 507, 1 446, 1 311, 1 289, 1 246, 1 036, 987; FAB-MS  $m/z$  299 [M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 8.42 (1H, s, H-2), 7.72 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-5), 7.51 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 7.02 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-6), 6.99 (2H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-3', 5'), 3.87 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>), 3.79 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO)  $\delta$ : 55.16 (4'-OCH<sub>3</sub>), 60.80 (8-OCH<sub>3</sub>), 113.63 (C-3', 5'), 115.26 (C-6), 117.41 (C-10), 120.77 (C-5), 122.94 (C-3), 124.15 (C-1'), 130.10 (C-2', 6'), 134.70 (C-8), 150.68 (C-9), 153.10 (C-2), 154.83 (C-7), 158.98 (C-4'), 174.75 (C-4)。以上数据与文献[24]报道一致,故鉴定该化合物为 retusin 8-methyl ether。

化合物 11 淡绿粉末(三氯甲烷-甲醇), mp 198 ~ 200 °C。FAB-MS  $m/z$  299 [M + H]<sup>+</sup>; C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 10.61 (1H, s, 7-OH), 8.30 (1H, s, 2-H), 7.51 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, 2', 6'-H), 7.40 (1H, s, 5-H), 6.99 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, 3', 5'-H), 6.89 (1H, s, 8-H), 3.86 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.78 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO)  $\delta$ : 55.15 (4'-OCH<sub>3</sub>), 55.75 (6-OCH<sub>3</sub>), 102.65 (C-8), 104.45 (C-5), 113.59 (C-3', 5'), 116.52 (C-4a), 122.54 (C-3), 124.63 (C-1'), 130.05 (C-2', 6'), 146.59 (C-6), 151.42 (C-8a), 152.55 (C-7), 152.58 (C-2), 158.85 (C-4'), 174.11 (C-4)。以上数据与文献[25]报道一致,故鉴定该化合物为 7-hydroxy-4',6-dimethoxyisoflavone。

化合物 12 白色结晶(甲醇), mp 252 ~ 253 °C; UV <sub>$\lambda_{max}$</sub>  (CH<sub>3</sub>OH): 248, 300 nm; FeCl<sub>3</sub> 显色呈阳性,存在酚羟基; ESI-MS  $m/z$  269 [M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-

NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 8.27 (1H, s, H-2), 7.90 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-5), 7.50 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.85 (1H, dd,  $J = 8.8, 2.2$  Hz, H-6), 6.73 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-8), 3.78 (3H, s, OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO)  $\delta$ : 55.14 (OCH<sub>3</sub>), 101.96 (C-8), 113.56 (C-3', 5'), 115.21 (C-6), 116.26 (C-4a), 122.94 (C-3), 124.52 (C-1'), 126.95 (C-5), 130.06 (C-2', 6'), 152.74 (C-2), 157.85 (C-4'), 158.85 (C-8a), 165.35 (C-7), 174.48 (C-4)。以上数据与文献[26]报道一致,故鉴定该化合物为 4'-甲氧基-7-羟基异黄酮。

化合物 13 黄色粉末(甲醇), FeCl<sub>3</sub> 显色后呈阳性,存在酚羟基。UV <sub>$\lambda_{max}$</sub>  (CH<sub>3</sub>OH): 260, 379 nm; IR<sub>v<sub>max</sub></sub> (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3 402, 1 638, 1 600, 1 580, 1 500, 1 303, 1 240, 1 180。ESI-MS  $m/z$  447 [M + H]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.90 (1H, s, OH-5), 8.47 (1H, s, H-2), 7.52 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 7.01 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.73 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.48 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-6), 5.06 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, glc-H-1), 3.79 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 4.62 ~ 5.44 (4H, m, 糖上 OH), 3.15 ~ 3.71 (6H, m, 糖上 H); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO)  $\delta$ : 55.21 (OCH<sub>3</sub>), 60.63 (glc-6), 69.60 (glc-4), 73.10 (glc-2), 76.42 (glc-3), 77.21 (glc-5), 94.56 (C-8), 99.66 (C-6), 99.85 (glc-1), 106.12 (C-4a), 113.76 (C-3', 5'), 122.26 (C-1), 122.74 (C-3), 130.21 (C-2', 6'), 154.92 (C-2), 157.26 (C-8a), 159.24 (C-4'), 161.67 (C-5), 163.07 (C-7), 180.41 (C-4)。以上数据与文献[27]报道一致,故鉴定该化合物为 biochanin A-7-*O*- $\beta$ -D-glucoside。

化合物 14 白色粉末(甲醇)。mp 178 ~ 180 °C; ESI-MS  $m/z$  579 [M + H]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.89 (1H, s, 5-OH), 8.43 (1H, s, H-2), 7.52 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 7.02 (2H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-3', 5'), 6.74 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.48 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 5.04 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1''), 4.81 (1H, d,  $J = 3.2$  Hz, H-1'''), 3.79 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 3.10 ~ 3.93 (m, glc, api-H), 4.48 ~ 5.45 (glc, api-OH); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO)  $\delta$ : 55.19 (4'-OCH<sub>3</sub>), 63.22 (C-5'''), 67.73 (C-6''), 69.87 (C-4''), 73.01 (C-2''), 73.32 (C-4'''), 75.56 (C-5''), 75.93 (C-2'''), 76.38 (C-3''),

78.69 (C-3<sup>m</sup>), 94.62 (C-8), 99.64 (C-6), 99.78 (C-1<sup>n</sup>), 106.14 (C-10), 109.40 (C-1<sup>m</sup>), 113.76 (C-3', 5'), 122.21 (C-1'), 122.75 (C-3), 130.17 (C-2', 6'), 154.91 (C-2), 157.25 (C-9), 159.23 (C-4'), 161.59 (C-5), 162.95 (C-7), 180.43 (C-4)。以上数据与文献[19]报道一致,故鉴定该化合物为澳白檀昔。

化合物 15 黄色粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 10.60 (1H, s, 4'-OH), 8.30 (1H, s, H-2), 7.51 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.40 (1H, s, H-5), 6.99 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.88 (1H, s, H-8), 3.86 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.78 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO) δ: 55.15 (7-OCH<sub>3</sub>), 55.75 (6-OCH<sub>3</sub>), 102.65 (C-8), 104.45 (C-5), 113.59 (C-3', 5'), 116.52 (C-10), 122.54 (C-3), 124.63 (C-1'), 130.10 (C-2', 6'), 147.42 (C-7), 151.90 (C-9), 152.58 (C-6), 152.82 (C-2), 158.85 (C-4'), 174.11 (C-4)。以上数据与文献[28]报道一致,故鉴定该化合物为 6-methoxyisofomononetin。

[参考文献]

[1] 南京中医药大学. 中药大辞典. 上册[M]. 2版. 上海: 上海科学技术出版社, 2009.

[2] 国家药典委员会. 中华人民共和国卫生部药品标准中药成方制剂. 第十册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1995: 81.

[3] 江西省卫生厅. 江西省中药材标准[M]. 南昌: 江西科学技术出版社, 2014.

[4] 湖南省食品药品监督管理局. 湖南省中药材标准[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2010.

[5] 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.

[6] 李才堂, 王小青, 康明, 等. 丰城鸡血藤总黄酮抗血小板聚集及抗血栓作用研究[J]. 中国现代应用药学, 2015, 32(11): 1316-1318.

[7] 林燕, 李萍, 王燕, 等. 鸡血藤黄酮类有效部位对人肺癌 A549 细胞氧化应激的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(4): 190-193.

[8] 刘婷, 傅颖媛. 丰城鸡血藤 H-103 树脂提纯物体外抗肿瘤作用研究[J]. 时珍国医国药, 2010, 18(6): 1537-1539.

[9] 刘婷, 余克花, 余燕影, 等. 丰城鸡血藤 H-103 树脂提纯物抗 MCF-7 和 A549 的作用[J]. 实验与检验医学, 2008, 26(1): 11-12, 20.

[10] 饶印保, 李忠贵, 钟小群, 等. 均匀设计法验证复方丰城鸡血藤升高白细胞研究[J]. 江西中医药, 2016, 47(12): 57-59.

[11] 张凌, 刘亚丽, 饶志军. 丰城鸡血藤活性成分 HPLC 指纹图谱研究[J]. 江西中医学院学报, 2008, 20(1): 80-84.

[12] 龙洲雄, 万春花, 余燕影, 等. 高效液相色谱法测定丰城鸡血藤中四种黄酮类化合物[J]. 分析测试学报, 2006, 25(6): 104-107.

[13] 胡寿荣, 肖丽丽, 李海燕, 等. HPLC 法测定钻山风糖浆中芒柄花素的含量[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(5): 813-815.

[14] 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.

[15] 廖辉, 张凌, 金晨, 等. 丰城鸡血藤的化学成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(6): 62-67.

[16] 王芳菲, 李燕, 董海玲, 等. 铁皮石斛中一个新化合物[J]. 中国药学杂志, 2010, 45(2): 898-902.

[17] Musayeb N M A, Mothana R A, Gamal A A, et al. *In vitro* antiprotozoal activity of triterpenoid constituents of *Kleinia odora* growing in Saudi Arabia [J]. *Molecules*, 2013, 18(8): 9207-9218.

[18] 贾红梅, 李宁, 李铎. 红车轴草的化学成分研究[J]. 中南药学, 2008, 6(5): 534-536.

[19] 王付荣, 葛喜珍, 杨秀伟. 通脉方化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(20): 61-69.

[20] 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.

[21] 唐任能, 曲晓波, 关树宏, 等. 鸡血藤的化学成分(英文)[J]. 中国天然药物, 2012, 10(1): 32-35.

[22] 黎雄, 李剑芳, 王东, 等. 怀槐树皮异黄酮苷类化学成分研究[J]. 药学报, 2009, 44(1): 63-68.

[23] Yagi A, Haraguchi H, Okamura N, et al. Production of l-maackiain glucosides in callus tissue of *Sophora flavescens* [J]. *Jpn J Pharmacognosy*, 1992, 46: 298-301.

[24] 芦文杰, 陈家源, 韦宏, 等. 毛相思子中的异黄酮类成分(英文)[J]. 中草药, 2004, 35(12): 14-16.

[25] Goto H, Terao Y, Akai S. Synthesis of various kinds of isoflavones, isoflavanes, and biphenyl-ketones and their 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical-scavenging activities [J]. *Chem Pharm Bull*, 2009, 57(4): 346-360.

[26] 罗强, 陈全成, 吴瑶, 等. 熊胆的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(18): 2416-2419.

[27] FU M Q, DENG D, FENG S X, et al. Chemical constituents from roots of *Flemingia philippinensis* [J]. *Chin Herbal Med*, 2012, 4(1): 8-11.

[28] Saah E P F, Sielinov V T, Kuete V, et al. Antimicrobial and antioxidant isoflavonoid derivatives from the roots of *Amphimas pterocarpoides* [J]. *Z Naturforsch B*, 2013, 68(8): 931-938.

[责任编辑 顾雪竹]