异叶青兰的化学成分研究

牛宝静[1]，马柱坤[1]，廖志新[1*]，纪兰菊[2]，孙洪发[2]
1. 东南大学化学化工学院 制药工程系，江苏 南京 211189
2. 中国科学院西北高原生物研究所，青海 西宁 810001

摘 要：目的 对藏药异叶青兰 *Dracocephalum heterophyllum* 的化学成分进行研究。**方法** 利用多种柱色谱对其成分进行分离纯化，通过波谱解析进行结构鉴定。**结果** 从异叶青兰 95%乙醇提取物中分离得到 16 个化合物，分别鉴定为芫花素（**1**）、石吊兰素（**2**）、金合欢素（**3**）、科罗索酸（**4**）、乌发醇（**5**）、白桦脂醇（**6**）、β-香树脂醇（**7**）、2α, 3α-二羟基-12-烯-28-齐墩果酸（**8**）、胡麻苷-6″-乙酸酯（**9**）、柯伊利素（**10**）、飞蓬苷 C（**11**）、铁线莲素（**12**）、木犀草素-5-*O*-葡萄糖苷（**13**）、木犀草素-7-*O*-β-*D*-半乳糖苷（**14**）、木犀草素-7-*O*-芸香糖苷（**15**）、马先蒿苷 G（**16**）。**结论** 化合物 **3**～**5**、**7**～**10**、**14** 为首次从该植物分离得到，化合物 **1**、**2**、**11**、**12** 为首次从该属植物中分离得到。

关键词： 异叶青兰；芫花素；石吊兰素；科罗索酸；胡麻苷-6″-乙酸酯
中图分类号： R284.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 0253 - 2670(2013)02 - 0147 - 06
DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.02.006

Chemical constituents from *Dracocephalum heterophyllum*

NIU Bao-jing[1], MA Zhu-kun[1], LIAO Zhi-xin[1], JI Lan-ju[2], SUN Hong-fa[2]
1. Department of Pharmaceutical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China
2. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China

Key words: *Dracocephalum heterophyllum* Benth.; genkwanin; navadensin; corosolic acid; pedaliin-6″-acetate

异叶青兰 *Dracocephalum heterophyllum* Benth.，为唇形科青兰属多年生草本植物，藏药名为吉孜青保。该植物主要分布于山西（神池）、内蒙古（大青山）、宁夏（贺兰山）、甘肃（兰州以西及西南）、四川西北部和西部、青海、西藏及新疆（天山）。异叶青兰地上部分有平肝、清热作用，用于治疗高血压、淋巴结炎、肺热咳嗽、甲状腺肿大等症；其气味香甜清润，闻之令人神清气爽，是维族、藏族用于治疗咳喘病和胃病的传统用药，有明显的平喘镇咳作用，更以花香浓郁者效果显著[1-2]。迄今为止，异叶青兰的化学成分仅限于对其挥发油、黄酮和无机盐的研究，为进一步了解异叶青兰的活性物质基础，本实验对其化学成分进行了深入研究，从其全草中分离得到 16 个化合物，分别鉴定为芫花素（genkwanin，**1**）、石吊兰素（nevadensin，**2**）、金合欢素（acacetin，**3**）、科罗索酸（corosolic acid，**4**）、乌发醇（uvaol，**5**）、白桦脂醇（betulin，**6**）、β-香树脂醇（β-amyrin，**7**）、2α, 3α-二羟基-12-烯-28-齐墩果酸（2α, 3α-dihydroxyolean-12-en-28-oic acid，**8**）、胡麻苷-6″-乙酸酯（pedaliin-6″-acetate，**9**）、柯伊利素（chrysoeriol，**10**）、飞蓬苷 C（erigeside C，**11**）、铁线莲素（clematin，**12**）、木犀草素-5-*O*-葡萄糖苷（luteolin-5-*O*-glucoside，**13**）、木犀草素-7-*O*-β-*D*-半乳糖苷（luteolin-7-*O*-β-*D*-galactopyranoside，**14**）、木犀草素-7-*O*-芸香糖苷（luteolin-7-rutinoside，**15**）、马先蒿苷 G（pedicularioside G，**16**）。其中化合物 **3**～**5**、**7**～**10**、**14** 为首次从该植物分离得到，化合物 **1**、**2**、**11**、**12** 为首次从该属植物中分离得到。

1 材料与仪器

Bruker DRX 300 型和 Bruker DRX 500 型核磁

收稿日期：2012-06-05
基金项目：国家自然科学基金资助项目（30770233）；东南大学-海昌（Hydron）研发中心基金项目（200806）
作者简介：牛宝静（1987—）女，山东新泰人，东南大学化学化工学院硕士研究生。E-mail: niubaojingjiayou@yahoo.com.cn
*通信作者 廖志新 E-mail: zxliao@seu.edu.cn

共振波谱仪（德国 Bruker）；LCQ—DECA 型 ESI-MS 质谱仪（美国 TermoFinnigan）；HP—1100 型 EI-MS 质谱仪（美国 Agilent）；UV—260 型紫外光谱仪（日本岛津）；PE 577 型红外光谱仪（美国 Pekin Elmer）；XT—4 型显微熔点仪（上海荆和分析仪器有限公司）；Buchi C660 中压色谱仪（瑞士 Buchi）；LC—20AT、SPD—M20A、LC—Solution 高效液相色谱仪（日本岛津）；MCI（75～150 μm）Mitsubishi Chemical；Sephadex LH-20（20～100 μm）（Pharmacia 公司）；Toyopearl 凝胶（TOSOH 公司）；AB-8 大孔树脂（安徽三星树脂科技有限公司）；柱色谱硅胶（200～300、300～400 目）为青岛海洋化工厂的产品。

异叶青兰于2009年7月采自青海省黄南州同仁县。植物标本（20090717）由中国科学院西北高原生物研究所陈世龙研究员鉴定为 *Dracocephalum heterophyllum* Benth.，现保存于东南大学化学化工学院廖志新实验室。

2 提取与分离

异叶青兰全草 5.5 kg，室温下用 95%乙醇浸泡 4 次，每次 7 d，提取液合并减压后得总浸膏 275 g；所得浸膏分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取，得石油醚部分 60 g，醋酸乙酯部分 70 g，正丁醇部分 60 g，水部分回收保留。

石油醚部分（60 g）经 200～300 目硅胶柱色谱，以石油醚-醋酸乙酯（30∶1→0∶100）梯度洗脱，TLC 检识合并相同部分，得到 4 个部分：YA1～YA4。YA2～YA4 部分先经 MCI 柱色谱，除去叶绿素后，YA4 部分析出白色沉淀，经 TLC 检识与乌苏酸和齐墩果酸相同。除去沉淀后，将上清液浓缩后经硅胶柱色谱，石油醚-醋酸乙酯（20∶1→0∶1）进行梯度洗脱，馏份再分别经 Sephadex LH-20（乙醇-水 80∶20）、Toyopearl 色谱处理（乙醇-水 80∶20），得到化合物 **1**（10 mg）、**2**（8 mg）、**3**（6.5 mg）。

醋酸乙酯部分（70 g）经 200～300 目硅胶柱色谱，以石油醚-醋酸乙酯（30∶1→0∶100）梯度洗脱，得组分 YB1～YB4，各组分分别用 MCI 柱色谱除去叶绿素，再经 Sephadex LH-20，Toyopearl 用乙醇-水（80∶20）体系洗脱纯化，从 YB2 中得到化合物 **4**（10 mg）、**5**（9 mg）和 **6**（13 mg），YB3 和 YB4 分别经硅胶柱色谱，以石油醚-醋酸乙酯（15∶1→1∶5）梯度洗脱，然后用 Sephadex LH-20，Toyopearl 经乙醇-水（80∶20）体系洗脱，从 YB3 部分得到化合物 **7**（7 mg）和 **8**（6 mg），从 YB4 中得到化合物 **9**（20 mg）。

正丁醇部分（60 g）经 AB-8 型大孔树脂柱色谱，以乙醇-水（0∶1，50∶50，80∶20，95∶5，1∶0）梯度洗脱，弃掉水层，除去植物中大分子糖苷等化合物，剩余部分经 TLC 检查后合并（36 g），再经 200～300 目硅胶柱色谱，以二氯甲烷-甲醇（50∶1→1∶5）梯度洗脱，经 TLC 检测合并相同成分，得到 5 个部分 YC1～YC5。5 个部分分别经中压色谱进一步分离（醋酸乙酯-甲醇洗脱），再经半制备色谱（甲醇-水洗脱）、Sephadex LH-20（乙醇-水洗脱）进一步分离纯化，从 YC1 部分得到化合物 **10**（57 mg）、**11**（30 mg）；从 YC2 中得到化合物 **12**（45 mg）、**13**（22 mg）；从 YC3 部分得到化合物 **14**（7 mg）；从 YC4 中得到化合物 **15**（165 mg）；从 YC5 中得到化合物 **16**（75.4 mg）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：黄色针晶（甲醇），mp 285～287 ℃。ESI-MS *m/z*: 285 $[M+H]^+$；UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 206, 333；IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 269 (OH), 1 665 (C=O), 1 605, 1 592, 1 437。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.36 (1H, s, 4′-OH), 7.96 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2′, 6′), 6.93 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3′, 5′), 6.84 (1H, s, H-3), 6.77 (1H, s, H-8), 6.37 (1H, s, H-6), 3.87 (3H, s, 7-OCH_3)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 181.7 (C-4), 165.1 (C-7), 164.0 (C-2), 161.1 (C-9), 161.2 (C-4′), 157.1 (C-5), 128.4 (C-2′, 6′), 120.9 (C-1′), 115.8 (C-3′, 5′), 104.5 (C-10), 102.9 (C-3), 92.6 (C-8), 97.8 (C-6), 55.9 (7-OCH_3)。以上数据与文献报道一致[3]，故鉴定化合物 **1** 为芫花素。

化合物 **2**：黄色针晶（丙酮），mp 199～200 ℃。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 285, 330；IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 100 (OH), 659 (C=O), 1 594, 1 565, 1 500, 1 425。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.77 (1H, s, 5-OH), 10.41 (1H, s, 7-OH), 7.94 (2H, dd, J = 8.6, 2.0 Hz, H-2′, 6′), 6.96 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3′, 5′), 6.87 (1H, s, H-3), 3.82 (3H, s, -OCH_3), 3.92 (3H, s, -OCH_3), 4.02 (3H, s, -OCH_3)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 182.2 (C-4), 163.0 (C-2), 162.3 (C-4′), 151.1 (C-7), 148.3 (C-5), 145.4 (C-9), 131.6 (C-6), 128.1 (C-2′, 6′), 128.0 (C-8), 122.9 (C-1′), 114.7 (C-3′, 5′), 103.0 (C-3), 102.8 (C-10), 61.1 (8-OCH_3), 60.1 (6-OCH_3), 55.6 (4′-OCH_3)。上述数据与文献报道基本一致[4]，故鉴定化合物 **2** 为石吊兰素。

化合物 **3**：黄色针晶（95%乙醇），mp 261～262 ℃。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 269, 327。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 280 (OH), 1 650 (C=O), 1 589, 1 560。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.91 (1H, s, 5-OH), 9.49 (s, 1H, 7-OH), 7.91 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2′, 6′), 6.92 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3′, 5′), 6.73 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.86 (3H, s, -OCH_3)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 182.2 (C-4), 165.3 (C-7), 164.2 (C-2), 161.5 (C-9), 161.4 (C-4′), 157.2 (C-5), 128.8 (C-2′, 6′), 121.2 (C-1′), 116.2 (C-3′, 5′), 104.9 (C-10), 103.4 (C-3), 94.0 (C-8), 98.2 (C-6), 56.1 (4′-OCH_3)。上述数据与文献报道基本一致[5]，故鉴定化合物物 **3** 为金合欢素。

化合物 **4**：白色粉末（甲醇），mp 253～255 ℃。ESI-MS m/z: 473 $[M+H]^+$, 471 $[M-H]^-$；IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 400 (OH), 1 698 (C=O)。^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 0.92 (3H, d, J = 6.40 Hz, 30-CH_3), 0.82 (3H, d, J = 6.2 Hz, 29-CH_3), 1.24 (3H, s, 23-CH_3), 1.04 (3H, s, 27-CH_3), 0.92 (3H, s, 26-CH_3), 0.75 (3H, s 24-CH_3), 0.71 (3H, s, 25-CH_3), 5.14 (1H, m, H-12), 4.25 (1H, dd, J = 8.5, 11.6 Hz, H-3α), 4.36 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-2α)；^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 46.8 (C-1), 67.2 (C-2), 82.1 (C-3), 38.8 (C-4), 54.8 (C-5), 18.0 (C-6), 32.5 (C-7), 39.1 (C-8), 47.1 (C-9), 37.4 (C-10), 22.9 (C-11), 124.5 (C-12), 138.3 (C-13), 41.7 (C-14), 27.3 (C-15), 23.7 (C-16), 46.8 (C-17), 52.4 (C-18), 38.4 (C-19), 38.4 (C-20), 30.2 (C-21), 36.1 (C-22), 28.9 (C-23), 17.2 (C-24), 16.5 (C-25), 17.0 (C-26), 23.1 (C-27), 178.3 (C-28), 20.9 (C-29), 16.8 (C-30)。上述数据与文献报道基本一致[6]，故鉴定化合物 **4** 为科罗索酸。

化合物 **5**：白色粉末（氯仿），mp 223～225 ℃。EI-MS m/z: 442 $[M]^+$；IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 420 (OH), 1 631 (C=C)。^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 5.16 (1H, t, J = 3.1 Hz, H-12), 3.23 (1H, m, 28-OH), 3.21 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-28), 3.52 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-28′), 1.08 (3H, d, J = 7.60 Hz, 30-CH_3), 0.84 (3H, d, J = 6.60 Hz, 29-CH_3), 1.29 (3H, s, 25-CH_3), 1.23 (3H, s, 27-CH_3), 0.89 (3H, s, 23-CH_3), 0.78 (3H, s, 24-CH_3), 0.69 (3H, s, 26-CH_3)；^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 38.8 (C-1), 27.5 (C-2), 79.3 (C-3), 38.8 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 32.8 (C-7), 39.9 (C-8), 47.7 (C-9), 36.9 (C-10), 23.4 (C-11), 125.1 (C-12), 138.7 (C-13), 42.3 (C-14), 26.2 (C-15), 23.5 (C-16), 37.9 (C-17), 54.1 (C-18), 39.7 (C-19), 39.4 (C-20), 30.6 (C-21), 35.1 (C-22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 16.0 (C-25), 17.4 (C-26), 23.5 (C-27), 69.9 (C-28), 17.0 (C-29), 21.3 (C-30)。上述数据与文献报道基本一致[7-8]，故鉴定化合物 **5** 为乌发醇。

化合物 **6**：白色粉末（氯仿），mp 285～287 ℃。EI-MS m/z: 456 $[M]^+$。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 354 (OH), 1 683 (C=O)。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 0.65 (3H, s, 24-CH_3), 0.76 (3H, s, 25-CH_3), 0.79 (3H, s, 23-CH_3), 0.87 (3H, s, 26-CH_3), 1.64 (3H, s, 30-CH_3), 0.93 (3H, s, 27-CH_3), 4.56 (1H, brs, H-29a), 4.68 (1H, brs, H-29b)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 38.8 (C-1), 27.5 (C-2), 79.2 (C-3), 39.2 (C-4), 55.5 (C-5), 18.4 (C-6), 34.4 (C-7), 41.0 (C-8), 50.7 (C-9), 37.6 (C-10), 21.1 (C-11), 25.7 (C-12), 38.7 (C-13), 42.7 (C-14), 30.7 (C-15), 32.3 (C-16), 56.5 (C-17), 47.2 (C-18), 49.4 (C-19), 150.7 (C-20), 29.8 (C-21), 37.2 (C-22), 28.1 (C-23), 15.5 (C-24), 16.3 (C-25), 16.4 (C-26), 14.8 (C-27), 180.1 (C-28), 109.8 (C-29), 19.7 (C-30)。上述数据与文献报道基本一致[9-10]，故鉴定化合物 **6** 为白桦脂酸。

化合物 **7**：白色针晶（乙醇），mp 197～198 ℃。EI-MS m/z: 426 $[M]^+$。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 401 (OH), 1 622 (C=C)。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.79 (3H, s, 24-CH_3), 0.83 (3H, s, 28-CH_3), 0.86 (3H, s, 29-CH_3), 0.86 (3H, s, 30-CH_3), 0.94 (3H, s, 25-CH_3), 0.98 (3H, s, 26-CH_3), 1.02 (3H, s, 23-CH_3), 1.10 (3H, s, 27-CH_3), 3.43 (1H, dd, J = 12.2, 4.2 Hz, H-3), 5.26 (1H, brt, J = 3.9 Hz, H-12)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 38.6 (C-1), 27.3 (C-2), 79.1 (C-3), 39.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.5 (C-6), 32.6 (C-7), 39.6 (C-8), 47.7 (C-9), 36.9 (C-10), 23.6 (C-11), 121.8 (C-12), 145.3 (C-13), 41.8 (C-14), 26.1 (C-15), 26.9 (C-16), 32.4 (C-17), 47.1 (C-18), 46.7 (C-19), 31.1 (C-20), 34.8 (C-21), 37.3 (C-22), 28.2 (C-23), 15.4 (C-24), 15.7 (C-25), 16.9 (C-26), 25.9 (C-27), 28.5 (C-28), 33.4 (C-29), 23.7 (C-30)。上述数据与文献报道基本一致[11]，故鉴定化合物 **7** 为 β-香树脂醇。

化合物 **8**：白色粉末（乙醇），mp 295～297 ℃。ESI-MS m/z: 471$[M-H]^-$, 495 $[M+Na]^+$。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 445 (OH), 1 693 (C=O)。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.78 (3H, s, 26-CH_3), 0.81 (3H,

s, 23-CH_3), 0.88 (3H, s, 24-CH_3), 0.92 (3H, s, 29-CH_3), 0.98 (3H, s, H-30), 1.09 (3H, s, H-25), 1.24 (3H, s, 27-CH_3), 3.20 (1H, overlapped, H-3), 4.09 (1H, m, H-2), 5.30 (1H, brs, H-12); ^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 42.5 (C-1), 67.2 (C-2), 80.4 (C-3), 39.4 (C-4), 49.5 (C-5), 19.2 (C-6), 34.2 (C-7), 40.8 (C-8), 48.6 (C-9), 39.5 (C-10), 24.3 (C-11), 123.6 (C-12), 144.4 (C-13), 43.2 (C-14), 28.8 (C-15), 24.9 (C-16), 48.9 (C-17), 42.4 (C-18), 47.3 (C-19), 31.7 (C-20), 33.8 (C-21), 35.0 (C-22), 22.5 (C-23), 29.2 (C-24), 16.8 (C-25), 17.9 (C-26), 26.1 (C-27), 182.0 (C-28), 24.2 (C-29), 33.7 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致[12]，故鉴定化合物 **8** 为 2α, 3α-二羟基-12-烯-28-齐墩果酸。

化合物 **9**：黄色粉末（甲醇），mp 258～260 ℃。EI-MS *m/z*: 520 $[M]^+$。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 435 (OH), 1 730, 1 647 (C=O), 1 592, 1 495, 1 450。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 13.06 (1H, s, 5-OH), 9.92 (1H, s, 4′-OH), 9.38 (1H, s, 3′-OH), 7.46 (2H, m, H-2′, 6′), 6.90 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-5′), 6.87 (1H, s, H-8), 6.73 (1H, s, H-3), 4.98 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1″), 3.91 (3H, s, -OCH_3), 3.2～4.2 (6H, m, sugar-H), 1.86 (3H, s, -$OCOCH_3$); ^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 164.2 (C-2), 102.7 (C-3), 182.0 (C-4), 151.8 (C-5), 127.9 (C-6), 158.7 (C-7), 91.4 (C-8), 152.7 (C-9), 104.8 (C-10), 121.4 (C-1′), 113.5 (C-2′), 145.7 (C-3′), 149.8 (C-4′), 115.9 (C-5′), 119.0 (C-6′), 56.4 (-OCH_3), 102.0 (C-1″), 73.8 (C-2″), 76.3 (C-3″), 70.0 (C-4″), 74.0 (C-5″), 63.2 (C-6″), 169.9 (C-1‴), 20.4 (C-2‴)。上述数据与文献报道基本一致[13]，故鉴定化合物 **9** 为胡麻苷-6″-乙酸酯。

化合物 **10**：黄色针晶（甲醇），mp 330～332 ℃。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 254, 354; EI-MS *m/z*: 300 $[M]^+$。^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 3.87 (3H, s, 3′-OCH_3), 7.54 (1H, dd, J = 8.6, 2.1 Hz, H-6′), 7.42 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2′), 7.08 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5′), 6.75 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 9.44 (1H, s, 4′-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 12.93 (1H, s, 5-OH); ^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 164.8 (C-2), 104.5 (C-3), 182.5 (C-4), 162.2 (C-5), 99.6 (C-6), 164.4 (C-7), 94.8 (C-8), 158.2 (C-9), 103.9 (C-10), 122.2 (C-1′), 111.1 (C-2′), 151.5 (C-3′), 148.8 (C-4′), 116.4 (C-5′), 121.1 (C-6′), 56.7 (3′-OCH_3)。上述数据与文献报道基本一致[14-15]，故鉴定化合物 **10** 为柯伊利素。

化合物 **11**：白色无定型粉末（甲醇），mp 196～197 ℃。ESI-MS *m/z*: 359 $[M-H]^-$, 383 $[M+Na]^+$; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 357, 3 515, 3 412 (OH), 1 613, 1 517, 1 466。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.37 (1H, s, 4-OH), 7.27 (2H, s, H-2, 6), 5.53 (1H, d, J = 7.7 Hz, Glc-H-1), 3.83 (6H, s, 3, 5-OCH_3); ^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 164.4 (C-7), 147.5 (C-3, 5), 141.1 (C-4), 118.7 (C-1), 107.3 (C-2, 6), 94.8 (C-1′), 77.8 (C-3′), 76.3 (C-5′), 72.4 (C-2′), 69.5 (C-4′), 60.5 (C-6′), 56.1 (3, 5-OCH_3)。上述数据与文献报道基本一致[16]，故鉴定化合物 **11** 为飞蓬苷 C。

化合物 **12**：淡黄色晶体（甲醇），mp 263-265 ℃。EI-MS *m/z*: 611 $[M]^+$, 303, 302, 179, 153, 151, 147, 137, 124; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 441 (OH), 1 657 (C=O), 1 577, 1 535。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.01 (1H, s, 5-OH), 9.05 (1H, s, 4′-OH), 6.94 (1H, dd, J = 2.0, 8.3 Hz, H-6′), 6.93 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5′), 6.90 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2′), 6.14 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.13 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 5.50 (1H, dd, J = 2.9, 12.2 Hz, H-2), 4.96 (1H, d, J = 7.6 Hz, Glc-H-1), 4.41 (1H, d, J = 6.1 Hz, Rha-H-1), 3.78 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.27 (1H, m, H-3), 2.78 (1H, dd, J = 3.1, 17.2 Hz, H-3), 1.08 (3H, d, J = 6.2 Hz, Rha-H-6); ^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 196.9 (C-4), 165.1 (C-9), 163.0 (C-7), 162.4 (C-5), 147.9 (C-4′), 146.4 (C-3′), 130.9 (C-1′), 117.8 (C-2′), 114.1 (C-6′), 112.0 (C-5′), 103.3 (C-10), 100.5 (Rha-C-1), 99.4 (Glc-C-1), 96.3 (C-6), 95.5 (C-8), 78.3 (C-2), 76.2 (Glc-C-3), 75.5 (Glc-C-5), 72.9 (Glc-C-2), 72.0 (Rha-C-4), 70.7 (Rha-C-2), 70.2 (Rha-C-3), 69.5 (Glc-C-4), 68.2 (Rha-C-5), 66.0 (Glc-C-6), 55.6 (3′-OCH_3), 42.0 (C-3), 17.7 (Rha-C-6)。上述数据与文献报道基本一致[17]，故鉴定化合物 **12** 为铁线莲素。

化合物 **13**：黄色无定型粉末（甲醇）。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 10.92 (1H, s, 7-OH), 9.77 (1H, s, 4′-OH), 9.33 (1H, s, 3′-OH), 7.37 (1H, brs, H-5′), 7.36 (1H, brs, H-2′), 6.87 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6′), 6.69 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-6), 6.80 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8), 6.54 (1H, s, H-3), 4.70 (1H, d, J = 7.4 Hz, Glc-H-1); ^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 177.8 (C-4), 168.5 (C-2), 162.1 (C-7), 159.4 (C-5),

159.1 (C-9), 150.0 (C-4′), 146.3 (C-3′), 122.3 (C-l′), 119.3 (C-6′), 116.8 (C-5′), 113.9 (C-2′), 108.8 (C-10), 106.5 (C-3), 105.3 (C-6), 98.8 (C-8), 105.2 (Glc-C-1), 74.5 (Glc-C-2), 76.2 (Glc-C-3), 70.4 (Glc-C-4), 78.1 (Glc-C-5), 61.4 (Glc-C-6)。上述数据与文献报道一致[18]，故鉴定化合物**13**为木犀草素-5-*O*-葡萄糖苷。

化合物**14**：浅黄色粉末状固体（乙醇），mp 179～181 ℃，ESI-MS *m/z*: 447 $[M-H]^+$，UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 253, 268, 345。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.97 (1H, s, 5-OH), 9.95 (1H, s, 4′-OH), 9.36 (1H, s, 3′-OH), 7.44 (1H, dd, J = 8.4, 2.2 Hz, H-6′), 7.41 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2′), 6.90 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5′), 6.78 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 6.74 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 5.07 (1H, d, J = 7.5 Hz, Gal-H-1)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 181.9 (C-4), 164.4 (C-2), 162.9 (C-7), 161.3 (C-5), 156.8 (C-9), 150.1 (C-4′), 145.7 (C-3′), 119.3 (C-6′), 121.3 (C-1′), 116.1 (C-5′), 113.5 (C-2′), 105.5 (C-10), 103.3 (C-3), 100.1 (C-1″), 99.5 (C-6), 94.8 (C-8), 77.3 (C-5″), 76.5 (C-3″), 73.1 (C-2″), 69.4 (C-4″), 60.5 (C-6″)。上述数据与文献报道一致[19]，故鉴定化合物**14**为木犀草素-7-*O*-β-*D*-半乳糖苷。

化合物**15**：黄色无定形粉末（甲醇），mp 189～190 ℃。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.98 (1H, s, -OH), 7.40 (2H, m, H-2′, 6′), 6.91 (1H, m, H-5′), 6.73 (1H, s, H-3), 6.72 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-8), 6.45 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-6), 5.06 (1H, d, J = 6.6 Hz, Glc-H-1), 4.55 (1H, m, Rha-H-1), 1.08 (3H, d, J = 5.2 Hz, Rha-H-6)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 181.8 (C-4), 164.6 (C-2), 162.8 (C-7), 161.2 (C-5), 156.8 (C-9), 150.6 (C-4′), 145.9 (C-3′), 122.1 (C-1′), 119.1 (C-6′), 116.0 (C-5′), 113.4 (C-2′), 105.3 (C-10), 103.0 (C-3), 100.5 (C-6), 94.7 (C-8), 66.0 (Glc-C-6), 69.5 (Glc-C-4), 73.0 (Glc-C-2), 75.5 (Glc-C-5), 76.2 (Glc-C-3), 99.9 (Glc-C-1), 17.7 (Rha-C-6), 68.2 (Rha-C-5), 70.2 (Rha-C-2), 70.7 (Rha-C-3), 72.0 (Rha-C-4), 99.5 (Rha-C-1)。上述数据与文献报道基本一致[20]，故鉴定化合物**15**为木犀草素-7-*O*-芸香糖苷。

化合物**16**：白色粉末（甲醇），ESI-MS *m/z*: 623 $[M-H]^-$；UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 202, 216, 242, 287, 327；IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 416 (OH), 1 700 (C=O), 1 630 (C=C), 1 600, 1 550, 1 445。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 7.45 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-β′), 6.40～7.10 (6H, m, Ar-H), 6.18 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-α′), 2.70 (2H, m, H-β), 5.03 (1H, brs, Rha-H-1), 4.35 (1H, d, J = 7.8 Hz, Gal-H-1), 0.96 (3H, d, J = 6.1 Hz, Rha-H-6)；^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 167.9 (C=O), 147.5 (C-β′), 146.7 (C-4), 144.6 (C-3′), 144.1 (C-3), 142.5 (C-4′), 131.3 (C-1′), 126.7 (C-1), 123.2 (C-6), 121.4 (C-6′), 116.7 (C-α′), 116.2 (C-2′, 5′), 115.4 (C-2), 113.8 (C-5), 71.1 (C-α), 34.5 (C-β), 102.3 (Gal-C-1), 71.9 (Gal-C-2), 80.8 (Gal-C-3), 69.8 (Gal-C-4), 74.1 (Gal-C-5), 60.1 (Gal-C-6), 101.6 (Rha-C-1), 70.3 (Rha-C-2), 69.6 (Rha-C-3), 73.8 (Rha-C-4), 68.8 (Rha-C-5), 17.2 (Rha-C-6)。上述数据与文献报道基本一致[18,21]，故鉴定化合物**16**为马先蒿苷G。

参考文献

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第六十五卷) [M]. 北京: 科学出版社. 1977.

[2] 江苏新医学院. 中药大辞典 (上册) [M]. 上海: 科学技术出版社. 1986.

[3] 李玲芝, 高品一, 李菲菲, 等. 芫花花蕾化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(9): 699-703.

[4] Suksamrarn A, Poomsing P, Aroonrerk N, *et al.* Antimycobacterial and antioxidant flavones from *Limnophila geoffrayi* [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(10): 816-820.

[5] 沈 进, 梁 健, 彭树林, 等. 星状风毛菊的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(5): 391.

[6] 陈龙胜, 吕 杨, 许舒雯, 等. 山楂中三萜酸成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(12): 2909-2910.

[7] EL-Seedi H, R. Antimicrobial triterpenes from *Poulsenia armata* Miq. Standl [J]. *Nat Prod Res*, 2005, 19(2): 197-202.

[8] 王亚俊. 青兰属植物香青兰化学成分及活性研究 [D]. 济南: 山东大学, 2010.

[9] 任冬梅, 娄红祥, 季 梅. 岩青兰化学成分的研究 (II) [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(22): 1695-1697.

[10] 刘 毅, 海力茜, 赵玉英. 天山岩黄芪化学成分研究 [J]. 中国药事, 2008, 22(7): 568-569.

[11] 孟正木, 何立文. 夏枯草化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 1995, 26(6): 329-331.

[12] 刘 青, 刘珍伶, 田 瑄. 荫生鼠尾草植物中的三萜类化学成分研究 [J]. 西北植物学报, 2007, 27(6): 1141-1146.

[13] 沈 杰, 叶蕴华, 周亚伟. 藏药甘青青兰的生物活性成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2009, 44(3): 170-175.

[14] Umbetova A K, Esirkegenova S Z, Chaudri I M, *et al.* Flavonoids of plants from the genus *Tamarix* [J]. *Chem Nat Compd*, 2004, 40(3): 297-298.

[15] Jin H K, Young H C, Sung M P, *et al*. Antioxidants and inhibitor of matrix metalloproteinase-1 expression from leaves of *Zostera marina* L. [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(2): 177-183.

[16] 赵巧丽, 吴增宝, 郑智慧, 等. 显脉羊蹄甲中酚酸类成分研究 [J]. 药学学报, 2011, 46(8): 946-950.

[17] 李 丰, 朱 训, 陈 敏. 川楝子化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 33(6): 910-912.

[18] 高 雪. 三种菊科植物和一种唇形科植物化学成分及其生物活性研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2007.

[19] 高玉敏, 王名洲, 王建平, 等. 金银花化学成分的研究 [J]. 中草药, 1995, 26(11): 568.

[20] 周道年. 复叶耳蕨和金星蕨化学成分及生物活性研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.

[21] 贾忠建, 刘自民, 王长增. 马先蒿属植物苯丙素苷成分研究 (I) [J]. 高等学校化学学报, 1992, 13(4): 481-482.

《中草药》杂志最新佳绩

《中草药》杂志在 2011 年荣获**第二届中国出版政府奖**（国家新闻出版行业的最高奖）基础上，2012 年又获丰收，《中草药》杂志喜获国家自然科学基金重点学术期刊专项资助，并荣获“2012 中国最具国际影响力学术期刊”。

2012 年版《中国科技期刊引证报告》（核心板）2012 年 12 月 7 日发布：《中草药》杂志 2011 年核心总被引频次 6 480，名列我国科技期刊第 14 位，中医学与中药学类期刊**第 1 名；核心影响因子 0.978**，基金论文比 0.75，权威因子 2270.20；综合评价总分 84.9，位列中医学与中药学类期刊第 1 名。连续 8 年（2005—2012 年）荣获“百种中国杰出学术期刊”。

中国知网（CNKI）《中国学术期刊影响因子年报》2012 年 12 月 26 日发布：《中草药》杂志总被引频次 16 314，影响因子 1.481，基金论文比 0.80，WEB 下载量 41.32 万次。

感谢广大读者、作者、审稿人、编委和各级领导对《中草药》杂志的关心和支持！