

## 金缕半枫荷甲醇部位化学成分研究

卢海啸<sup>1,2</sup>, 吕思颖<sup>1</sup>, 姚水莲<sup>1</sup>, 李彦媚<sup>1</sup>, 罗春羽<sup>1</sup>

(1. 玉林师范学院, 广西 玉林 537000; 2. 广西农产资源化学与生物技术重点实验室, 广西 玉林 537000)

**摘要** 目的:对金缕半枫荷根甲醇部位的化学成分进行研究。方法:金缕半枫荷根用65%乙醇回流提取,提取液减压浓缩,经D101大孔吸附树脂富集,甲醇洗脱,得到浸膏。浸膏应用硅胶、Sephadex LH-20柱色谱分离得到16个化合物,并根据其理化性质和波谱分析来解析这些化合物的结构。结果:从金缕半枫荷根甲醇洗脱部位中分离得到16个化合物,分别鉴定为:白桦酸(1)、moronic aldehyde(2)、2,6-二甲氧基-1,4-苯醌(3)、(-)-3,5-二甲氧基-4-羟基-苯基- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(4)、常春藤皂苷元-28-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯(5)、丁香酸- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯(6)、橙皮苷(7)、羟异梔子苷(8)、(+)-lyoniresinol-3 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-glucopyranoside(9)、lyoniside(10)、鞣花酸-3,3'-二甲醚-4-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(11)、鞣花酸-3,3'-二甲醚-4-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(12)、3,4,5-三甲醚-苯基-1-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(13)、反式白藜芦醇-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(14)、3,4,5-trimethoxyphenyl-6-O-syringoyl- $\beta$ -D-glucopyranoside(15)、3,4,5-trimethoxyphenyl-(6'-O-galloyl)-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(16)。结论:化合物1~16均为首次从该属植物中分离得到。

**关键词** 金缕半枫荷; 甲醇部位; 化学成分; 苷类

中图分类号:R284.1/R284.2 文献标识码:A 文章编号:1001-4454(2022)03-0606-05

DOI:10.13863/j.issn1001-4454.2022.03.016

### Chemical Constituents of Methanol Extracts from Roots of *Semiliquidambar cathayensis*

LU Hai-xiao<sup>1,2</sup>, LYU Si-ying<sup>1</sup>, YAO Shui-lian<sup>1</sup>, LI Yan-mei<sup>1</sup>, LUO Chun-yu<sup>1</sup>

(1. Yulin Normal University, Yulin 537000, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Agricultural Resources Chemistry and Biotechnology, Yulin 537000, China)

**Abstract** Objective: To study the chemical constituents from methanol extracts of the roots of *Semiliquidambar cathayensis*. Methods: The roots of *Semiliquidambar cathayensis* were extracted with 65% ethanol for reflux and the extracts were evaporated. Then the extracts were enrichment with methanol by D101 macroporous resin column chromatography. The extract was isolated by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography to obtain 16 compounds. Their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectral analysis. Results: Sixteen compounds were isolated from the methanol extracts of the roots of *Semiliquidambar cathayensis* and identified as betulinic acid(1), moronic aldehyde(2), 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone(3), (-)-3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl- $\beta$ -D-glucopyranoside(4), hederagenin-28-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl ester(5), syringic acid- $\beta$ -D-glucopyranoid ester(6), auran-tiamarin(7), gardenoside(8), (+)-lyoniresinol-3 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-glucopyranoside(9), lyoniside(10), 3,3'-dimethyl ellagic acid-4-O- $\alpha$ -L-rhamnoside(11), 3,3'-O-dimethyl ellagic acid-4-O- $\beta$ -D-glucoside(12), 3,4,5-trimethoxy-phenyl-1-O- $\beta$ -D-glucoside(13), trans-resveratrol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(14), 3,4,5-trimethoxyphenyl-6-O-syringoyl- $\beta$ -D-glucopyranoside(15), 3,4,5-trimethoxyphenyl-(6'-O-galloyl)-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(16), respectively. Conclusion: Compounds 1 to 16 are isolated from *Semiliquidambar* genus for the first time.

**Key words** *Semiliquidambar cathayensis* Chang; Methanol extracts; Chemical constituents; Glycoside

金缕半枫荷系金缕梅科植物半枫荷 *Semiliquidambar cathayensis* Chang 的干燥根,主要用于治疗风湿性关节炎、偏瘫等<sup>[1,2]</sup>。研究表明,金缕半枫荷醇提取物具有镇痛、抗炎、抗氧化、活血化瘀的作用<sup>[3-5]</sup>,其化学成分主要为三萜类化合物和鞣花酸衍生物<sup>[6-9]</sup>。本实验在前期研究的基础上,对金缕半枫荷甲醇部位的化学成分进行了研究,从中分离得到了16个化合物,分别鉴别为:白桦酸(1)、moronic aldehyde(2)、2,6-二甲氧基-1,4-苯醌(3)、(-)-3,5-二甲氧基-4-羟基-苯基- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(4)、常春藤皂苷元-28-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯(5)、丁香酸- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯(6)、橙皮苷(7)、羟异梔子苷(8)、(+)-lyoniresinol-3 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-glucopyranoside(9)、lyoniside(10)、鞣花酸-3,3'-二甲醚-4-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(11)、鞣花酸-3,3'-二甲醚-4-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(12)、3,4,5-三甲醚-苯基-1-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(13)、反式白藜芦醇-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(14)、3,4,5-trimethoxyphenyl-6-O-syringoyl- $\beta$ -D-glucopyranoside(15)、3,4,5-trimethoxyphenyl-(6'-O-galloyl)-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(16)。

基- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(4)、常春藤皂苷元-28-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯(5)、丁香酸- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯(6)、橙皮苷(7)、羟异梔子苷(8)、(+)-lyoniresinol-3 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-glucopyranoside(9)、lyoniside(10)、鞣花酸-3,3'-二甲醚-4-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(11)、鞣花酸-3,3'-二甲醚-4-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(12)、3,4,5-三甲醚-苯基-1-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(13)、反式白藜芦醇-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(14)、3,4,5-trimethoxyphenyl-6-O-syringoyl- $\beta$ -D-glucopyranoside(15)、3,4,5-trimethoxyphenyl-(6'-O-galloyl)-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(16)。

收稿日期:2021-06-20

基金项目:广西自然科学基金面上项目(2018GXNSFAA294009);广西壮族自治区教育厅广西高校优秀老师出国留学深造项目

作者简介:卢海啸(1974-),男,教授,博士,研究方向:天然活性物质研究;E-mail:luhaixiao76@163.com。

loyl)-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (16)。化合物 1~16 为首次从该属植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

核磁共振谱由广州分析测试中心代测;GF<sub>254</sub> 薄层析硅胶(青岛海洋化工厂);柱色谱用硅胶(200~300 目,青岛海洋化工厂);Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(瑞典 Pharmacia biotech 公司);乙醇(工业级,广西);其他试剂均为分析纯(成都科龙化工有限公司)。

实验用金缕半枫荷采于广西桂林市三江乡。经广西植物研究所刘演研究员鉴定为金缕梅科半枫荷属植物半枫荷 *Semiliquidambar cathayensis* Chang 的干燥根。标本(标本号:201810003)存于玉林师范学院岭南中草药质量控制中心。

### 2 提取与分离

取金缕半枫荷粗粉 5 kg,采用热回流法(65%乙醇)提取 3 次,每次 3 h,滤液过滤、浓缩,经 D101 大孔吸附树脂层析富集,甲醇洗脱部分得浸膏 600 g。

取甲醇洗脱部分浸膏 500 g,经硅胶柱色谱分离(二氯甲烷-甲醇梯度洗脱),经 TLC 薄层硅胶板分析,合并相同部分,得到 14 个部分 Fr. 1~14。Fr. 1(33.8 g)经硅胶柱层析,用三氯甲烷-甲醇进行洗脱,分别得到化合物 1(7.6 mg)、2(10.6 mg)、3(8.4 mg)。Fr. 2(15.7 g)经硅胶柱层析,用乙酸乙酯-甲醇进行梯度洗脱,分别得到化合物 4(8.1 mg)、5(5.1 mg)、6(14.6 mg)、7(23.6 mg)。Fr. 3(6.5 g)经硅胶(300~400 目)柱层析,用三氯甲烷-甲醇进行梯度洗脱,经 Sephadex LH-20 凝柱层析,得到化合物 8(44.4 mg)。Fr. 4(3.8 g)经硅胶(200~300 目)柱层析,用三氯甲烷-甲醇进行梯度洗脱,得到化合物 9(20.1 mg)。Fr. 5(3.8 g)经硅胶柱层析,用三氯甲烷-甲醇进行梯度洗脱,得到化合物 10(10.2 mg)。Fr. 6(3.8 g)经硅胶柱层析,用三氯甲烷-甲醇进行梯度洗脱,得到化合物 15(11.1 mg)。Fr. 8(13.8 g)经硅胶柱层析,用三氯甲烷-甲醇进行梯度洗脱,得到化合物 13(46.6 mg)。Fr. 9(10.5 g)经硅胶柱层析,用三氯甲烷-甲醇进行梯度洗脱,分别得到化合物 11(151.4 mg)、16(6.2 mg)。Fr. 12(15.7 g),经硅胶柱层析,用乙酸乙酯-甲醇进行梯度洗脱,分别得到化合物 12(25.6 mg)、14(18.3 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1:白色粉末。硫酸-乙醇溶液显紫红色;Liebermann-Burchard 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (500

MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 4.68(1H, br s, H-29b), 4.56(1H, br s, H-29a), 3.69(1H, m, H-18), 3.17(1H, br t, *J*=7.7 Hz, H-3), 1.64(3H, s, H-30), 0.93(3H, s, H-23), 0.86(3H, s, H-26), 0.86(3H, s, H-27), 0.76(3H, s, H-24), 0.64(3H, s, H-25); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 38.3(C-1), 27.2(C-2), 76.8(C-3), 38.5(C-4), 54.9(C-5), 18.0(C-6), 33.9(C-7), 40.2(C-8), 49.9(C-9), 36.4(C-10), 20.5(C-11), 25.1(C-12), 37.6(C-13), 42.0(C-14), 30.1(C-15), 31.7(C-16), 55.4(C-17), 48.5(C-18), 48.6(C-19), 150.3(C-20), 29.2(C-21), 36.7(C-22), 28.2(C-23), 15.7(C-24), 15.8(C-25), 15.9(C-26), 14.4(C-27), 177.3(C-28), 109.6(C-29), 19.0(C-30)。以上数据与文献<sup>[10]</sup>报道对照基本一致,故鉴定化合物 1 为白桦酸。

化合物 2:白色粉末。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 9.40(1H, s, H-28), 5.36(1H, t, *J*=3.5 Hz, H-19), 1.14(3H, s, H-23), 1.08(3H, s, H-24), 1.04(6H, s, H-25, 26), 0.91(6H, d, *J*=2.2 Hz, H-29, 30), 0.78(3H, s, H-27); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 39.6(C-1), 36.7(C-2), 218.0(C-3), 46.8(C-4), 55.5(C-5), 21.5(C-6), 34.2(C-7), 40.5(C-8), 47.4(C-9), 39.2(C-10), 23.4(C-11), 26.4(C-12), 41.8(C-13), 45.6(C-14), 27.7(C-15), 30.7(C-16), 49.3(C-17), 143.2(C-18), 123.1(C-19), 33.1(C-20), 33.2(C-21), 26.5(C-22), 25.4(C-23), 22.1(C-24), 19.6(C-25), 17.0(C-26), 15.1(C-27), 207.6(C-28), 32.3(C-29), 26.7(C-30)。以上数据与文献<sup>[11]</sup>报道对照基本一致,故鉴定化合物 2 为 moronic aldehyde。

化合物 3:白色粉末。三氯化铁反应和 Molish 反应呈阳性;Liebermann-Burchard 反应呈阴性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 5.97(2H, s, H-3, 5), 3.75(6H, s, 2, 6-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 176.1(C-1), 157.3(C-2, 6), 107.1(C-3, 5), 187.1(C-4), 56.5(2, 6-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[12]</sup>报道对照相似,故鉴定化合物 3 为 2,6-二甲氧基-1,4-苯醌。

化合物 4:无色针晶。三氯化铁反应和 Molish 反应呈阳性, Liebermann-Burchard 反应呈阴性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.38(2H, s, H-3, 5), 4.99(1H, d, *J*=6.9 Hz, H-1'), 4.10(6H, s, 2, 6-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 130.4(C-1), 95.1(C-2, 6), 148.2(C-3, 5), 150.3(C-4),

101.7 (C-1'), 73.3 (C-2'), 77.2 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.8 (C-5'), 60.9 (C-6'), 55.9 (2, 6-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[13]</sup>报道对照基本一致,故鉴定化合物 4 为(-)-3,5-二甲氧基-4-羟基-苯基-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 5: 白色粉末。Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 5.23 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-1'), 5.15 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-12), 1.09 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.91 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 0.88 (6H, d, *J* = 5.6 Hz, 26, 29-CH<sub>3</sub>), 0.68 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 0.53 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 37.4 (C-1), 27.2 (C-2), 72.4 (C-3), 41.4 (C-4), 47.1 (C-5), 17.4 (C-6), 32.8 (C-7), 39.9 (C-8), 46.8 (C-9), 39.0 (C-10), 22.5 (C-11), 121.6 (C-12), 143.6 (C-13), 42.5 (C-14), 30.3 (C-15), 23.4 (C-16), 46.1 (C-17), 40.7 (C-18), 45.9 (C-19), 31.6 (C-20), 33.2 (C-21), 31.8 (C-22), 63.9 (C-23), 13.7 (C-24), 16.8 (C-25), 16.8 (C-26), 25.6 (C-27), 175.2 (C-28), 32.8 (C-29), 23.1 (C-30), 94.1 (C-1'), 75.5 (C-2'), 76.7 (C-3'), 69.5 (C-4'), 77.7 (C-5'), 60.7 (C-6')。以上数据与文献<sup>[14]</sup>报道对照基本一致,故鉴定化合物 5 为常春藤皂苷元-28-O-β-D-吡喃葡萄糖酯苷。

化合物 6: 白色粉末。三氯化铁反应和 Molish 反应呈阳性; Liebermann-Burchard 反应呈阴性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.30 (1H, s, 4-OH), 7.22 (2H, s, H-2, 6), 5.12 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'), 3.80 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 125.8 (C-1), 107.4 (C-2, 6), 152.3 (C-3, 5), 138.2 (C-4), 102.0 (C-1'), 74.2 (C-2'), 77.4 (C-3'), 69.9 (C-4'), 76.6 (C-5'), 60.8 (C-6'), 166.9 (-COOH), 56.4 (3, 5-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[13]</sup>报道对照基本一致,故鉴定化合物 6 为丁香酸-β-D-吡喃葡萄糖酯。

化合物 7: 白色粉末。盐酸-镁粉反应和 Molish 反应呈阳性; Liebermann-Burchard 反应呈阴性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.02 (1H, s, 5-OH), 9.08 (1H, s, 3'-OH), 6.94 (1H, d, *J* = 3.4 Hz, H-2'), 6.93 (1H, d, *J* = 2.9 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5'), 6.14 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-8), 6.12 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.50 (1H, dd, *J* = 12.2, 2.9 Hz, H-2), 3.77 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 4.97 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1''), 4.46 (1H, d, *J* = 6.1 Hz, H-1'''), 1.08 (3H, d, *J* = 6.1 Hz, H-6'')。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 197.0 (C-4), 165.1 (C-7), 163.0 (C-5), 162.5 (C-

9), 148.0 (C-4'), 147.5 (C-3'), 130.9 (C-1'), 117.9 (C-6'), 114.2 (C-2'), 112.0 (C-5'), 103.3 (C-10), 96.4 (C-6), 95.5 (C-8), 76.3 (C-2), 42.1 (C-3), 100.6 (C-1''), 78.4 (C-3''), 75.5 (C-5''), 73.0 (C-2''), 70.7 (C-4''), 66.0 (C-6''), 99.5 (C-1'''), 72.1 (C-4'''), 70.3 (C-3'''), 69.6 (C-2'''), 68.3 (C-5'''), 17.8 (C-6''), 55.7 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[15]</sup>报道对照相似,故鉴定化合物 7 为橙皮苷。

化合物 8: 白色粉末。盐酸-镁粉反应和 Liebermann-Burchard 反应呈阴性; Molish 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.29 (1H, s, H-3), 6.02 (1H, dd, *J* = 2.6, 5.5 Hz, H-6), 5.56 (1H, d, *J* = 2.6, 5.5 Hz, H-1), 5.55 (1H, s, H-7), 4.44 (1H, m, H-1'), 3.68 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-6' a), 3.64 (3H, s, 10-OCH<sub>3</sub>), 3.43 (1H, m, H-6' b), 3.43 (2H, m, H-10), 3.05~3.14 (4H, m, H-2'~5'), 3.05 (1H, m, H-5), 2.96 (1H, t, *J* = 6.8 Hz, H-9)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 92.6 (C-1), 150.6 (C-3), 108.7 (C-4), 36.6 (C-5), 134.6 (C-6), 134.6 (C-7), 83.8 (C-8), 43.0 (C-9), 66.2 (C-10), 166.8 (C-11), 98.1 (C-1'), 73.0 (C-2'), 76.8 (C-3'), 70.1 (C-4'), 77.2 (C-5'), 61.1 (C-6'), 50.9 (10-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[16]</sup>报道对照基本一致,故鉴定化合物 8 为羟异梔子苷。

化合物 9: 白色粉末。三氯化铝反应和 Molish 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.17 (1H, s, 6-OH), 7.98 (1H, s, 4'-OH), 6.54 (1H, s, H-8), 6.34 (2H, s, H-2', 6'), 4.29 (1H, d, *J* = 5.8 Hz, H-4), 4.16 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1''), 4.10 (1H, dd, *J* = 5.0, 10.0 Hz, H<sub>b</sub>-3), 3.76 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.69 (1H, dd, *J* = 6.0, 9.7 Hz, H-3''), 3.66 (1H, m, Ha-2), 3.66 (1H, dd, *J* = 4.3, 6.0 Hz, H<sub>b</sub>-6''), 3.64 (6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.50 (1H, dd, *J* = 5.2, 9.8 Hz, Ha-3), 3.41 (1H, dd, *J* = 5.7, 11.5 Hz, H<sub>b</sub>-2), 3.28 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.26 (1H, dd, *J* = 3.9, 10.0 Hz, Ha-6''), 3.15 (1H, m, H-4''), 3.05 (1H, m, H-2''), 3.05 (1H, m, H-5''), 2.63 (1H, dd, *J* = 4.3, 15.0 Hz, H<sub>b</sub>-1), 2.50 (1H, m, Ha-1), 1.97 (1H, dd, *J* = 4.0, 8.9 Hz, H-3), 1.50 (1H, dd, *J* = 4.0, 8.2 Hz, H-2); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 32.4 (C-1), 40.7 (C-2), 64.0 (C-2a), 48.6 (C-3), 69.7 (C-3a), 44.4 (C-4), 146.9 (C-5), 137.3 (C-6), 146.5 (C-7), 106.7 (C-8), 128.5 (C-9), 124.9 (C-10), 137.5 (C-1'), 106.0 (C-2'), 147.5 (C-3'), 133.3 (C-4'), 147.5 (C-5'), 106.0 (C-6'), 103.4 (C-1''), 73.6 (C-2''), 76.9 (C-

3''), 70.1 (C-4''), 77.0 (C-5''), 61.2 (C-6''), 58.9 (5-OCH<sub>3</sub>), 55.7 (7-OCH<sub>3</sub>), 56.1 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.1 (5'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[17]</sup>报道对照基本一致,故鉴定化合物 9 为 (+)-lyoniresinol-3 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-glucopyranoside。

化合物 10: 白色粉末。三氯化铝反应和 Molish 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 8.15 (1H, s, H-7), 7.98 (1H, s, H-4'), 6.53 (1H, s, H-8), 6.33 (2H, s, H-2', 6'), 4.26 (1H, d, *J* = 6.5 Hz, H-4), 4.11 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1''), 4.05 (1H, m, H<sub>b</sub>-3), 3.76 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.66 (1H, m, Ha-2), 3.66 (1H, dd, *J* = 6.3, 11.7 Hz, Hb-5''), 3.64 (6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.50 (1H, m, Ha-3), 3.27 (1H, m, Hb-2), 3.24 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.27 (1H, m, Ha-5''), 3.11 (1H, m, H-3''), 3.01 (1H, m, H-2''), 3.01 (1H, m, H-4''), 2.62 (1H, dd, *J* = 8.6, 17.0 Hz, Hb-1), 2.52 (1H, m, Ha-1), 1.91 (1H, dd, *J* = 4.0, 8.9 Hz, H-3), 1.49 (1H, dd, *J* = 4.0, 8.2 Hz, H-2); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 32.6 (C-1), 38.9 (C-2), 65.8 (C-2a), 48.6 (C-3), 69.6 (C-3a), 41.0 (C-4), 146.9 (C-5), 137.3 (C-6), 146.5 (C-7), 106.7 (C-8), 128.4 (C-9), 124.9 (C-10), 137.6 (C-1'), 106.0 (C-2'), 147.5 (C-3'), 133.3 (C-4'), 147.5 (C-5'), 106.0 (C-6'), 104.1 (C-1''), 73.3 (C-2''), 76.8 (C-3''), 69.0 (C-4''), 63.7 (C-5''), 58.7 (5-OCH<sub>3</sub>), 55.7 (7-OCH<sub>3</sub>), 56.1 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.1 (5'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[18]</sup>报道对照基本一致,故鉴定化合物 10 为 lyoniside。

化合物 11: 白色粉末。三氯化铝反应和 Molish 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 10.82 (1H, s, H-4'), 7.76 (1H, s, H-5'), 7.48 (1H, s, H-5), 5.56 (1H, s, H-1''), 5.20 (1H, s, 2''-OH), 4.97 (1H, s, 4''-OH), 4.86 (1H, s, 3''-OH), 4.06 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 4.05 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.96 (1H, br s, H-2''), 3.71 (1H, dd, *J* = 3.1, 9.3 Hz, H-5''), 3.52 (1H, m, H-3''), 3.35 (1H, m, H-4''), 1.15 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H-6''); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 110.9 (C-1), 141.0 (C-2), 140.1 (C-3), 150.3 (C-4), 111.6 (C-5), 111.9 (C-6), 158.2 (C-7), 114.0 (C-1'), 141.5 (C-2'), 141.8 (C-3'), 152.8 (C-4'), 111.6 (C-5'), 112.6 (C-6'), 158.3 (C-7'), 99.8 (C-1''), 70.4 (C-2''), 70.3 (C-3''), 71.6 (C-4''), 70.0 (C-5''), 17.9 (C-6''), 61.0 (3-OCH<sub>3</sub>), 61.6 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[19]</sup>报道对照基本一致,故鉴定化合物 11 为鞣花酸-3,3'-二甲醚-4-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷。

化合物 12: 白色粉末。三氯化铝反应和 Molish 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 10.90 (1H, s, 4-OH), 7.82 (1H, s, H-5'), 7.54 (1H, s, H-5), 4.09 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 4.05 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 112.0 (C-1), 141.0 (C-2), 140.2 (C-3), 152.6 (C-4), 111.2 (C-5), 111.9 (C-6), 158.3 (C-7), 114.1 (C-1'), 141.7 (C-2'), 141.8 (C-3'), 152.8 (C-4'), 111.6 (C-5'), 112.8 (C-6'), 158.4 (C-7'), 101.3 (C-1''), 73.3 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.5 (C-4''), 77.3 (C-5''), 60.6 (C-6''), 61.0 (3-OCH<sub>3</sub>), 61.7 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[18]</sup>报道对照基本一致,故鉴定化合物 12 为鞣花酸-3,3'-二甲醚-4-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 13: 白色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.38 (2H, s, H-2, 6), 3.73 (6H, s, H-7, 9), 3.58 (3H, s, H-8), 5.26 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-1'), 4.64 (1H, t, *J* = 5.7 Hz, H-2'), 3.70 (1H, t, *J* = 6.5 Hz, H-3'), 3.42~3.22 (2H, m, H-4', 5'), 3.22~3.10 (2H, m, H-6'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 154.0 (C-1), 94.3 (C-2, 6), 153.1 (C-3, 5), 132.4 (C-4), 55.7 (C-7, 9), 60.1 (C-8), 101.0 (C-1'), 76.8 (C-3'), 73.3 (C-2'), 70.1 (C-4'), 77.3 (C-5'), 60.9 (C-6')。以上数据与文献<sup>[20]</sup>对照基本一致,故鉴定化合物 13 为 3,4,5-三甲醚-苯基-1-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 14: 白色粉末。三氯化铝反应和 Molish 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.40 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 7.03 (1H, d, *J* = 16.3 Hz, Hb), 6.86 (1H, d, *J* = 16.3 Hz, Ha), 6.76 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.73 (1H, s, H-2), 6.56 (1H, s, H-6), 6.33 (1H, t, *J* = 2.0 Hz, H-4), 4.80 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1''); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 139.4 (C-1), 104.8 (C-2), 158.9 (C-3), 102.8 (C-4), 158.4 (C-5), 107.2 (C-6), 125.2 (C-1'), 128.5 (C-2'), 115.5 (C-3'), 157.3 (C-4'), 115.5 (C-5'), 128.5 (C-6'), 100.7 (C-1''), 73.3 (C-2''), 76.7 (C-3''), 69.8 (C-4''), 77.1 (C-5''), 60.7 (C-6''), 127.9 (C-a), 128.0 (C-b)。以上数据与文献<sup>[21]</sup>报道对照基本一致,故鉴定化合物 14 为反式白藜芦醇-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 15: 白色粉末。三氯化铝反应和 Molish 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.17 (2H, s, H-1'', 6''), 6.28 (2H, s, H-2, 6), 4.95 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1'), 4.64 (1H, dd, *J* = 7.0, 11.7 Hz, H-6a'), 4.23 (1H, dd, *J* = 7.0, 11.9 Hz, H-6b'), 3.58



(6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.58 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.24 (2H, m, H-3', 5'), 3.80 (1H, s, H-2'), 3.58 (1H, s, H-4'), 3.75 (6H, s, 3'', 5''-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 153.6 (C-1), 94.1 (C-2, 6), 153.1 (C-3, 5), 132.5 (C-4), 60.0 (4-OCH<sub>3</sub>), 100.2 (C-1'), 73.1 (C-2'), 76.2 (C-3'), 70.2 (C-4'), 73.9 (C-5'), 64.2 (C-6'), 119.3 (C-1''), 107.0 (C-2'', 6''), 147.5 (C-3'', 5''), 140.8 (C-4''), 165.5 (C-7''), 56.1 (3, 5-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (3'', 5''-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[22]</sup>报道对照基本一致,故鉴定化合物 15 为 3,4,5-trimethoxyphenyl-6-*O*-syringoyl-β-*D*-glucopyranoside。

化合物 16, 白色粉末。三氯化铝反应和 Molish 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 6.94 (2H, s, H-2'', 6''), 6.29 (1H, s, H-2, 6), 3.64 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.56 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 4.91 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1'), 4.47 (1H, m, H-6'a), 4.26 (1H, m, H-6'b), 3.74 (1H, m, H-5'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 153.7 (C-1), 94.2 (C-2, 6), 153.1 (C-3, 5), 132.5 (C-4), 100.6 (C-1'), 73.2 (C-2'), 73.8 (C-3'), 69.7 (C-4'), 76.2 (C-5'), 63.6 (C-6'), 119.4 (C-1''), 108.6 (C-2'', 6''), 145.6 (C-3'', 5''), 138.5 (C-4''), 165.8 (C=O), 55.6 (3, 5-OCH<sub>3</sub>), 60.1 (4-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[23]</sup>报道对照基本一致,故鉴定化合物 16 为 3,4,5-trimethoxyphenyl-(6'-*O*-galloyl)-β-*D*-glucopyranoside。

### 参 考 文 献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 第三卷. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 751-752.
- [2] 广西壮族自治区食品药品监督管理局. 广西壮族自治区瑶药材质量标准[S]. 第一卷. 南宁: 广西科学技术出版社, 2014: 82.
- [3] 杨武亮, 姚振生, 罗小泉, 等. 金缕半枫荷的镇痛和抗炎作用[J]. 江西科学, 1999, 17(3): 176-179.
- [4] 梁伟江, 卢海啸, 曾孟, 等. 半枫荷提取物对血瘀模型大鼠的影响[J]. 中药材, 2015, 38(2): 366-369.
- [5] 廖娜, 韦柳斌, 金旺, 等. 金缕半枫荷多酚提取及其抗氧化抗菌活性研究[J]. 广西植物, 2019, 39(4): 523-530.
- [6] 卢海啸, 吴卓玲, 梁伟江, 等. 半枫荷根的化学成分研究[J]. 中药材, 2015, 38(12): 2543-2546.
- [7] 裘硕, 陈月圆, 颜小捷, 等. 金缕半枫荷叶化学成分研究[J]. 中药材, 2020, 43(5): 1134-1137.
- [8] 周光雄, 杨永春, 石建功, 等. 金缕半枫荷化学成分研究[J]. 中草药, 2002, 33(7): 589-591.
- [9] 张纪越, 曾令峰, 靳永亮, 等. 金缕半枫荷茎枝正丁醇部位的化学成分研究[J]. 科技创新与应用, 2020, (12): 30-31, 36.
- [10] 朱伟, 苑春茂, 曾艳荣, 等. 田基黄化学成分研究[J]. 中药材, 2020, 43(2): 328-332.
- [11] Ahsan M, Armstrong JA, Gray AI, et al. Terpenoids, alkaloids and coumarins from *Boronia inornata* and *Boronia gracilipes*[J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(5): 1275-1278.
- [12] 殷田田, 白意晓, 庄方方, 等. 高莴苣化学成分研究[J]. 新乡医学院学报, 2016, 33(2): 91-95.
- [13] 甘茂罗, 朱承根, 张艳玲, 等. 微花藤乙醇提取物水溶性部位的化学成分[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(4): 456-467.
- [14] 丁愉, 刘丹, 赵璠, 等. 小花草玉梅化学成分研究[J]. 现代生物医学进展, 2011, 11(8): 1569-1572.
- [15] Aly F, EL-Bassossy T. Active constituents and biological activity of methanolic extract of *Forsskaolea viridis* aerial parts[J]. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 2020, 13(3): 40-46.
- [16] 马河, 李方丽, 王芳, 等. 白花蛇舌草化学成分研究[J]. 中药材, 2016, 39(1): 98-102.
- [17] PKiem PV, Quang TH, Huong TT, et al. Chemical constituents of *Acanthus ilicifolius* L. and effect on osteoblastic MC3T3E1 cells[J]. *Arch Pharm Res*, 2008, 31(7): 823-829.
- [18] Giuseppde Dadá, Anna Corbani, Paolo Manitto, et al. Lignan glycosides from the heartwood of European Oak *Quercus petraea* [J]. *Journal of Natural Products*, 1989, 52(6): 1327-1330.
- [19] 杨鑫, 梁锐君, 洪爱华, 等. 野生余甘子树皮的化学成分研究[J]. 中草药, 2014, 45(2): 170-174.
- [20] Cam Thi Thai, Thuc-Huy Duong, Nguyen Tien Trung, et al. Rukamtenol, a new spiro compound isolated from *Flacourtia rukam* Zoll. & Moritzi growing in Vietnam [J]. *Natural Product Research*, 2020, DOI: 10.1080/14786419.2020.1839451.
- [21] 张红生, 康利平, 邹鹏, 等. 小果菝葜化学成分的研究[J]. 中草药, 2009, 40(1): 11-14.
- [22] Hefeng Pan, Lennart N. Lundgren. Rhododendrol glycosides and phenyl glucoside esters from inner bark of *Betula pubescens* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(1): 79-83.
- [23] Davide Slaghenau, Stéphanie Marchand-Marion, Tristan Richard, et al. Centrifugal partition chromatography applied to the isolation of oakwood aroma precursors [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141: 2238-2245.