

西南远志中一个新的三萜皂苷

耿圆圆¹, 黄艳杰¹, 王军民¹, 周俊², 华燕^{1*}¹西南林业大学, 昆明 650224; ²中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650201

摘要: 从西南远志根中分离得到 3 个齐墩果酸型皂苷类化合物, 根据理化性质和波谱数据鉴定其结构分别为 3-*O*- β -D-葡萄糖基 presenegenin 28-*O*- α -L-阿拉伯糖基-(1 \rightarrow 3)- β -D-木糖基-(1 \rightarrow 4)-[β -D-芹糖基-(1 \rightarrow 3)]- α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)-[β -D-葡萄糖基-(1 \rightarrow 3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-3", 4", 5"-三甲氧基肉桂酰基]- β -D-岩藻糖基酯(1)、3-*O*- β -D-葡萄糖基 presenegenin 28-*O*- β -D-木糖基-(1 \rightarrow 4)- α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)-[α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-对甲氧基肉桂酰基]- β -D-岩藻糖基酯(2) 和 3-*O*- β -D-葡萄糖基 presenegenin 28-*O*- α -L-阿拉伯糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-木糖基-(1 \rightarrow 4)-[β -D-芹糖基-(1 \rightarrow 3)]- α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)-[4-*O*-(*E/Z*)-对甲氧基肉桂酰基]-[α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 3)]- β -D-岩藻糖基酯(3), 其中化合物 1 为新化合物, 化合物 2 和 3 首次从该植物中分离得到。

关键词: 西南远志; 提取分离; 化学成分; 齐墩果酸型皂苷

中图分类号: R284.1; Q946-33

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2015.07.002

One New Triterpenoid Saponin from *Polygala crotalarioides*GENG Yuan-yuan¹, HUANG Yan-jie¹, WANG Jun-min¹, ZHOU Jun², HUA Yan^{1*}¹Southwest Forestry University, Kunming 650224, China;²Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

Abstract: Three oleanane-type saponins were isolated from the roots of *Polygala crotalarioides*. Their structures were elucidated as 3-*O*- β -D-glucopyranosyl presenegenin 28-*O*- α -L-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-[β -D-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 3)]- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-[β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-3", 4", 5"-trimethoxycinnamoyl]- β -D-fucopyranoside (1), 3-*O*- β -D-glucopyranosyl presenegenin 28-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-*p*-methoxycinnamoyl]- β -D-fucopyranoside (2) and 3-*O*- β -D-glucopyranosyl presenegenin 28-*O*- α -L-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-[β -D-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 3)]- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-[4-*O*-(*E/Z*)-*p*-methoxycinnamoyl]-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]- β -D-fucopyranoside (3), respectively on the basis of spectroscopic and chemical evidence. Among them, compound 1 was a new compound, compounds 2 and 3 were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Polygala crotalarioides*; extraction and isolation; chemical constituents; oleanane-type saponins

西南远志 (*Polygala crotalarioides* Buch. Ham.) 为远志科远志属植物, 别名地花生、翻转红、猪大肠 (四川), 娘母良 (云南佤族语) [1]。该植物是云南佤族民间流传的一种珍奇中药, 长期服用能使眉须秀长, 有面容光泽和痣斑消退等功效 [2]。作为一种民间中药, 西南远志主要用于活血止痛、安神补心、顺气化痰 [3-5]; 此外, 药理学实验表明, 西南远志还具有抗缺氧、抗疲劳、抗低温、提高机体对不良环境的适应能力等功效 [6]。在前期工作中已报道了 6 个新的

口山酮 [7-9] 和两个新的三萜皂苷类化合物 [10] 的分离和结构鉴定, 为从该植物中寻找更多的活性单体成分, 本实验对采自云南云县的西南远志进行了进一步的化学成分研究, 分离得到 3 个齐墩果酸型皂苷类化合物, 分别为 3-*O*- β -D-葡萄糖基 presenegenin 28-*O*- α -L-阿拉伯糖基-(1 \rightarrow 3)- β -D-木糖基-(1 \rightarrow 4)-[β -D-芹糖基-(1 \rightarrow 3)]- α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)-[β -D-葡萄糖基-(1 \rightarrow 3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-3", 4", 5"-三甲氧基肉桂酰基]- β -D-岩藻糖基酯(1)、3-*O*- β -D-葡萄糖基 presenegenin 28-*O*- β -D-木糖基-(1 \rightarrow 4)- α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)-[α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-对甲氧基肉桂酰基]- β -D-岩藻糖基酯(2) 和 3-*O*- β -D-葡萄糖基 presenegenin 28-*O*- α -L-阿拉伯糖基-(1

收稿日期: 2015-01-26 接受日期: 2015-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(31260083)

* 通讯作者 Tel: 86-438-88668877; E-mail: huayan1216@163.com

→4)-β-D-木糖基-(1→4)-[β-D-芹糖基-(1→3)]-α-L-鼠李糖基-(1→2)-[4-O-(*E/Z*)-对甲氧基肉桂酰基]-[α-L-鼠李糖基-(1→3)]-β-D-岩藻糖基酯(3),

命名为(*E/Z*)-crotalarioside G(1), (*E/Z*)-Onjisaponin Y(2)和(*E/Z*)-polygalasaponin XXXII(3)。化合物结构式见图1。

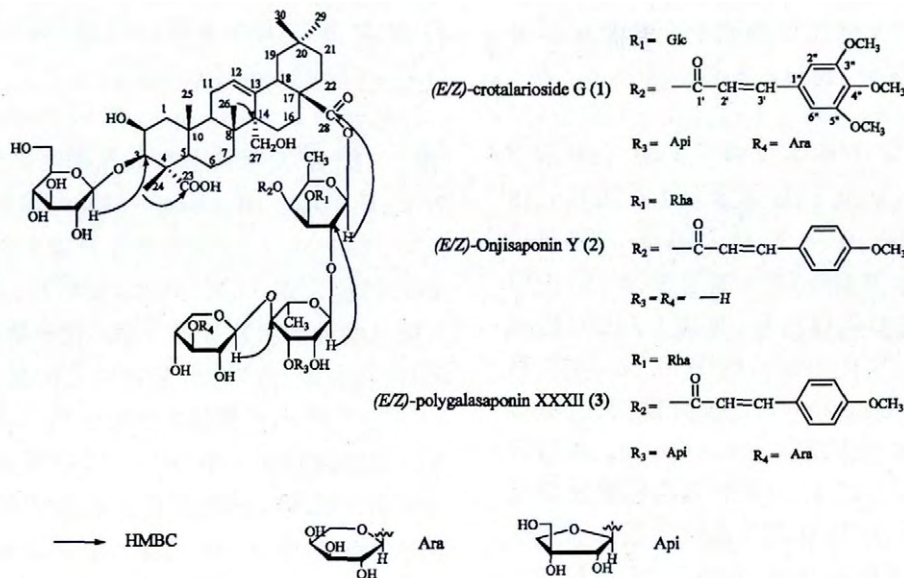


图1 化合物1~3的化学结构及主要HMBC相关

Fig. 1 Chemical structures and key HMBC correlations of compounds 1-3

1 仪器与材料

HPD100 大孔树脂; 薄层层析硅胶; 柱层析硅胶(80~100目、200~300目和300~400目); Sephadex LH-20; 反相填充材料 Rp-18(40~60 μm); HPLC 分析柱(Agilent, ZORBAX SB-C₁₈, 4.6 × 150 mm, 5 μm); HPLC 半制备柱(Agilent, ZORBAX SB-C₁₈, 9.4 × 250 mm, 5 μm); Bruker DRX-500 核磁共振仪, TMS 作内标, 化学位移 δ 用 ppm 表示, 偶合常数 *J* 用 Hz 表示; Bio-Rad FTS-135 型红外光谱测定仪(KBr 压片); UV2401 PC 紫外可见分光光度计; Finnigan MAT90 质谱仪; Bruker HTC/Esquire 液相-离子阱色质谱质联用仪; Waters AutoSpec Premier P776 质谱仪; 显色剂: 5% H₂SO₄ 乙醇溶液。

西南远志 1 kg, 采自云南省云县, 由昆明植物所陈书坤研究员鉴定, 标本现保存在昆明植物所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

西南远志根 1 kg, 粉碎后用 75% 乙醇提取 4 次, 第一次 4 h, 之后三次各 2 h, 合并提取液, 减压浓缩回收乙醇。水溶液通过 HPD100 树脂, 用水、75% 乙醇、95% 乙醇依次洗脱。75% 洗脱部分减压浓缩

得浸膏 96 g, 以 200 g 硅胶(80~100目)拌样, 1.5 kg 硅胶(200~300目)干柱柱层析, 用氯仿-甲醇-水(7:4:1)洗脱, 得到 10 个组分(1~10)。

组分 1~4(75.8 g), 经硅胶(氯仿-甲醇-水 7:3:0.5 和 7:5:1)和 Sephadex LH-20(甲醇)柱层析, 得到总皂苷(15 g)。经 RP-18 反相柱(甲醇-水 5:5→7:3)柱层析, 把总皂苷分为 4 个组分(A~D)。每个组分所含皂苷结构类似, 结合的糖基又较多, 常规反相柱分离难度很大, 故采用制备、半制备 HPLC 分离。

组分 B 用 HPLC 半制备, 乙腈-0.1% 醋酸水溶液(39:61)为流动相, 得到化合物 2(36 mg)和 3(35 mg)。组分 C 用 HPLC 半制备, 乙腈-0.1% 醋酸水溶液(34:66)为流动相, 得到化合物 1(61 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末; 高分辨质谱 HR-TOF-MS 给出分子离子峰 1749.7378 [M-H]⁻(计算值 1749.7383), 分子式 C₈₁H₁₂₂O₄₁, 质谱 ESI-MS *m/z*: 1749.2 [M-H]⁻。IR (KBr): 3430, 2931, 1721, 1635, 1260, 1076 cm⁻¹, 表明有羟基、羰基和烯基官能团。在 ¹³C NMR 谱上可看到苷元部分有 30 个碳信号, 其中有二个羰基碳信号[δ_C181.4 (s), 176.8 (s)], 二个双

键碳信号 [δ_c 139.3 (s), 127.9 (d)], 五个甲基信号 [δ_c 33.1 (s), 24.1 (s), 18.8 (s), 17.5 (s), 14.3 (s)], 一个氧亚甲基信号 [δ_c 64.5 (t)]。另外, 在 ^1H 和 ^{13}C NMR谱上还可观察到七个糖基端基碳及相应氢质子的信号 [δ_c 111.3 (d), 105.6 (d), 105.2 (d), 105.2 (d), 104.6 (d), 101.8 (d), 94.9 (d)]; δ_{H} 6.01 (1H, d , $J = 4.0$ Hz), 5.01 (1H, d , $J = 7.5$ Hz), 5.02* (1H, d , $J = 7.8$ Hz), 5.15 (1H, d , $J = 6.5$ Hz), 6.30/6.41 (1H, br , s), 6.14/6.16 (1H, d , $J = 8.0$ Hz)]和一对对 $3''$ - $4''$ - $5''$ -三甲氧基肉桂酰基顺反异构体信号(见表1和2), 提示可能为三萜皂苷。其苷元部分的 ^1H 和 ^{13}C NMR数据与已知苷元 presenegenin^[11]比较发现, 两者基本相同, 说明化合物1的苷元为 presenegenin。继续分析发现, 由于这对 $3''$ - $4''$ - $5''$ -三甲氧基肉桂酰基顺反异构取代基的存在, 使糖基部分出双峰或细微裂分现象, 苷元部分由于距离较远, 影响不大, 但也有些氢谱信号出现裂分。

糖基部分的化学位移由HMQC、HMBC、HMQC-TOCSY谱得到归属。其碳、氢信号及端基氢的偶合常数与所报道文献^[11]中化合物 polygalasaponin XXXI糖基部分几乎一致, 故推断化合物1的糖基种类及构型与 polygalasaponin XXXI中的相同, 为 β -D-葡萄糖, β -D-木糖, α -L-鼠李糖, β -D-岩藻糖, β -D-芹糖和 α -L-阿拉伯糖。不同的是岩藻糖基3位上增加了一个葡萄糖基, 可由岩藻糖基3位的碳化学位移向低场移至 δ_c 82.5/82.7, 且增加的葡萄糖基的 $\text{H-1}''''$ 与其HMBC相关所证实。其它糖基连接次序与 polygalasaponin XXXI中的相同, 可通过HMBC谱来进一步确定。在HMBC谱上可看出以下远程相关: 葡萄糖基的 $\text{H-1}'$ 与苷元C-3相关, 岩藻糖基的 $\text{H-1}''$ 与苷元C-28相关, 鼠李糖基的 $\text{H-1}'''$ 与岩藻糖基的C-2''相关, 木糖基的 $\text{H-1}''''$ 与鼠李糖基的C-4'''相关, 另外一个葡萄糖基的 $\text{H-1}'''''$ 与岩藻糖基的C-3''''相关, 芹糖基的 $\text{H-1}''''''$ 与鼠李糖基的C-3''''相关, 阿拉伯糖基的 $\text{H-1}'''''''$ 与木糖基的C-3''''', 并且岩藻糖基 $\text{H-4}''$ 与(E/Z)- $3''$ - $4''$ - $5''$ -三甲氧基肉桂酰基羰基碳相关。在HPLC上分析时, 化合物1表现为两个峰, 以乙腈-0.1%醋酸水溶液(34:66)为流动相, 用RP-18柱HPLC制备分离, 结果发现两个化合物之间互变, 无法使其分离, 最后只能以立体异构混合物形式得到。综上所述, 其结构可鉴定为3-O- β -D-葡萄糖基

presenegenin 28-O- α -L-阿拉伯糖基-(1 \rightarrow 3)- β -D-木糖基-(1 \rightarrow 4)-[β -D-芹糖基-(1 \rightarrow 3)]- α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)-[β -D-葡萄糖基-(1 \rightarrow 3)]-[4-O-(E/Z)- $3''$ - $4''$ - $5''$ -三甲氧基肉桂酰基]- β -D-岩藻糖基酯, 命名为(E/Z)-crotalarioside G。

化合物2 白色粉末, 质谱 FAB-MS m/z : 1410 [M]⁻。结合 ^{13}C 核磁共振数据确定该化合物分子式为 $\text{C}_{69}\text{H}_{102}\text{O}_{30}$ 。IR (KBr): 3455、2931、1719、1615、1258、1069 cm^{-1} 。仔细比较化合物2和1的 ^1H 和 ^{13}C NMR数据发现, 两者结构非常相似, 只是苷元C-28上糖基的种类和数量不一样。化合物2中无芹糖和阿拉伯糖, 原连接在岩藻糖基上的葡萄糖基和(E/Z)- $3''$ - $4''$ - $5''$ -三甲氧基肉桂酰基消失, 取而代之的是另一鼠李糖基和一个(E/Z)-对甲氧基肉桂酰基, 由于对甲氧基肉桂酰基顺反异构体的存在, 与化合物1情况相同, 用RP-18柱HPLC制备分离, 发现两个化合物之间也存在互变, 无法使其分离。所以, 化合物2最终也只能以立体异构混合物形式得到, 结构鉴定为3-O- β -D-葡萄糖基 presenegenin 28-O- β -D-木糖基-(1 \rightarrow 4)- α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)-[α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 3)]-[4-O-(E/Z)-对甲氧基肉桂酰基]- β -D-岩藻糖基酯。通过与文献^[12]比较, 发现化合物2与 Onjisaponin Y的结构相同, 但文献没有对该化合物的立体构型进行阐述。最终命名为(E/Z)-Onjisaponin Y。

化合物3 白色粉末, 质谱 FAB-MS m/z : 1674 [M]⁻。结合 ^{13}C 核磁共振数据确定该化合物分子式为 $\text{C}_{79}\text{H}_{118}\text{O}_{38}$ 。通过与文献^[11]比较, 发现化合物3与 polygalasaponin XXXII的 ^{13}C 和 ^1H NMR数据基本一致, 但文献没有对该化合物的立体构型进行阐述。与化合物1和2情况相同, 化合物3出现图谱双峰或细微裂分现象, 归结其原因是由于(E/Z)-对甲氧基肉桂酰基的存在。用RP-18柱HPLC制备分离, 发现两个化合物之间也存在互变, 无法使其分离。所以, 化合物3最终也是以立体异构混合物形式得到, 结构鉴定为3-O- β -D-葡萄糖基 presenegenin 28-O- α -L-阿拉伯糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-木糖基-(1 \rightarrow 4)-[β -D-芹糖基-(1 \rightarrow 3)]- α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)-[4-O-(E/Z)-对甲氧基肉桂酰基]-[α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 3)]- β -D-岩藻糖基酯, 命名为(E/Z)-polygalasaponin XXXII。

表1 化合物1~3的碳谱数据(125 MHz, C_5D_5N δ)
Table 1 ^{13}C NMR spectral data of 1-3 (125 MHz, C_5D_5N δ)

Position	1	2	3	Position	1	2	3
1	44.4 t	44.3 t	44.3 t	3''''	82.4 d	72.6/72.7 d	82.6 d
2	70.4 d	70.4 d	70.4 d	4''''	78.6 d	84.4 d	78.2 d
3	86.2 d	86.1 d	86.2 d	5''''	68.8 d	68.8 d	68.8 d
4	53.2 s	52.9 s	53.1 s	6''''	18.8 q	19.0/19.1 q	18.7 q
5	52.8 d	52.5 d	52.6 d	Xyl-1''''	104.6 d	107.2 d	104.5 d
6	21.5 t	21.4 t	21.4 t	2''''	74.8 d	76.1 d	74.6 d
7	34.2 t	33.7 t	33.8 t	3''''	86.2 d	78.7 d	86.0 d
8	41.4 s	41.2 s	41.3 s	4''''	69.4 d	71.0 d	69.3 d
9	49.5 d	49.4 d	49.4 d	5''''	66.6 t	67.5 t	66.5 t
10	37.2 s	37.1 s	37.1 s	Glc-1''''	105.6 d		
11	23.8 t	24.0 t	23.8 t	2''''	75.8 d		
12	127.9 d	127.9 d	127.9 d	3''''	77.8 d		
13	139.3 s	139.0 s	139.1 s	4''''	71.7 d		
14	47.2 s	47.1 s	47.2 s	5''''	78.1 d		
15	24.7 t	24.6 t	24.7 t	6''''	62.8 t		
16	24.3 t	24.0 t	24.2 t	Api-1''''	111.3 d		111.7 d
17	48.2 s	48.1 s	48.0 s	2''''	78.1 d		77.9 d
18	42.3 d	42.1 d	42.2 d	3''''	80.1 s		80.0 s
19	45.7 t	45.5 t	45.7 t	4''''	75.0 t		74.4 t
20	30.9 s	30.8 s	30.9 s	5''''	64.8 t		64.5 t
21	34.2 t	33.9 t	34.1 t	Ara-1''''	105.2 d		105.6 d
22	32.5 t	32.4 t	32.4 t	2''''	72.7 d		72.5 d
23	181.4 s	180.8 s	181.6 s	3''''	74.3 d		74.3 d
24	14.4 s	14.2 s	14.4 s	4''''	69.4 d		69.3 d
25	17.7 s	17.6 s	17.6 s	5''''	67.3 t		67.2 t
26	19.1 s	18.7 s	18.9 s	Rha-1''''		104.9 d	104.9 d
27	64.5 t	64.5 t	64.5 t	2''''		72.3 d	72.2 d
28	176.8 s	176.7 s	176.7 s	3''''		72.5 d	72.7 d
29	33.3 s	33.1 s	33.1 s	4''''		73.7 d	73.7 d
30	24.2 s	24.1 s	24.0 s	5''''		71.0 d	70.9 d
Glc-1'	105.2 d	105.3 d	105.4 d	6''''		18.7 q	18.7 q
2'	75.4 d	75.3 d	75.3 d	Cinnamonyl-1'	166.4/167.8 s	166.3/167.2 s	166.3/167.2 s
3'	78.1 d	78.3 d	78.3 d	2'	118.6/117.8 d	116.5/115.8 d	116.6/115.8 d
4'	71.7 d	71.8 d	71.6 d	3'	145.3/146.4 d	144.8/145.7 d	144.8/145.6 d
5'	78.3 d	78.3 d	78.3 d	1''	130.7/130.5 s	127.9/127.5 s	127.9/127.5 s
6'	62.4 t	62.8 t	62.8 t	2''	109.7/106.8 d	133.3/130.5 d	133.4/130.6 d
Fuc-1''	94.9 d	94.9 d	95.0 d	3''	153.6/154.3 s	114.2/114.8 d	114.3/114.9 d
2''	73.9/73.7 d	75.1/75.0 d	76.5/76.7 d	4''	140.6/141.5 s	161.2/162.1 s	161.3/162.2 s
3''	82.5/82.7 d	80.7/80.9 d	79.7/79.9 d	5''	153.6/154.3 s	114.2/114.8 d	114.3/114.9 d

4''	74.5/74.3 d	73.5/73.5 d	73.4/73.5 d	6''	109.7/106.8 d	133.3/130.5 d	133.4/130.6 d
5''	71.1 d	70.9/71.0 d	70.8/70.9 d	3''-OCH ₃	56.4/56.7 q		
6''	17.2 q	16.9/17.0 q	16.9 q	4''-OCH ₃	60.9/61.0 q	55.3/55.5 q	55.4/55.6 q
Rha-1'''	101.8 d	102.0 d	102.2 d	5''-OCH ₃	56.4/56.7 q		
2'''	72.0 d	71.7 d	71.7 d				

表2 化合物1~3的氢谱数据(500 MHz, C₅D₅N δ)
Table 2 ¹H NMR spectral data of **1-3** (500 MHz, C₅D₅N δ)

Position	1	2	3
2	4.71 (1H m)	4.71 (1H m)	4.70 (1H m)
3	4.58 (1H d 3.0)	4.62 (1H d 3.0)	4.59 (1H br s)
5	2.13*	2.10*	2.08*
12	5.79/5.82 (1H br s)	5.79/5.82 (1H br s)	5.79/5.85 (1H br s)
18	3.19/3.22 (1H dd 14.0 4.0)	3.18/3.22 (1H dd 14.0 4.0)	3.19/3.25 (1H dd 14.0 4.0)
24	1.95 (3H s)	1.96/1.94 (3H s)	1.94 (3H s)
25	1.55 (3H s)	1.57/1.55 (3H s)	1.57 (3H s)
26	1.10 (3H s)	1.12/1.11 (3H s)	1.13 (3H s)
27	3.81 (1H d 12.0) 4.05*	3.78 (1H d 11.0) 4.05*	3.83 (1H br d 12.0) 4.06*
29	0.76 (3H s)	0.77/0.75 (3H s)	0.78 (3H s)
30	0.90 (3H s)	0.89/0.85 (3H s)	0.94/0.90 (3H s)
Glc-1'	5.04 (1H d 7.8)	5.04 (1H d 7.8)	5.04 (1H d 8.0)
6'	4.29 (1H dd 12.0 5.0) 4.45* 4.30 (1H dd 12.0 5.0) 4.47 (1H dd 12.0 2.0)		4.28* 4.45*
Fuc-1''	6.14/6.16 (1H d 8.0)	6.08/6.14 (1H d 7.6)	6.08/6.12 (1H d 7.8)
6''	1.28/1.33 (3H d 6.2)	1.27/1.33 (3H d 6.3)	1.28/1.33 (3H d 6.1)
Rha-1'''	6.30/6.41 (1H br s)	6.48/6.52 (1H br s)	5.82/5.91 (1H br s)
6'''	1.72/1.76 (3H d 6.0)	1.75/1.78 (3H d 6.0)	1.68/1.70 (3H d 6.0)
Xyl-1''''	5.28 (1H d 7.0)	5.02 (1H d 6.8)	5.26 (1H d 7.3)
Glc-1'''''	5.01 (1H d 7.5) /5.02*		
6'''''	4.27* 4.44*		
Api-1''''''	6.01 (1H d 4.0)		6.07 (1H d 4.0)
Ara-1'''''''	5.15 (1H d 6.5)		5.16 (1H d 6.8)
Rha-1''''''''		6.84/6.86 (1H br s)	6.40/6.42 (1H br s)
6''''''''		1.71/1.75 (3H d 6.0)	1.72/1.75 (3H d 6.0)
Cinnamonyl-2'	5.98 (1H d 13.0) /6.59 (1H d 15.9)	5.88 (1H d 12.8) /6.50 (1H d 15.6)	5.88 (1H d 13.0) /6.53 (1H d 16.0)
3'	6.87 (1H d 13.0) /7.95 (1H d 15.9)	6.85 (1H d 12.8) /7.92 (1H d 15.8)	6.86 (1H d 13.0) /7.94 (1H d 16.0)
2''	6.75/6.82 (1H s)	7.99 (1H d 8.6) /7.35 (1H d 8.4)	7.99 (1H d 8.6) /7.38 (1H d 8.5)
3''		6.96/7.03 (1H d 8.5)	
5''		6.96/7.03 (1H d 8.5)	6.95/6.98 (1H d 8.5)
6''	6.75/6.28 (1H s)	7.99 (1H d 8.6) /7.35 (1H d 8.4)	7.99 (1H d 8.6) /7.38 (1H d 8.5)
3''-OCH ₃	3.85/3.82 (3H s)		
4''-OCH ₃	3.87/3.90 (3H s)	3.62/3.67 (3H s)	3.61/3.65 (3H s)
5''-OCH ₃	3.85/3.82 (3H s)		

* Overlapped with other signals.

参考文献

- 1 Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edita (中国植物志编委会). Flora Reipublicae Popularis Sinicae (中国植物志). Beijing: Science Press, 1997. 182-183.
- 2 Xiang BX (向碧霞), Zhang PF (张平夫), Xiang YH (向应海). The investigation of Wa herbs "Ya mo niang" and their resouses. *Guizhou Sci* (贵州科学), 1995, 13: 24-28.
- 3 Wu ZY (吴征镒). Xinhua Outline of Materia Medica, 1st Ed (新华本草纲要, 第1版). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985. 283-284.
- 4 Sichuan Institute of Chinese Medicine (四川省中药研究所). Sichuan Chinese Herbal Medicine (四川常用中草药). Chengdu: Sichuan People's Publishing House, 1971. 511-512.
- 5 Jiangsu New Medical College (江苏新医学院). Dictionary of Chinese Medicine, Vol. 1 (中药大辞典, 上册). Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977. 815.
- 6 Zhang PF (张平夫), Li MJ (李明炬), Sun XH (孙学惠). Pharmacological studies on the strong effects of "Ya mo niang". *Guizhou Sci* (贵州科学), 1995, 13: 35-38.
- 7 Hua Y, Chen CX, Liu YQ, et al. Three new xanthones from *Polygala crotalarioides*. *Chin Chem Lett* 2006, 17: 773-775.
- 8 Hua Y, Chen CX, Liu YQ, et al. Two new xanthones from *Polygala crotalarioides*. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9: 273-275.
- 9 Zhou LY (周凌云), Zhou FR (周凡蕊), Hua Y (华燕). One new xanthone from *Polygala crotalarioides*. *China Tradit Herb Drugs* (中草药) 2011, 42: 1261-1263.
- 10 Hua Y, Chen CX, Zhou J. Two new triterpenoid saponins from *Polygala crotalarioides*. *Chin Chem Lett*, 2010, 21: 1107-1110.
- 11 Zhang DM, Miyase T, Kuroyanagi M, et al. Five new triterpene saponins, polygalasaponins XXVIII-XXXII from the root of *Polygala japonica* Houtt. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44: 810-815.
- 12 Li CJ, Yang JZ, Yu SS, et al. Triterpenoid saponins with neuroprotective effects from the roots of *Polygala tenuifolia*. *Planta Med*, 2008, 74: 133-141.
- 11 Wungsintaweekul B, Umehara K, Miyase T, et al. Estrogenic and anti-estrogenic compounds from the Thai medicinal plant, *Smilax corbularia* (Smilacaceae). *Phytochemistry*, 2011, 72: 495-502.
- 12 Xie C, Veitch NC, Houghton PJ, et al. Flavone C-glycosides from *Viola yedoensis* MAKINO. *Chem Pharm Bull* 2003, 51: 1204-1207.
- 13 Rayyan S, Fossen T, Andersen M. Flavone C-glycosides from seeds of fenugreek, *Trigonella foenum-graecum* L. *J Agric Food Chem* 2010, 58: 7211-7217.
- 14 Shie JJ, Chen CA, Lin CC, et al. Regioselective synthesis of di-C-glycosyl flavones possessing anti-inflammation activities. *Org Biomol Chem* 2010, 8: 4451-4462.
- 15 Du QZ (杜琪珍), Zhao YC (赵永春), Li B (李博). Structural identification and antioxidant activity of flavonoids from flowers of *Mucuna sempervirens*. *Food Sci* (食品科学), 2011, 32: 111-115.
- 16 Dou H, Zhou Y, Chen CX, et al. Chemical constituents of the aerial parts of *Schnabelia tetradonta*. *J Nat Prod* 2002, 65: 1777-1781.
- 17 Gonzalez AG, Guillermo JA, Ravelo AG, et al. 4, 5-Dihydroblumenol A, a new nor-isopenoid from *Perrottetia multiflora*. *J Nat Prod*, 1994, 57: 400-402.
- 18 Cai XY (柴兴云), Bai CC (白长财), Song YL (宋月林), et al. Chemical constituents from the leaves of *Itoa orientalis*. *Chin J Nat Med* (中国天然药物) 2008, 6: 179-182.
- 19 Otsuka H, Hirata E, Shinzato T, et al. Stereochemistry of megastigmane glucosides from *Glochidion zeylanicum* and *Alangium premnifolium*. *Phytochemistry* 2003, 62: 763-768.

(上接第 1175 页)