文章编号:1001-6880(2012)03-0285-06

桂火绳中化学成分的研究

汪 琼[1*],罗士德[2],徐永艳[1]

[1]西南林业大学 园林学院,昆明 650224;[2]中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室,昆明 650204

摘 要: 从梧桐科火绳属桂火绳中提取分离到 22 个化合物,经结构鉴定为:羽扇豆醇(1),白桦脂酸(2),齐墩果酸(3),丁香脂素(4),(+)-异落叶松树脂醇(5),东莨菪内酯(6),对羟基肉桂酸(7),二十七碳酸单甘油酯(8),2-十八烯酸单甘油酯(9),sitoindoside Ⅱ(10),儿茶素(11),表儿茶素(12),表儿茶素 3-*O*-β-D-吡喃木糖甙(13),山奈酚 3-*O*-β-D-吡喃葡萄糖甙(14),5,7,4′-三羟基异黄酮(15),4′-*O*-methylgallocatechin(16),反式-二氢槲皮素-3-*O*-α-阿拉伯糖甙(17),顺式-二氢槲皮素-3-*O*-α-阿拉伯糖甙(18),反式-二氢槲皮素-3-*O*-β-吡喃葡萄糖甙(19),3,5,7,3′,5′-五羟基-4′-甲氧基异黄酮(20),山奈酚-3-*O*-β-D-吡喃葡萄糖(6→1)-α-L-吡喃鼠李糖甙(21),以及槲皮素 3-*O*-β-D-吡喃葡萄糖(6→1)-β-D-吡喃葡萄糖甙(22),这些化学成分首次从该属植物中分离出来。

关键词: 桂火绳;梧桐科;黄酮类;三萜类;脂肪酸

中图分类号: R284.2 **文献标识码:** A

Chemical Constituents of *Eriolaena kwangsiensis* Hand.-Mazz.

WANG Qiong[1*],LUO Shi-de[2],XU Yong-yan[1]

[1]*College of Landscape Architecture of Southwest Forestry University,Kunming 650224,China*;[2]*State key laboratory of phytochemistry and plant resources in west China,Kunming institute of botany,Chinese academy of sciences,Kunming 650204,China*

Abstract: Twenty-two compounds were isolated from *Erilaena kwangsiensis*,and their structures were identified as: lupenol(1),betulinic acids(2),oleanolic acid(3),syringaresinol(4),(+)-isolariciresinol(5),scopoletin(6),p-Hydroxycinnamic acid(7),heptacosanoic acid 1-glyceryl ester(8),2-monoolein(9),sitoindoside Ⅱ(10),catechin(11),epicatechin(12),epicatechin 3-*O*-β-D-xyloside(13),kaempferol 3-*O*-β-D-glucopyranoside(14),genistein(15),4′-*O*-methylgallocatechin(16),taxifolin 3-*O*-α-arabinoside(17),cis-taxifolin-3-*O*-α-arabinoside(18),taxifolin 3-*O*-β-glucopyranoside(19),4′-methoxy-3,5,7,3′,5′-pentahydroxyisoflavone(20),kaempferol 3-*O*-β-D-glucopyranoside(6→1)-α-L-rhamnoside(21),and quercetin 3-*O*-β-D-glucopyranoside(6→1)-β-D-glucopyranoside(22). All these compounds were natural product,they were obtained from *Erilaena kwangsiensis* for the first time.

Key words: *Erilaena kwangsiensis*; Sterculiaceae; flavones; triterpenoids; fatty acid

桂火绳(*Eriolaena kwangsiensis* Hand.-Mazz.)属梧桐科 *Sterculiaceae* 火绳树属,为小乔木或灌木。分布于广西和云南南部。生于海拔 800~1200 m 的山谷密林中和灌丛中[1,2]。火绳树属共有 17 个种,分布于不丹、印度、缅甸、泰国、老挝、越南,我国有 5 种,产云南、贵州、四川、广西。分别为南火绳、光叶火绳,桂火绳,五室火绳,火绳树,均为紫胶虫的良好寄主,紫胶为重要的工业原料。

本属植物的化学成分分离尚未见报道,对梧桐科植物的化学成分提取分离研究也不多。

1 仪器与材料

核磁共振谱用 Bruker AM-500 核磁波谱仪测定,TMS 为内标。MS 用英国 VG 公司 Auto Spec-3000 型测定。柱层析硅胶(200~300 目)和硅胶 H 为青岛海洋化工厂生产。TLC 所用硅胶为青岛海洋化工厂生产的薄层层析硅胶 GF_{254} 和硅胶 G。Sephadex LH-20 是 Pharmacia 公司出品,RP-18 gel 为 Merck 公司出品,MCI gel CHP-20P 为 70~150 μm,显色剂用 5% 硫酸乙醇溶液或用碘显色。

收稿日期:2010-09-02 接受日期:2011-01-17

基金项目:西南林业大学园林植物与观赏园艺重点实验室资助项目

* 通讯作者 E-mail:millmeng@sohu.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

桂火绳采自云南省西双版纳，由中国科学院西双版纳热带植物园张顺成先生鉴定，标本保存在中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室罗士德研究组（标本号 No. 20050615）。

2 提取与分离

桂火绳小枝干样品 5 kg，粉碎后用 70% 的乙醇热提取 3 次（时间为 4 h，4 h，3 h），然后分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇 3 L 各萃取 3 次。乙酸乙酯部分（102 g）用硅胶柱层析（$CHCl_3$：MeOH = 1∶0 ~ 0∶1）后分为 5 个组分、组分 1 由于极性较小，未作处理，其它 4 个部分，组分 2（21 g）用 MCI 脱叶绿素后，再分别用 Sephadex LH-20 和反相柱 RP-18 层析后得到化合物 **2**（42 mg），**3**（102 mg），**1**（78 mg），**4**（14 mg），**5**（9 mg），**6**（21 mg），组分 3（19 g）用 MCI 脱叶绿素后，再分别用 Sephadex LH-20 和反相柱 RP-18 层析和硅胶 H 柱层析后得到化合物 **7**（13 mg），**8**（34 mg），**9**（28 mg），**11**，**12**（25 mg），**15**（9 mg），**16**（89 mg），**20**（17 mg），组分 4（17 g）用 MCI 脱叶绿素后，再分别用 Sephadex LH-20 和反相柱 RP-18 层析和硅胶 H 柱层析后得到化合物 **13**（25 mg），**14**（13 mg），**17**、**18**（27 mg），**19**（36 mg），**10**（52 mg），组分 4（17 g）用 MCI 脱叶绿素后，再分别用 Sephadex LH-20 和反相柱 RP-18 层析后得到化合物 **21**（42 mg），**22**（13 mg）。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末，$C_{30}H_{50}O$，Negative FAB-MS（*m/z*（%））：425（80），411（35），247（58），218（100），^{1}H NMR（C_5D_5N，400 MHz）δ：4.88（br s，1H），4.73（br s，1H），3.45（t，1H，*J* = 5.8 Hz，H-3），1.87，1.23，1.04，1.00，0.98，0.89，0.83（s，each 3H）；^{13}C NMR（C_5D_5N，100 MHz）δ：151.1（s，C-20），109.9（t，C-29），78.2（d，C-3），55.9（d，C-5），50.9（d，C-9），48.7（d，C-18），48.3（d，C-19），43.3（s，C-17），43.1（s，C-14），41.2（s，C-8），40.3（t，C-22），39.6（s，C-4），39.4（t，C-1），38.4（d，C-13），37.6（s，C-10），35.9（t，C-16），34.8（t，C-7），28.3（t，C-21），28.9（t，C-2），27.9（t，C-15），25.7（t，C-12），21.2（t，C-11），18.9（t，C-6），28.7（q，C-23），19.5（q，C-30），18.3（q，C-28），16.5（q，C-26），16.4（q，C-25），16.3（q，C-24），14.8（q，C-27），与文献报道的羽扇豆醇 lupenol[3] 数据一致。

化合物 2 白色粉末，$C_{30}H_{48}O_3$，EI-MS（*m/z*（%））：456 $[M]^+$（5），411（13），218（100），207（35），189（55），175（24），147（29），135（47），121（45），109（46），95（57），81（53），69（33）；^{1}H NMR（C_5D_5N，500 MHz）δ：4.94（brs，1H，H-29b），4.86（d，*J* = 3.9 Hz，1H，H-29a），3.45（t，*J* = 5.8 Hz，1H，H-3β），1.21（s，9H），1.04，1.00，0.81（s，each 3H）；^{13}C NMR（C_5D_5N，125 MHz）δ：178.9（s，C-28），151.4（s，C-20），109.9（t，C-29），78.2（d，C-3），56.7（s，C-17），56.0（d，C-5），51.0（d，C-9），49.8（d，C-18），47.8（d，C-19），42.9（s，C-14），41.2（s，C-8），39.5（s，C-4），39.3（t，C-22），38.7（d，C-13），37.6（t，C-1），37.6（s，C-10），34.9（t，C-16），32.9（t，C-7），31.3（t，C-21），30.3（t，C-15），28.7（q，C-23），28.3（t，C-2），26.2（t，C-12），21.3（t，C-11），18.8（t，C-6），19.5（q，C-30），16.5（q，C-26），16.5（q，C-25），16.3（q，C-24），14.9（q，C-27），与文献报道白桦脂酸[4] 数据一致。

化合物 3 白色粉末，$C_{30}H_{48}O_3$，Negative FAB-MS（*m/z*（%））：455（100），^{1}H NMR（C_5D_5N，400 MHz）δ：5.47（br s，1H，H-12），3.43（dd，*J* = 11.2，4.5 Hz，H-3），1.22，1.04，1.01，0.98，0.93，0.87，0.84（s，each 3H）；^{13}C NMR（C_5D_5N，100 MHz）δ：181.0（s，C-30），145.0（s，C-13），122.7（d，C-12），78.7（d，C-3），56.1（d，C-5），48.3（d，C-9），46.8（s，C-17），45.6（t，C-19），42.0（s，C-14），41.1（d，C-18），39.2（s，C-8），38.7（s，C-4），37.7（t，C-1），37.0（s，C-10），33.8（t，C-21），33.1（q，C-29），32.5（t，C-7），30.6（s，C-20），28.1（q，C-23），27.7（t，C-15），27.4（t，C-2），26.5（t，C-8），24.0（q，C-27），23.4（t，C-16），23.1（t，C-11），23.0（q，C-30），18.1（t，C-6），17.6（q，C-26），16.5（q，C-24），15.9（q，C-25），与文献报道的齐墩果酸[5] 数据一致。

化合物 4 白色晶体，mp 198 ~ 200 ℃，$C_{22}H_{26}O_8$，Negative FAB-MS（*m/z*（%））：417（67），149（16），80（12）；IR（KBr，cm^{-1}）νmax：3441，3005，2943，1612，1520，1456，1426，1379，1247，1204，1156，1063，986，962，912，851，728；^{1}H NMR（C_5D_5N，400 MHz）δ：6.99（s，4H，H-2，2′，6，6′），4.99（d，*J* = 3.2 Hz，2H，H-7，7′），4.35（dd，*J* = 8.9，4.5 Hz，2H，H-9e，9′e），4.08（dd，*J* = 8.9，2.6 Hz，2H，H-9a，9′a），3.83（s，2 × OMe），3.28（m，2H，H-

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

8,8′); ^{13}C NMR(C_5D_5N,100 MHz) δ: 148.9(s,C-3,5),137.4(s,C-4,4′),132.3(s,C-1,1′),104.9(d,C-2,2′,6,6′),86.7(d,C-7,7′),72.1(t,C-9,9′),56.6(q,4×OMe),55.02(d,C-8,8′),与文献报道的丁香脂素(Syringaresinol)[6]数据一致。

化合物5 白色粉末,$C_{20}H_{22}O_6$,Negative FAB-MS(m/z(%)): 357(100),253(60),85(7); ^{1}H NMR(C_5D_5N,400 MHz) δ: 7.27(dd,J=8.5,2.0 Hz,2H,H-6,6′),7.24(d,J=8.5 Hz,2H,5,5′),7.07(d,J=2.0 Hz,2H,H-2,2′),4.95(d,J=4.0 Hz,2H,H-7,7′),4.33(dd,J=8.8,6.8 Hz,2H,H-9α,9′α),4.02(dd,J=9.0,3.5 Hz;2H,H-9β,9′β),3.23(m,H-8,8′); ^{13}C NMR(C_5D_5N,100 MHz) δ: 148.9(s,C-5,5′),147.9(s,C-6,6′),133.3(s,C-1,1′),119.8(d,C-3,3′),116.5(d,C-2,2′),111.0(d,C-4,4′),86.5(d,C-7,7′),72.0(t,C-9,9′),56.0(s,2×OMe),54.9(d,C-8,8′),与文献报道(+)-异落叶松树脂醇[7]数据一致。

化合物6 白色晶体,mp 185~186 ℃,$C_{10}H_8O_4$,Negative FAB-MS(m/z(%)): 191(100),176(7),97(2); ^{1}H NMR(C_5D_5N,400 MHz) δ: 7.69(d,J=9.4 Hz,1H),6.30(d,J=9.4 Hz,1H),7.11(s,1H),7.04(s,1H),3.76(s,3H); ^{13}C NMR(C_5D_5N,100 MHz) δ: 161.6(s,C-2),153.1(s,C-6),151.1(s,C-7),146.3(s,C-9),144.2(d,C-4),112.4(d,C-5),111.2(s,C-10),109.5(d,C-3),104.2(d,C-8),56.3(q,OCH_3),与文献报道的东莨菪内酯[8]一致。

化合物7 白色晶体,$C_9H_8O_3$,Negative FAB-MS(m/z(%)): 163(100),119(15),97(1), ^{1}H NMR(C_5D_5N,400 MHz) δ: 8.11(d,J=15.9 Hz,1H,H-3′),7.63(d,J=8.5 Hz,2H,H-2,6),7.16(d,J=8.5 Hz,2H,H-3,5),6.84(d,J=15.9 Hz,1H,H-2′); ^{13}C NMR(C_5D_5N,100 MHz) δ: 169.9(s,C-1′),161.3(s,C-4),144.7(d,C-3′),130.6(d,C-2,6),116.9(d,C-3,5),与文献报道对羟基肉桂酸(p-Hydroxy-cinnamic acid)[9]数据一致。

化合物8 白色固体,$C_{30}H_{60}O_4$,Negative FAB-MS(m/z(%)): 483(35),255(100); ^{1}H NMR(C_5D_5N,500 MHz) δ: 4.71(m,1H),4.64(m,1H),4.44(d,J=4.8 Hz,1H),2.35(m,2H),1.64(m,2H),0.85(m,3H); ^{13}C NMR(C_5D_5N,125 MHz) δ: 173.8(s,C-1′),71.0(d,C-2),66.8(t,C-1),64.3(t,C-3),34.5(t,C-2′),32.1(t,C-26′),30.0(t,C-4′~C-24′),25.4(t,C-3′),22.9(t,C-25′),14.29(q,C-27′),以上数据与二十七碳酸单甘油酯[10]一致。

化合物9 白色粉末,$C_{21}H_{40}O_4$,Negative FAB-MS(m/z(%)): 355(6),339(14),127(30), ^{1}H NMR(C_5D_5N,500 MHz) δ: 5.46(m,1H),4.71(m,1H),4.44(m,1H),4.12(d,J=5.1Hz,1H),2.89(t,J=6.2 Hz,2H),0.84(m,3H); ^{13}C NMR(C_5D_5N,125 MHz) δ: 173.8(s,C-1′),130.5(d,C-9′),128.4(d,C-10′),70.9(d,C-2),66.8(t,C-1),64.3(t,C-3),34.4(t,C-2′),32.7(t,C-5′),22.8(t,C-11′),14.3(q,C-18′),以上数据与2-十八烯酸单甘油酯[11]一致。

化合物10 白色粉末,$C_{52}H_{92}O_7$,Negative FAB-MS(m/z(%)): 827(100); ^{1}H NMR(C_5D_5N,500 MHz) δ: 4.71(m,1H),4.64(m,1H),4.44(d,J=4.8 Hz,1H),2.35(m,2H),1.64(m,2H),0.85(m,3H); ^{13}C NMR(C_5D_5N,125 MHz) δ: 173.7(s,C-1′),141.2(s,C-5),122.0(d,C-6),79.0(d,C-3′),78.4(d,C-3),75.2(d,C-2′),75.2(d,C-4′),71.8(d,C-5′),64.8(t,C-6),57.1(d,C-17),56.5(d,C-14),50.6(d,C-9),46.2(d,C-24),42.7(s,C-13),40.2(t,C-4),39.5(t,C-16),37.8(t,C-1),37.1(s,C-10),36.6(d,C-20),34.7(t,C-22),32.3(t,C-7),32.3(d,C-8),30.5-29.8(t,C-2″-15″),29.7(d,C-25),27.7(t,C-2),29.7(t,C-12),24.7(t,C-15),23.1(t,C-28),21.7(t,C-11),20.2(q,C-27),19.6(q,C-19),19.4(q,C-26),19.1(q,C-21),14.5(q,C-16″),12.3(q,C-18),12.2(q,C-29),以上数据与sitoindoside Ⅱ[12]一致。

化合物11 黄色粉末,$C_{15}H_{14}O_6$,Negative FAB-MS(m/z(%)): 289(90),269(36),179(24),105(9); ^{1}H NMR(C_5D_5N,400 MHz) δ: 7.56(d,J=2.0 Hz,1H,H-2′),7.27(d,J=8.0 Hz,1H,H-5′),7.21(d,J=8.0,2.0 Hz,1H,H-6′),6.73(d,J=1.9 Hz,1H,H-6),6.67(d,J=1.9 Hz,1H,H-8),5.22(d,J=11.9 Hz,1H,H-2β),4.61(d,1H,J=11.9 Hz,H-3α); ^{13}C NMR(C_5D_5N,100 MHz) δ: 158.8(s,C-9),158.7(s,C-5),157.6(s,C-7),147.2(s,C-4′),147.2(s,C-3′),132.2(s,C-1′),119.8(d,C-6′),116.4(d,C-5′),116.2(d,C-2′),101.1(s,C-10),96.7(d,C-6),95.8(d,C-8),83.3(d,C-2),68.2(d,C-3),29.8(t,C-4),以上数据与文献[13]中儿茶素

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(Catechin)一致。

化合物12 黄色粉末，$C_{15}H_{14}O_6$，Negative FAB-MS(*m/z*(%))：289(90)，269(36)，179(24)，105(9)；^{1}H NMR(C_5D_5N，400 MHz) δ：7.65(d，*J*=2.0 Hz，1H，H-2′)，7.33(d，*J*=8.0，2.0 Hz，1H，H-6′)，7.24(d，*J*=8.0 Hz，1H，H-5′)，6.70(d，*J*=1.9 Hz，1H，H-6)，6.66(d，*J*=1.9 Hz，1H，H-8)，5.36(brs，1H，H-2)，4.71(brs，1H，H-3)；^{13}C NMR(C_5D_5N，100 MHz) δ：158.7(s，C-5)，158.4(s，C-7)，157.4(s，C-9)，147.2(s，C-4′)，146.9(s，C-3′)，132.2(s，C-1′)，119.4(d，C-6′)，116.2(d，C-5′)，116.1(d，C-2′)，100.2(s，C-10)，96.7(d，C-6)，95.5(d，C-8)，80.1(d，C-2)，66.9(d，C-3)，29.7(t，C-4)，以上数据与文献[13]中表儿茶素(Epicatechin)一致。

化合物13 黄色粉末，$C_{20}H_{22}O_{10}$，Negative FAB-MS(*m/z*(%))：435(100)，417(5)，80(2)；^{1}H NMR(C_5D_5N，400 MHz) δ：7.63(d，1H，*J*=2.0 Hz，H-2′)，7.32(d，*J*=8.0，2.0 Hz，1H，H-6′)，7.26(d，*J*=8.0 Hz，1H，H-5′)，6.73(d，*J*=1.9 Hz，1H，H-8)，6.68(d，*J*=1.9 Hz，1H，H-6)，5.37(br s，1H，H-2)，5.17(d，*J*=7.1 Hz，1H，H-1″)，4.74(br s，1H，H-3)；^{13}C NMR(C_5D_5N，100 MHz) δ：158.7(s，C-7)，158.4(s，C-5)，157.4(s，C-9)，147.2(s，C-4′)，146.9(s，C-3′)，132.2(s，C-1′)，119.4(d，C-6′)，116.2(d，C-2′)，116.1(d，C-5′)，100.2(s，C-10)，97.4(d，C-6)，96.3(d，C-8)，83.6(d，C-2)，77.5(d，C-4″)，75.7(d，C-2″)，73.4(d，C-3″)，70.8(d，C-3)，66.9(d，C-5″)，29.7(t，C-4)，酸水解反应检出表儿茶素和糖，对照和木糖[14]数据吻合，同时C-3向低场方向移动，推断化合物结构为表儿茶素3-*O*-β-D-吡喃木糖甙。

化合物14 黄色粉末，$C_{21}H_{20}O_{11}$，Negative FAB-MS(*m/z*(%))：447(7)，403(6)，105(9)，80(7)；^{1}H NMR(C_5D_5N，400 MHz) δ：8.41(d，*J*=8.6 Hz，1H，H-2′，6′)，7.96(d，*J*=8.6 Hz，2H，H-3′，5′)，6.72(d，*J*=1.9 Hz，1H，H-8)，6.70(d，*J*=1.9 Hz，1H，H-6)，5.80(d，*J*=7.2Hz，1H，H-1″)，4.80(m，1H)，4.37(m，1H)，4.16(m，1H)；^{13}C NMR(C_5D_5N，100 MHz) δ：178.7(s，C-4)，166.5(s，C-7)，166.0(s，C-9)，162.8(s，C-5)，157.9(s，C-4′)，134.9(s，C-3)，133.9(s，C-2′，6′)，115.9(d，C-3′，5′)，105.3(s，C-10)，104.0(d，C-1″)，99.9(d，C-8)，94.7(d，C-6)，78.4(d，C-3″)，76.0(d，C-5″)，75.8(d，C-2″)，71.2(d，C-4″)，64.1(t，C-6″)，以上数据与山奈酚3-*O*-β-D-吡喃葡萄糖甙(kaempferol 3-*O*-β-D-glucopyranoside)[15]相同。

化合物15 黄色粉末，$C_{15}H_{10}O_5$，Negative FAB-MS(*m/z*(%))：269(100)，253(5)，105(9)，^{1}H NMR(C_5D_5N，400 MHz) δ：8.29(s，1H，H-2)，7.33(d，*J*=8.6 Hz，1H，H-2′，6′)，6.82(d，J=8.6 Hz，1H，H-3′，5′)，5.36(br s，1H，H-2′)，4.71(br s，1H)，^{13}C NMR(C_5D_5N，100 MHz) δ：178.7(s，C-4)，162.4(s，C-7)，157.4(s，C-5)，157.2(s，C-10)，151.7(d，C-2)，146.9(s，C-4′)，132.2(s，C-1′)，123.7(s，C-3)，130.4(d，C-2′，6′)，116.2(d，C-3′，5′)，96.7(d，C-6)，95.5(d，C-8)，以上数据与5，7，4′-三羟基异黄酮(Genistein)相同[16]。

化合物16 黄色粉末，$C_{25}H_{32}O_{10}$，Negative FAB-MS(*m/z*(%))：491(100)，359(7)，91(7)，^{1}H NMR(C_5D_5N，500 MHz) δ：7.29(d，*J*=8.0 Hz，1H，H-5′)，7.19(d，*J*=2.0 Hz，1H，H-2′)，7.00(d，*J*=8.0，2.0 Hz，1H，H-6′)，6.83(br s，2H，H-5，8)，5.68(br s，1H，H-1″)，3.78(s，3H)，3.72(s，3H)，3.30(m，1H)，3.15(t，*J*=4.2 Hz，1H)，2.38(m，2H)，1.64(m，2H)，0.85(m，3H)；^{13}C NMR(C_5D_5N，125 MHz) δ：148.6(s，C-6)，147.0(s，C-7)，146.4(s，C-3′)，146.1(s，C-4′)，137.9(s，C-9)，134.1(s，C-1′)，128.1(s，C-10)，122.6(d，C-6′)，118.0(d，C-8)，116.6(d，C-5′)，114.4(d，C-2′)，112.5(d，C-5)，106.1(d，C-1′)，78.5(d，C-3″)，75.2(d，C-2″)，71.2(d，C-4″)，68.5(t，C-9)，67.3(t，C-9′)，64.2(t，C-5″)，56.1(q，OMe)，55.9(q，OMe)，47.4(d，C-1)，45.5(d，C-2)，39.2(d，C-3)，33.9(t，C-4)，以上数据与4′-*O*-methylgallocatechin一致[17]。

化合物17 黄色粉末，$C_{20}H_{20}O_{11}$，Negative FAB-MS(*m/z*(%))：449(1)，435(100)，419(11)，^{1}H NMR(C_5D_5N，400 MHz) δ：7.00(d，*J*=1.8 Hz，1H，H-2′)，6.88(dd，*J*=8.1，1.8 Hz，1H，H-6′)，6.81(d，*J*=8.1 Hz，1H，H-5′)，5.91(d，*J*=2.0 Hz，1H，H-6)，5.88(d，*J*=2.0 Hz，1H，H-8)，4.97(brs，1H，H-1″)，4.76(d，*J*=1.5 Hz，1H，H-2)，4.26(d，*J*=1.5 Hz，1H，H-3)，3.64(d，*J*=4.3 Hz，1H，H-5a)，3.61(m，1H，H-5b)，^{13}C NMR(C_5D_5N，100 MHz) δ：197.4(s，C-4)，169.0(s，C-7)，165.2(s，C-9)，164.5(s，C-5)，147.4(s，C-3)，146.5(s，C-4′)，129.1(s，C-1′)，120.8(d，C-6′)，116.3(d，C-2′)，115.7(d，C-

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

5′), 107.6(d, C-1″), 102.1(s, C-10), 97.5(d, C-6), 96.5(d, C-8), 88.8(d, C-2), 83.7(d, C-3), 80.9(d, C-3″), 79.1(d, C-2″), 74.5(d, C-4″), 63.2(t, C-5″), 以上数据与反式-二氢槲皮素-3-*O*-α-阿拉伯糖甙[18]吻合

化合物18 黄色粉末, $C_{20}H_{20}O_{11}$, Negative FAB-MS(*m/z*(%)): 435(100), 417(5), 80(2), ^{1}H NMR(C_5D_5N, 400 MHz) δ: 7.03(d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-2′), 6.88(dd, *J* = 8.3, 2.0 Hz, 1H, H-6′), 6.83(d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-5′), 5.93(d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-8), 5.89(d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-6), 5.19(d, *J* = 11.9 Hz, 1H, H-2), 4.76(d, *J* = 11.9 Hz, 1H, H-3); ^{13}C NMR(C_5D_5N, 100 MHz) δ: 195.6(s, C-4), 169.0(s, C-7), 165.5(s, C-9), 164.1(s, C-5), 147.4(s, C-3), 146.5(s, C-4′), 129.0(s, C-1′), 120.8(d, C-6′), 116.3(d, C-2′), 115.7(d, C-5′), 109.6(s, C-10), 103.1(d, C-1″), 97.4(d, C-6), 96.4(d, C-8), 83.8(d, C-2), 80.6(d, C-3), 75.7(d, C-3″), 73.4(d, C-2″), 70.8(d, C-4″), 65.9(t, C-5′′), 以上数据与顺式-二氢槲皮素-3-*O*-α-阿拉伯糖甙吻合[19]。

化合物19 黄色粉末, $C_{21}H_{22}O_{12}$, Negative FAB-MS(*m/z*(%)): 465(100), ^{1}H NMR(C_5D_5N, 400 MHz) δ: 6.95(d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-2′), 6.84(d, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 1H, H-6′), 6.75(d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-5′), 5.88(d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-8), 5.91(d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-6), 5.30(d, *J* = 7.2Hz, 1H, H-1″), 5.12(d, *J* = 10.9 Hz, H-2β), 4.60(d, *J* = 10.9 Hz, H-3β), 3.94(m, 1H, H-3″), 3.84(m, 1H, H-5″), 3.76(m, 1H, H-2″), 3.74(m, 1H, H-4″), 3.53, 3.43(m, 2H, H-6″); ^{13}C NMR(C_5D_5N, 100 MHz) δ: 197.8(s, C-4), 168.9(s, C-7), 165.5(s, C-5), 164.3(s, C-9), 147.3(s, C-3′), 146.3(s, C-4′), 129.4(s, C-1′), 121.5(d, C-6′), 116.2(d, C-5′), 115.6(d, C-2′), 103.0(d, C-1″), 97.4(d, C-6), 96.3(d, C-8), 84.9(d, C-2), 78.7(d, C-3″), 75.8(d, C-5″), 75.0(d, C-4″), 73.4(d, C-2″), 70.8(d, C-3), 61.7(t, C-6″), 酸水解反应检出 taxifolin 和葡萄糖, 与 4′-*O*-β-glucopyranoiside[20] 对照, C-2, C-3 向低场方向移动, 推断化合物结构为反式-二氢槲皮素-3-*O*-β-吡喃葡萄糖甙。

化合物20 白色晶体, $C_{16}H_{16}O7$, Negative FAB-MS(*m/z*(%)): 319(100), ^{1}H NMR(C_5D_5N, 400 MHz) δ: 7.40(s, 2H, H-2′, 6′), 6.68(d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-8), 6.65(d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-6), 5.24(d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-2), 4.88(br s, 1H, H-3), 3.51(dd, *J* = 16.4, 2.0 Hz, 1H, H-3a), 3.38(dd, *J* = 16.4, 2.0 Hz, 1H, H-3b), ^{13}C NMR(C_5D_5N, 100 MHz) δ: 158.7(s, C-7), 158.6(s, C-9), 157.4(s, C-5), 136.7(s, C-4′), 136.5(s, C-1′), 107.8(d, C-2′, 6′), 100.2(s, C-10), 96.7(d, C-6), 95.7(d, C-8), 80.0(d, C-2), 66.9(d, C-3), 29.5(t, C-4), 参照 5,7-二羟基-4′-甲氧基异黄酮[21] 的波谱数据, 推断化合物结构为 3,5,7,3′,5′-五羟基-4′-甲氧基异黄酮。

化合物21 黄色粉末, $C_{27}H_{30}O_{15}$, Negative FAB-MS(*m/z*(%)): 593(100), 417(7), 97(7); ^{1}H NMR(C_5D_5N, 400 MHz) δ: 6.49(d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-8), 6.28(d, *J* = 8.1, 2.0 Hz, 1H, H-6), 7.85(d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H-2′, 6′), 7.02(d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H-3′, 5′), 5.11(d, *J* = 7.3 Hz, 1H, H-1′″), 5.02(d, *J* = 1.3 Hz, 1H, H-1″″), 3.43 ~ 3.26(m, 10H), 1.11(d, *J* = 6.2 Hz, 3H, H-6″″); ^{13}C NMR(C_5D_5N, 100 MHz) δ: 179.3(s, C-4), 166.3(s, C-7), 162.9(s, C-5), 159.3(s, C-9), 158.5(s, C-4′), 132.4(d, C-2′, 6′), 116.1(d, C-3′, 5′), 105.4(s, C-10), 102.4(d, C-1′″), 100.1(d, C-6), 94.9(d, C-8), 78.4(d, C-5′″), 78.3(d, C-3′″), 78.1(d, C-5″″), 77.2(d, C-3″″), 75.7(d, C-2′″), 75.0(d, C-2″″), 73.9(d, C-4′″), 72.3(d, C-4″″), 68.5(t, C-6′″), 17.9(q, C-6″″), 以上数据与山奈酚-3-*O*-β-D-葡萄糖(6 → 1)-α-L-鼠李糖甙一致[22]。

化合物22 黄色粉末, $C_{27}H_{30}O_{17}$, Negative FAB-MS(*m/z*(%)): 625(100), 417(7), 97(7); ^{1}H NMR(C_5D_5N, 400 MHz) δ: 8.02(d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-2′), 7.70(d, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 1H, H-6′), 7.31(d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-5′), 6.69(d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-8), 6.47(d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-6), 5.14(d, *J* = 7.3 Hz, 1H, H-1′″), 5.12(d, *J* = 7.1 Hz, 1H, H-1″″), 3.46 ~ 3.22(m, 12H); ^{13}C NMR(C_5D_5N, 100 MHz) δ: 177.3(s, C-4), 164.3(s, C-7), 76.1(d, C-3), 161.9(s, C-5), 157.3(s, C-9), 150.4(d, C-4′), 147.1(d, C-3′), 105.4(s, C-10), 101.3(d, C-1′″), 102.4(d, C-1″″), 98.9(d, C-6), 94.8(d, C-8), 78.0(d, C-5′″), 77.3(d, C-3″″), 75.6(d, C-5″″), 75.7(d, C-2′″), 75.0(d, C-2″″), 72.9(d, C-4′″), 71.3(d, C-4″″), 67.5(t, C-6′″), 61.1(q, C-6″″), 酸水解反应检出槲皮素和葡萄糖, 且碳谱和氢谱数据与文献中槲皮素3-*O*-β-D-吡喃葡萄糖数据一致[23], 推断化合物结构

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为槲皮素 3-*O*-β-D-吡喃葡萄糖(6→1)-β-D-吡喃葡萄糖甙。

参考文献

1 Feng GM(冯国楣),Li H(李恒),Xu XH(徐祥浩),*et al*. Flora of China(中国植物志). Beijing,Science Press,1984. 166.

2 Xu SJ(徐颂军). The distribution of the sterculiaceous plants in China. *Guihaia*(广西植物),2002,2:494-498.

3 Xia XZ(夏新中),Han HX(韩宏星),Tu PF(屠鹏飞). Studies on the chemical constituents of *Balanophora involicrata*. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药),2001,32:7-9.

4 Cheng J(成军),Liang H(梁鸿),Wang Y(王媛),*et al*. Studies on the constituents from the stems of *Spatholobus suberectus*. *Chin J Chin Mat Med*(中国中药杂志),2003,28:1153-1155.

5 Yu DQ(俞德泉). Analytical Chemistry handbook(分析化学手册). Beijing: Chemical Industrial Pubishing House, 2002. 428-432.

6 Wang JW(王健伟),Liang JY(梁敬钰),Li L(李丽). Chemical constituents from Gnetum parvifolium. *Chin J Nat Med*(中国天然药物),2006,4:432-434.

7 Zuo L(左丽),Li JB(李建北),Xu J(徐景),*et al*. Studies on chemical constituents in root of *Isatis indigotica*. *Chin J Chin Mat Med*(中国中药杂志),2002,32:688-691.

8 Xu XD(许旭东),Hu XR(胡晓茹),Yuan JQ(袁经权),*et al*. Studies on chemical constituents of Sarcandra glabra. *Chin J Chin Mat Med*(中国中药杂志),2002,33:900-902.

9 Jiang SG(姜守刚),Jiang JQ(蒋建勤),Zu YG(祖元刚). Chemical components from the root of *Scrophularia ningpoensis*. *Bull Bot Res*(植物研究),2008,28:254-256.

10 Zhang XM(张宪明),Li ZR(李忠荣),Qiu MH(邱明华). Three new triterpenoids from *Derris eriocarpa*. *Acta Bot Yunnan*(云南植物研究),2002,24:787-791.

11 Yang LJ(杨丽娟),Yang XD(羊晓东),Zhao JF(赵静峰),*et al*. Study on the chemical constituents of *Lagotis yunnanensis*(Ⅱ). *J Chin Med Mat*(中药材),2006,29:128-130.

12 Cai XH,Luo XD,Zhou J,*et al*. A new pregnane from *Munronia delavayi* Franch (Meliaceae). *J Integr Plant Biol*,2006,9:1126-1128.

13 Li XC(李杏翠),Wang HQ(王洪庆),Liu C(刘超),*et al*. Chemical constituents of *Acacia catechu*. *Chin J Chin Mat Med*(中国中药杂志),2010,35:1425-1427.

14 Yu DQ(俞德泉). Analytical Chemistry Handbook(分析化学手册). Beijing: Chemical Industrial Pubishing House, 2002. 902.

15 Zhou YJ(周应军),Xu SX(徐绥绪),Sun QS(孙启时),*et al*. A study on the chemical constituents of *Quercus engleriana* Seem. *J Shenyang Pharm Univ*(沈阳药科大学学报),2000,17:263-266.

16 Tong XG(仝晓刚),Wang Y(王燕),Lv Q(吕青),*et al*. Chemical components of flavonoids from the gum of *Cerasus conradin*. *Guihaia*(广西植物),2010,30:568-570.

17 Garcia J,Massoma T,Morin C,*et al*. 4′-*O*-methylgallocatechin from *Panda oleosa*. *Phytochemistry*,1993,32:1626-1628.

18 Sakushima A,Nishibe S. Taxifolin 3-arabinoside from *Trachelospermum jasminoides* var. *Pubescens*. *Phytochemistry*,1988,27:948-950.

19 Kiehlmann E,Li EPM. Isomerization of dihydroquercetin. *J Nat Prod*,1995,58:450-455.

20 Fossen T,Pedersen AT,Andersen M. Flavonoids from red onion (*Allium cepa*). *Phytochemistry*,1998,47:281-285.

21 Wang Y(王莹),Gao XL(高晓黎). Studies on isoflavones constituents of pregnancy estrogens. *J Xinjiang Med Univ*(新疆医科大学学报),2008,31:403-404.

22 Yu DQ(俞德泉). Analytical Chemistry Handbook(分析化学手册). Beijing: Chemical Industrial Pubishing House, 2002. 839.

23 Li S(李帅),Kuang HX(匡海学),Okada Y(冈田嘉仁),*et al*. Chemical constituents of *Bidens bipinnata*(Ⅱ). *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药),2004,36:972-975.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net