

DOI:10.3724/SP.J.1008.2014.00161

· 论 著 ·

## 宽叶缬草水溶性化学成分研究

祖先鹏, 张卫东, 韩竹箴, 李慧梁\*

第二军医大学药学院天然药物化学教研室, 上海 200433

**[摘要]** **目的** 研究宽叶缬草(*Valeriana officinalis* Linn. var. *latiofolia* Miq.)根的水溶性化学成分。**方法** 利用大孔树脂 Diaion HP-20 柱色谱、硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱等手段对宽叶缬草根的水溶性成分进行分离纯化,应用质谱、1D 核磁共振光谱(NMR)、2D NMR 等方法对分得的化合物进行结构鉴定。**结果和结论** 从宽叶缬草根中分离并鉴定了 13 个化合物,分别为甘西鼠尾甲苷 A(1)、当归棱子芹醇葡萄糖苷(2)、(-)-当归棱子芹醇-2-O-β-D-呋喃呋糖基-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷(3)、6-羟基-7-羟甲基-4-亚甲基六氢环戊吡喃-1(3H)-酮(4)、缬草苷 A(5)、双四氢呋喃木脂素-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(6)、(+)-松脂酚-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(7)、小蜡苷 I(8)、青木香苷 A(9)、(+)-1-羟基松脂酚-1-O-β-D-葡萄糖苷(10)、(+)-松脂酚-4,4'-O-二吡喃葡萄糖苷(11)、(+)-环橄榄脂素-6-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(12)、松柏苷(13)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

**[关键词]** 宽叶缬草;化学成分;单萜苷;环烯醚萜类;木脂素苷

**[中图分类号]** R 931.7 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 0258-879X(2014)02-0161-10

### Water soluble chemical constituents of *Valeriana officinalis* Linn. var. *latiofolia* Miq.

ZU Xian-peng, ZHANG Wei-dong, HAN Zhu-zhen, LI Hui-liang\*

Department of Natural Medicinal Chemistry, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

**[Abstract]** **Objective** To investigate the water soluble chemical constituents in the root of *Valeriana officinalis* Linn. var. *latiofolia* Miq. and to identify their structures. **Methods** The water soluble chemical constituents were isolated and purified by macroporous resin Diaion HP-20, silica gel and Sephadex LH-20; the chemical structures of the components were determined by MS, 1D NMR and 2D NMR spectral analysis. **Results and conclusion** Thirteen constituents were isolated and identified from the root of *Valeriana officinalis* Linn. var. *latiofolia*, including Ganxinoside A (1), (-)-angelicoidenol-2-O-β-D-glucopyranoside (2), (-)-angelicoidenol-2-O-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside (3), 6-hydroxy-7-(hydroxymethyl)-4-methylenehexahydrocyclopenta [c] pyran-1 (3H)-one (4), kanokoside A (5), prinsepiol-4-O-β-D-glucopyranoside (6), (+)-pinosresinol-4-O-β-D-glucopyranoside (7), sinenoside I (8), lanicepsides A (9), (+)-1-hydroxypinosresinol-1-O-β-D-glucoside (10), (+)-pinosresinol-4, 4'-O-bisglucopyranoside (11), (+)-cyclooolivil 6-O-β-D-glucopyranoside (12), and coniferin (13). All the 13 compounds are isolated from the root of *Valeriana officinalis* Linn. var. *latiofolia* Miq. for the first time.

**[Key words]** *Valeriana officinalis* Linn. var. *latiofolia* Miq.; chemical constituents; monoterpene glycoside; iridoids; lignin glycosides

[Acad J Sec Mil Med Univ, 2014, 35(2):161-170]

宽叶缬草(*Valeriana officinalis* Linn. var. *latiofolia* Miq.)为败酱科缬草属植物欧缬草(*Valeriana officinalis* L.)的变种,生于林下或沟边,海拔1 500 m以下,主产于我国东北至西南的广大地

区<sup>[1]</sup>。以根和根茎入药,性辛、苦、温,有宁心安神、理气止痛、清热止泻、祛风除湿的功效。民间常用于治疗肾虚失眠、腹胀腹泻、消化不良、痢疾以及头痛等症候。现代药理和临床实验研究表明,宽叶缬草

[收稿日期] 2013-08-28 [接受日期] 2013-10-14

[基金项目] 国家自然科学基金(81102335),上海市科委启明星计划(11QA1408200),上海活性天然产物制备工程技术研究中心(10DZ2251300)。Supported by National Natural Science Foundation of China (81102335), Rising Star Plan of Shanghai Science and Technology Committee (11QA1408200), and Shanghai Engineering Research Center for the Preparation of Bioactive Natural Products (10DZ2251300)。

[作者简介] 祖先鹏,硕士生。E-mail: zuxianpeng@126.com

\* 通信作者(Corresponding author)。Tel: 021-81871245, E-mail: faranli@hotmail.com

在镇静、抗抑郁、抗癫痫、调节血脂、抗脂质过氧化、保护肾脏、以及防治胆囊结石和心、脑血管系统疾病等方面均有显著作用<sup>[2-3]</sup>。本实验对宽叶缬草水层进行了化学成分的研究,从中分离并鉴定了13个化合物,所有化合物均为首次从该植物中分离得到<sup>[3]</sup>。

1 材料和方法

1.1 主要仪器及试剂 Bruker DRX-500 型核磁共振仪, TMS 为内标物; ESI-MS 用 Agilent LC/MSD Trap XCT 质谱仪测定; 大孔树脂 Diaion HP-20 填料购自日本三菱化工; 凝胶 Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 反相硅胶 ODS(粒径 40~70 μm) 为 Merck 公司产品; 硅胶 H、GF<sub>254</sub> 型、G 型薄层硅胶板均为烟台芝罘黄务硅胶开发试验厂生产; 试剂均为分析纯。

1.2 药材来源及鉴定 宽叶缬草于 2007 年 8 月采自贵州省高坡乡, 由第二军医大学药学院生药学教研

室张汉明教授鉴定为败酱科缬草属宽叶缬草(*Valeriana officinalis* Linn. var. *latifolia* Miq.) 的根, 标本保存于本教研室, 标本号为 No. 2007-08-18。

1.3 化学成分的提取分离 宽叶缬草根(9.8 kg) 经粉碎后以 10 倍量去离子水冷浸提取 2 次, 每次 24 h, 合并提取液。提取液上大孔吸附树脂柱, 先用 10 倍柱体积去离子水冲洗, 后用 10 倍柱体积 30% 乙醇洗脱并收集洗脱液, 浓缩得浸膏 100 g。浸膏加硅胶(100~200 目) 拌样, 上硅胶柱, 分别用氯仿-甲醇(10:1)、氯仿-甲醇-水(6:1:0.07)、氯仿-甲醇-水(5:1:0.06)、氯仿-甲醇-水(4:1:0.1)、氯仿-甲醇-水(3:1:0.1) 梯度洗脱, 利用正、反相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、制备薄层色谱等手段分离纯化, 得到化合物 1(4 mg)、2(14 mg)、3(20 mg)、4(25 mg)、5(10 mg)、6(55 mg)、7(4 mg)、8(35 mg)、9(10 mg)、10(15 mg)、11(7 mg)、12(17 mg)、13(7 mg)。各化合物结构式见图 1。

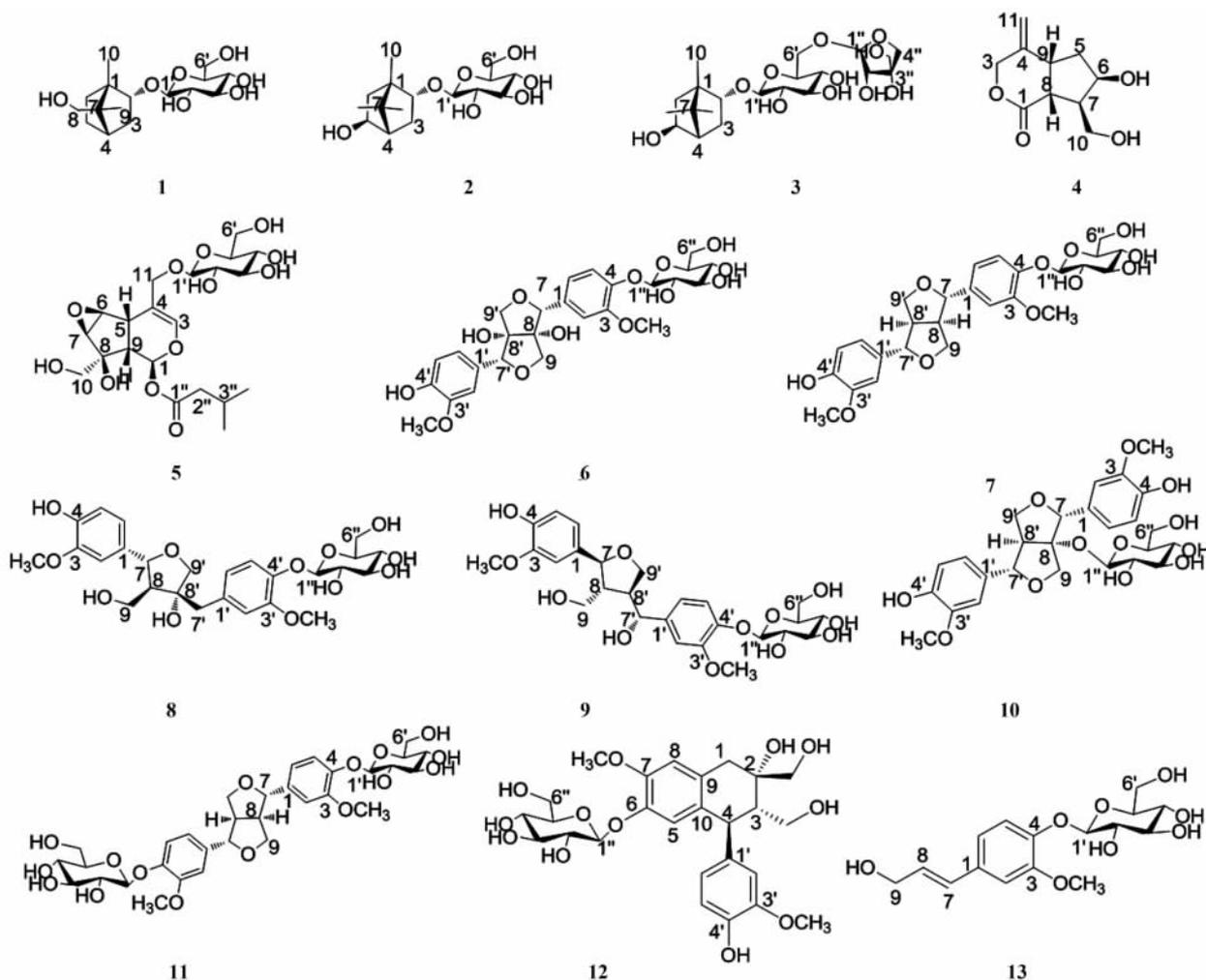


图 1 化合物 1~13 的结构式

Fig 1 Chemical structures of compound 1-13

## 2 结果

2.1 化合物 1 的结构鉴定 白色粉末,  $[\alpha]_D^{25} = -15.7^\circ (c, 0.27, \text{MeOH})$ , ESI-MS  $m/z$ : 355  $[M + Na]^+$ , 331  $[M - H]^-$ , 367  $[M + Cl]^-$ , 结合  $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$  及 DEPT 谱推测其分子式为  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_7$ 。计算其不饱和度为 3。 $^1\text{H NMR}$  谱结合 HSQC 谱, 高场区存在 2 个甲基质子信号 0.98(3H, s), 0.90(3H, s); 2 组羟甲基质子信号, 一组为 3.32(1H, d,  $J = 10.3$  Hz), 3.67(1H, d,  $J = 10.3$  Hz), 另一组为 3.67(1H, dd,  $J = 3.6, 11.7$  Hz), 3.88(1H, dd,  $J = 2.3, 12.5$  Hz); 在 3.16~4.24 之间存在 6 组连氧的次甲基质子信号, 其中 4.24(1H, d,  $J = 7.8$  Hz) 为糖的端基质子信号。 $^{13}\text{C NMR}$  谱和 DEPT 谱给出 16 个碳信号, 分别对应于 2 个甲基、5 个亚甲基、7 个次甲基以及 2 个季碳。 $^{13}\text{C NMR}$  谱还显示葡萄糖的端基碳信号 106.62(C-1') 以及 6' 位羟甲基碳信号 66.34(C-6'), 结合  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY 谱数据, 得到结构中存在葡萄糖片段, 同时根据端基质子的偶合常数, 可知该糖为  $\beta$  构型。 $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY 谱还显示苷元部分存在 -OCH-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 片段, 进一步分析 HMBC 谱, H-9 与 C-1、C-4、C-7 以及 C-8 远程相关, H-10 与 C-1、C-2、C-6 以及 C-7 远程相关, 构成烷型单萜骨架; 葡萄糖片段端基质子信号与苷元 C-2 (87.85) 存在明显相关, 证实葡萄糖连在苷元的 C-2 上。因此推测化合物 1 可能为烷型单萜苷结构。经与文献[4]数据对比, 鉴定化合物 1 为甘西鼠尾甲苷 A。化合物 1 的核磁数据见表 1。

2.2 化合物 2 的结构鉴定 无定形粉末,  $[\alpha]_D^{25} = -30.4^\circ (c, 0.03, \text{MeOH})$ , ESI-MS  $m/z$ : 355  $[M + Na]^+$ , 687  $[2M + Na]^+$ , 331  $[M - H]^-$ , 663  $[2M - H]^-$ , 结合  $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$  及 DEPT 谱推测其分子式为  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_7$ 。计算其不饱和度为 3。比较化合物 2 和化合物 1 的核磁数据(表 1)发现, 化合物 2 的骨架类型与化合物 1 相似, 化合物 2 也存在一个葡萄糖片段, 4.22(1H, d,  $J = 7.8$  Hz) 为葡萄糖的端基质子信号, 根据其偶合常数, 可知该糖为  $\beta$  构型。HMBC 谱显示, 该质子信号与苷元 C-2(82.57) 存在明显相关, 证明葡萄糖连在苷元的 C-2 上。与

化合物 1 不同的是,  $^1\text{H NMR}$  谱显示化合物 2 在高场区存在 3 个甲基质子信号 0.84(3H, s), 1.07(3H, s), 0.91(3H, s)。结合  $^{13}\text{C NMR}$  谱和 DEPT 谱, 3.84(1H, dd,  $J = 2.3, 7.6$  Hz) 处的次甲基质子信号推测该叔碳可能连羟基。HMBC 谱显示, 该质子(H-5)明显与 C-3、C-6 远程相关。经与文献[5-6]数据对比, 鉴定化合物 2 为当归棱子芹醇葡萄糖苷。化合物 2 的核磁数据见表 1。

2.3 化合物 3 的结构鉴定 白色无定形粉末,  $[\alpha]_D^{25} = -48.6^\circ (c, 1.6, \text{MeOH})$ , ESI-MS  $m/z$ : 487  $[M + Na]^+$ , 463  $[M - H]^-$ , 499  $[M + Cl]^-$ , 结合  $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$  及 DEPT 谱推测其分子式为  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_{11}$ 。计算其不饱和度为 4。比较化合物 3 和化合物 2 的核磁数据(表 1)发现, 化合物 3 比化合物 2 只多了 5 个碳信号, 推测化合物 3 的糖部分可能含有 11 个碳原子, 进一步比较数据, 可能为 1 个六碳糖和 1 个五碳糖的二聚糖。 $^1\text{H NMR}$  谱显示, 4.19(1H, d,  $J = 8.0$  Hz) 为葡萄糖的端基质子信号, 根据其偶合常数, 可知该糖为  $\beta$  构型。同时 HMBC 谱显示, 该质子信号与苷元 C-2(83.16) 存在明显相关, 证明葡萄糖连在苷元的 C-2 上。5.00(1H, d,  $J = 2.3$  Hz) 为另一个糖的端基质子信号, 根据其偶合常数, 可知该糖以  $\beta$  构型与葡萄糖相连。经与文献[7-8]数据对比, 鉴定化合物 3 为(-)-当归棱子芹醇-2-O- $\beta$ -D-呋喃芹菜糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。化合物 3 的核磁数据见表 1。

2.4 化合物 4 的结构鉴定 无色油状,  $[\alpha]_D^{25} = -13.5^\circ (c, 0.004, \text{MeOH})$ , ESI-MS  $m/z$ : 221  $[M + Na]^+$ , 419  $[2M + Na]^+$ , 197  $[M - H]^-$ , 395  $[2M - H]^-$ , 结合  $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$  及 DEPT 谱推测其分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 。计算其不饱和度为 4。 $^1\text{H NMR}$  谱显示有 1 个环外双键的烯氢信号 5.06(1H, s), 5.18(1H, s); 余下的 3 个亚甲基质子信号 4.73(2H, dd,  $J = 11.9, 27.2$  Hz), 1.66(1H, m), 2.16(1H, m), 3.82(2H, m); 4 个次甲基信号 4.38(1H, m), 2.40(1H, m), 3.00(1H, dd,  $J = 9.6, 11.4$  Hz), 3.47(1H, m)。 $^{13}\text{C NMR}$  显示环外双键的碳信号 143.66(C-4), 113.36(C-11) 以及 1 个酯羰基信号 176.95(C-1)。结合  $^{13}\text{C NMR}$  谱和 DEPT 谱, 化合物

4 共有 10 个碳信号,分别对应 4 个亚甲基、4 个次甲基、2 个季碳。同时  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY 谱显示,化合物 4 中存在  $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-$  片段。在 HMBC 谱中, H-11 与 C-3、C-9 远程相关, H-10 与 C-7、C-6、C-8 远程相关, H-8 与 C-1、C-9、C-7 远程相关。结合其不饱和度说明化合物 4 可能为含有 2 个环和 1 个环外双键的环烯醚萜内酯类化合物。经与文献[9]数据对比,鉴定化合物 4 为 6-羟基-7-羟甲基-4-亚甲基六氢环戊骈吡喃-1(3H)-酮。化合物 4 的 NMR 数

据:  $^1\text{H}$ NMR(500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 4.73(2H, dd,  $J=11.9, 27.2$  Hz, H-3), 1.66(1H, m, H-5a), 2.16(1H, m, H-5b), 4.38(1H, m, H-6), 2.40(1H, m, H-7), 3.00(1H, dd,  $J=9.6, 11.4$  Hz, H-8), 3.47(1H, m, H-9), 3.82(2H, m, H-10), 5.06(1H, s, H-11a), 5.18(1H, s, H-11b)。  $^{13}\text{C}$ NMR(125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 176.95(C-1), 72.08(C-3), 143.66(C-4), 40.95(C-5), 73.09(C-6), 51.59(C-7), 44.46(C-8), 40.48(C-9), 61.50(C-10), 113.36(C-11)。

表 1 化合物 1~3 的核磁数据( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz/500 MHz)

Tab 1 125 MHz for  $^{13}\text{C}$ NMR and 500 MHz for  $^1\text{H}$ NMR spectral data of compounds 1-3 in  $\text{CD}_3\text{OD}$

Position	Compound 1		Compound 2		Compound 3	
	$^{13}\text{C}$ NMR	$^1\text{H}$ NMR	$^{13}\text{C}$ NMR	$^1\text{H}$ NMR	$^{13}\text{C}$ NMR	$^1\text{H}$ NMR
1	57.50	—	48.33	—	48.38	—
2	87.85	4.13(m)	82.57	4.04(m)	83.16	3.98(m)
3a	40.16	1.19(m)	33.90	1.01(dd, 3.0, 13.5)	34.07	1.01(dd, 3.0, 13.5)
3b	—	2.16(m)	—	2.18(m)	—	2.20(m)
4	46.04	1.91(m)	53.18	1.69(d, 5.0)	53.15	1.69(d, 5.3)
5a	32.20	1.29(m)	75.49	3.84(dd, 2.3, 7.6)	75.49	3.84(dd, 3.4, 8.0)
5b	—	1.76(m)	—	—	—	—
6a	31.26	1.28(m)	39.32	1.31(br d, 13.9)	39.35	1.31(br d, 13.9)
6b	—	2.15(m)	—	2.48(dd, 8.0, 13.3)	—	2.46(dd, 8.0, 13.3)
7	53.56	—	50.64	—	50.71	—
8a	69.15	3.32(d, 10.3)	19.97	0.84(s)	20.03	0.85(s)
8b	—	3.67(d, 10.3)	—	—	—	—
9	17.68	0.98(s)	20.93	1.07(s)	20.99	1.07(s)
10	17.93	0.90(s)	12.98	0.91(s)	13.04	0.92(s)
1'	106.62	4.24(d, 7.8)	102.50	4.22(d, 7.8)	102.69	4.19(d, 8.0)
2'	78.70	3.16(m)	74.70	3.14(m)	74.70	3.13(m)
3'	81.74	3.34(m)	77.80	3.33(m)	76.41	3.34(m)
4'	81.38	3.22(m)	71.31	3.27(m)	71.37	3.26(m)
5'	75.25	3.34(m)	77.46	3.21(m)	77.74	3.33(m)
6'a	66.34	3.67(dd, 3.6, 11.7)	62.41	3.66(dd, 5.5, 11.7)	68.05	3.59(dd, 6.0, 11.2)
6'b	—	3.85(dd, 2.3, 12.5)	—	3.85(dd, 2.3, 11.7)	—	3.94(dd, 1.8, 11.2)
1''	—	—	—	—	110.44	5.00(d, 2.3)
2''	—	—	—	—	77.58	3.88(d, 2.3)
3''	—	—	—	—	80.18	—
4''a	—	—	—	—	74.60	3.75(d, 9.8)
4''b	—	—	—	—	—	3.93(d, 9.6)
5''	—	—	—	—	65.39	3.57(s)

2.5 化合物 5 的结构鉴定 白色粉末,  $[\alpha]_D^{25} = -137^\circ(c, 0.11, \text{MeOH})$ , ESI-MS  $m/z$ : 499  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 475  $[\text{M} - \text{H}]^-$ , 511  $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ , 结合  $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR 及 DEPT 谱推测其分子式为

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$ 。计算其不饱和度为 6。 $^1\text{H}$ NMR 谱显示有 1 个异戊酰基取代的质子信号 0.94(6H, d,  $J=6.6$  Hz), 2.02(1H, m), 2.17(2H, d,  $J=1.9$  Hz); 1 个烯氢信号 6.40(1H, d,  $J=1.6$  Hz); 4.03(1H, d,

$J=2.5$  Hz), 3.35(1H, d,  $J=2.5$  Hz) 为 2 个连氧的次甲基质子信号, 4.39(1H, d,  $J=7.8$  Hz) 为糖的端基质子信号。<sup>13</sup>CNMR 谱显示 1 个异戊酰基的碳信号 172.56 (C-1''), 43.72 (C-2''), 26.44 (C-3''), 22.19 (C-4''), 22.22 (C-5''); 一组双键碳信号 142.19 (C-3), 108.82 (C-4); 1 个三元含氧环结构的碳信号 59.30 (C-6), 59.77 (C-7); 还显示葡萄糖的端基碳信号 101.66 (C-1') 以及 6' 位羟甲基碳信号 62.48 (C-6')。同时结合 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱数据, 得到结构中存在葡萄糖片段, 同时根据端基质子的偶合常数, 可知该糖为  $\beta$  构型。<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱中存在 H-5/H-9/H-1 明显相关的 -CH-CH-CH- 片段。HMBC 谱中, H-11 明显与 C-3、C-4、C-5、C-1' 远程相关, H-1 明显与 C-3、C-4、C-1'' 远程相关, H-6 明显与 C-5、C-9 远程相关, H-7 明显与 C-8、C-9 远程相关, H-10 明显与 C-7 远程相关。结合不饱和度推测化合物 **5** 可能为含有 1 个异戊酰基和 1 个含氧三元环的环烯醚萜苷类化合物。经与文献[10]数据对比, 鉴定化合物 **5** 为缬草苷 A。化合物 **5** 的 <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 数据: 6.39(1H, d,  $J=4.8$  Hz, H-1), 6.40(1H, d,  $J=1.6$  Hz, H-3), 3.07(1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-5), 4.03(1H, d,  $J=2.5$  Hz, H-6), 3.35(1H, d,  $J=2.5$  Hz, H-7), 2.01(1H, d,  $J=7.8$  Hz, H-9), 3.68(2H, d,  $J=3.7$  Hz, H-10), 4.24(1H, d,  $J=11.9$  Hz, H-11a), 4.34(1H, d,  $J=11.9$  Hz, H-11b), 4.39(1H, d,  $J=7.8$  Hz, glu-H-1'), 3.20(1H, dd,  $J=8.0, 9.2$  Hz, glu-H-2'), 3.36(1H, m, glu-H-3'), 3.27(2H, m, glu-H-4', 5'), 3.65(1H, m, glu-H-6'a), 3.88(1H, d,  $J=1.5, 11.2$  Hz, glu-H-6'b), 2.17(2H, d,  $J=1.9$  Hz, isovaleryl-H-2''), 2.02(1H, m, isovaleryl-H-3''), 0.94(6H, d,  $J=6.6$  Hz, isovaleryl-H-4'', 5'')。<sup>13</sup>CNMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD): 90.16 (C-1), 142.19 (C-3), 108.82 (C-4), 35.02 (C-5), 59.30 (C-6), 59.77 (C-7), 79.69 (C-8), 42.99 (C-9), 66.64 (C-10), 69.10 (C-11), 101.66 (glu-C-1'), 74.74 (glu-C-2'), 77.80 (glu-C-3'), 71.41 (glu-C-4'), 77.57 (glu-C-5'), 62.48 (glu-C-6'), 172.56 (isovaleryl-C-1''), 43.72 (isovaleryl-C-2''), 26.44 (isovaleryl-C-3''), 22.19 (isovaleryl-C-4''), 22.22 (isovaleryl-C-5'')。

2.6 化合物 **6** 的结构鉴定 白色无定形粉末,  $[\alpha]_D^{25} = -25.3^\circ$  (c, 1.0, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 575  $[M+Na]^+$ , 587  $[M+Cl]^-$ , 结合 <sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>CNMR 及 DEPT 谱推测其分子式为 C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>13</sub>。计算其不饱和度为 11, 推测可能含有 2 个苯环。<sup>1</sup>H NMR 谱中, 7.03(1H, d,  $J=1.6$  Hz), 6.78(1H, d,  $J=8.0$  Hz), 6.84(1H, dd,  $J=1.6, 8.0$  Hz) 构成苯环的一组 ABX 型偶合质子信号; 7.09(1H, d,  $J=1.6$  Hz), 7.14(1H, d,  $J=8.5$  Hz), 6.93(1H, dd,  $J=1.6, 8.5$  Hz) 构成另一个苯环的 ABX 型偶合质子信号; 2 个甲氧基信号 3.84(6H, s); 4.95(1H, s), 4.99(1H, s) 为 2 个连氧的次甲基质子信号; 3.98(2H, d,  $J=9.4$  Hz), 4.10(2H, d,  $J=9.4$  Hz) 为 2 个连氧的亚甲基质子信号; 4.89(1H, d,  $J=7.3$  Hz) 为糖的端基质子信号。<sup>13</sup>CNMR 谱显示了葡萄糖的端基碳信号 102.36 (C-1'') 以及 6'' 位羟甲基碳信号 62.12 (C-6''), 同时结合 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱数据, 得到结构中存在葡萄糖片段, 同时根据端基质子的偶合常数, 可知该糖为  $\beta$  构型。HMBC 谱显示, 该质子信号与苷元 C-4 (147.16) 存在明显相关, 证明葡萄糖连在苷元的 C-4 上。除去 2 个苯环和 1 个葡萄糖, 尚余 2 个不饱和度, 推测化合物 **6** 可能为双环氧木脂素苷类化合物。经与文献[11]数据对比, 鉴定化合物 **6** 为双四氢呋喃木脂素-4-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。化合物 **6** 的核磁数据见表 2、表 3。

2.7 化合物 **7** 的结构鉴定 白色粉末,  $[\alpha]_D^{25} = +9.7^\circ$  (c, 0.61, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 543  $[M+Na]^+$ , 519  $[M-H]^-$ , 555  $[M+Cl]^-$ , 结合 <sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>CNMR 及 DEPT 谱推测其分子式为 C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>。计算其不饱和度为 11, 推测可能含有 2 个苯环。比较化合物 **7** 和化合物 **6** 的 <sup>1</sup>H NMR 谱和 <sup>13</sup>CNMR 谱 (表 2、表 3) 发现, 化合物 **7** 与化合物 **6** 很相似, 只是化合物 **7** 的 8 位和 8' 位为 2 个次甲基 3.13(2H, m, H-8, H-8'), 无取代的羟基。<sup>13</sup>CNMR 谱显示其化学位移分别为 54.97 (C-8)、55.16 (C-8')。以上数据与文献[12]报道的基本一致, 鉴定化合物 **7** 为 (+)-松脂酚-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。化合物 **7** 的核磁数据见表 2、表 3。

表 2 化合物 6~11 的氢谱数据(CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  
Tab 2 500 MHz for <sup>1</sup>H NMR spectral data of compound 6-11 in CD<sub>3</sub>OD

Position	6	7	8	9	10	11
2	7.03(d,1.6)	7.03(d,1.8)	7.14(d,1.8)	6.93(d,1.8)	7.10(d,1.8)	7.03(d,2.0)
5	6.78(d,8.0)	7.14(d,8.5)	6.74(d,8.2)	6.76(d,8.0)	6.72(d,8.0)	7.14(d,8.2)
6	6.84(dd,1.6,8.0)	6.92(dd,1.8,8.5)	6.87(dd,1.8,8.2)	6.79(dd,1.8,8.0)	6.86(dd,1.8,8.0)	6.91(dd,2.0,8.2)
7	4.95(s)	4.76(d,4.4)	4.72(d,7.1)	4.61(d,7.6)	4.69(s)	4.76(d,4.1)
8	—	3.13(m)	2.30(m)	1.89(m)	—	3.12(m)
9a	3.98(d,9.4)	3.86(m)	3.74(d,5.5)	3.23(m)	3.94(d,10.5)	3.89(m)
9b	4.10(d,9.4)	4.24(m)	3.81(d,9.4)	3.23(m)	4.39(d,10.5)	4.25(m)
2'	7.09(d,1.6)	6.94(d,1.8)	7.00(d,1.8)	6.95(d,1.8)	7.04(d,1.8)	7.03(d,2.0)
5'	7.14(d,8.5)	6.76(d,8.2)	7.09(d,8.2)	7.11(d,8.2)	6.81(d,8.2)	7.14(d,8.2)
6'	6.93(dd,1.6,8.5)	6.81(dd,1.8,8.2)	6.84(dd,1.8,8.2)	6.84(dd,1.8,8.2)	6.88(dd,1.8,8.2)	6.91(dd,2.0,8.2)
7'	4.99(s)	4.71(d,4.4)	2.99(d,13.9)	4.54(d,8.2)	4.82(s)	4.76(d,4.1)
8'	—	3.13(m)	—	2.54(m)	3.40(m)	3.12(m)
9'a	3.98(d,9.4)	3.86(m)	3.59(d,9.2)	3.39(m)	3.80(dd,5.8,9.0)	3.89(m)
9'b	4.10(d,9.4)	4.24(m)	3.80(d,9.4)	4.24(dd,4.5,8.9)	4.49(t,8.7)	4.25(m)
1''	4.89(d,7.3)	4.87(d,7.3)	4.87(d,7.3)	4.86(d,7.3)	4.34(d,7.6)	4.87(d,7.3)
2''	3.49(m)	3.48(m)	3.49(m)	3.47(m)	3.03(m)	3.48(m)
3''	3.47(m)	3.46(m)	3.47(m)	3.45(m)	3.14(m)	3.45(m)
4''	3.39(m)	3.39(m)	3.40(m)	3.39(m)	3.15(m)	3.39(m)
5''	3.39(m)	3.39(m)	3.40(m)	3.39(m)	2.89(m)	3.39(m)
6''a	3.68(dd,4.6,12.1)	3.68(dd,5.3,12.1)	3.69(dd,4.8,12.0)	3.68(dd,5.0,12.1)	3.51(dd,5.7,12.1)	3.68(dd,5.0,11.9)
6''b	3.85(dd,6.2,12.8)	3.86(dd,2.5,10.5)	3.85(dd,3.2,11.0)	3.86(m)	3.68(dd,2.3,11.9)	3.84(m)
3-OCH <sub>3</sub>	3.84(s)	3.86(s)	3.84(s)	3.84(s)	3.84(s)	3.87(s)
3'-OCH <sub>3</sub>	3.84(s)	3.86(s)	3.85(s)	3.83(s)	3.88(s)	3.87(s)
1'''	—	—	—	—	—	4.87(d,7.3)
2'''	—	—	—	—	—	3.48(m)
3'''	—	—	—	—	—	3.45(m)
4'''	—	—	—	—	—	3.39(m)
5'''	—	—	—	—	—	3.39(m)
6'''	—	—	—	—	—	3.68(dd,5.0,11.9)
	—	—	—	—	—	3.84(m)

2.8 化合物 8 的结构鉴定 白色晶体,  $[\alpha]_D^{25} = -46.7^\circ (c, 0.016, \text{MeOH})$ , ESI-MS  $m/z$ : 561  $[M + Na]^+$ , 573  $[M + Cl]^-$ , 结合 <sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR 及 DEPT 谱推测其分子式为 C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>12</sub>。计算其不饱和度为 10, 推测可能含有 2 个苯环。<sup>1</sup>H NMR 谱显示, 7.14(1H, d,  $J = 1.8$  Hz), 6.74(1H, d,  $J = 8.2$  Hz), 6.87(1H, dd,  $J = 1.8, 8.2$  Hz) 构成苯环的一组 ABX 型偶合质子信号; 7.00(1H, d,  $J = 1.8$  Hz), 7.09(1H, d,  $J = 8.2$  Hz), 6.84(1H, dd,  $J = 1.8, 8.2$  Hz) 构成另一个苯环的一组 ABX 型偶合质子信号; 3.84(3H, s), 3.85(3H, s) 为 2 个甲氧基信号; 4.72(1H, d,  $J = 7.1$  Hz) 为连氧的次甲基质子信号; 3.74(1H, d,  $J = 5.5$  Hz), 3.81(1H, d,

$J = 9.4$  Hz) 为羟甲基的 2 个质子信号; 4.87(1H, d,  $J = 7.3$  Hz) 为糖的端基质子信号。<sup>13</sup>C NMR 谱显示了葡萄糖的端基碳信号 102.56(C-1'') 以及 6'' 位羟甲基碳信号 62.12(C-6''), 同时结合 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱数据, 得到结构中存在葡萄糖片段, 同时根据端基质子的偶合常数, 可知该糖为 β 构型。

HMBC 谱显示, 该质子信号与苷元 C-4' (146.21) 存在明显相关, 证明葡萄糖连在苷元的 C-4' 上。除去苯环和 1 个葡萄糖, 尚余 1 个不饱和度, 推测化合物 8 为单环氧木脂素苷类化合物。以上数据与文献[13-14]报道的基本一致, 鉴定化合物 8 为小蜡苷 I。化合物 8 的核磁数据见表 2、表 3。

表 3 化合物 6~11 的碳谱数据 (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz)Tab 3 125 MHz for <sup>13</sup>CNMR spectral data of compound 6-11 in CD<sub>3</sub>OD

Position	6	7	8	9	10	11
1	129.16	137.10	134.89	134.28	128.16	137.06
2	112.48	111.26	111.17	110.65	113.65	111.24
3	148.27	150.61	148.61	148.60	147.97	150.59
4	147.16	147.11	146.77	146.71	147.06	147.10
5	115.32	117.67	115.33	115.56	114.81	117.66
6	121.26	119.39	120.40	119.81	122.02	119.39
7	88.59	86.71	85.38	84.57	89.59	86.69
8	88.95	54.97	61.57	53.09	98.79	55.14
9	76.36	72.28	60.38	61.76	72.86	72.41
1'	132.79	133.36	133.68	139.15	132.73	102.47
2'	113.11	110.58	115.74	111.80	110.31	74.51
3'	149.94	148.73	149.89	150.29	148.91	77.44
4'	147.00	146.95	146.21	147.04	146.89	70.94
5'	117.01	115.68	117.34	117.16	115.88	77.81
6'	121.05	119.66	123.61	120.26	119.50	62.10
7'	88.30	87.11	40.29	75.80	86.40	-
8'	88.81	55.16	82.10	50.30	59.87	-
9'	76.42	72.34	77.52	70.87	71.78	-
1''	102.36	102.48	102.56	102.45	99.65	-
2''	74.48	74.52	74.53	74.49	74.43	-
3''	77.36	77.46	77.40	77.43	77.93	-
4''	70.93	70.94	70.97	70.95	70.76	-
5''	77.68	77.82	77.74	77.78	77.57	-
6''	62.12	62.11	62.12	62.12	62.06	-
3-OCH <sub>3</sub>	56.15	56.02	56.01	56.05	56.14	56.38
3'-OCH <sub>3</sub>	56.46	56.36	56.38	56.29	56.19	-

2.9 化合物 **9** 的结构鉴定 白色无定形粉末,  $[\alpha]_D^{25} = -64^\circ (c, 0.15, \text{MeOH})$ , ESI-MS  $m/z$ : 561  $[M+Na]^+$ , 537  $[M-H]^-$ , 573  $[M+Cl]^-$ , 结合 <sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR 及 DEPT 谱推测其分子式为 C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>12</sub>。计算其不饱和度为 10, 推测可能含有 2 个苯环。比较化合物 **9** 和化合物 **8** 的 <sup>1</sup>HNMR 谱和 <sup>13</sup>CNMR 谱(表 2、表 3)发现, 化合物 **9** 和化合物 **8** 很相似, 只是将化合物 **8** 的 8' 位上的羟基移到了 7' 位上。<sup>1</sup>HNMR 谱显示, 4.54(1H, d,  $J=8.2$  Hz), 4.61(1H, d,  $J=7.6$  Hz) 为 2 个连氧的次甲基质子信号。<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>HCOSY 谱中, 化合物 **9** 的 H-7'/H-8'/H-9' 明显相关存在 -CH-CH-CH<sub>2</sub>- 的片段, 这也证明了上述一点。经与文献[15]数据对比, 鉴定化合物 **9** 为青木香苷 A。化合物 **9** 的核磁数据见表 2、表 3。

2.10 化合物 **10** 的结构鉴定 白色无定形粉末,  $[\alpha]_D^{25} = -15.3^\circ (c, 0.045, \text{MeOH})$ , ESI-MS  $m/z$ :

559  $[M+Na]^+$ , 535  $[M-H]^-$ , 结合 <sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR 及 DEPT 谱推测其分子式为 C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>12</sub>。计算其不饱和度为 11, 推测可能含有 2 个苯环。<sup>1</sup>HNMR 谱显示, 7.10(1H, d,  $J=1.8$  Hz), 6.72(1H, dd,  $J=8.0$  Hz), 6.86(1H, d,  $J=1.8, 8.0$  Hz) 构成苯环的一组 ABX 型偶合质子信号; 7.04(1H, d,  $J=1.8$  Hz), 6.81(1H, d,  $J=8.2$  Hz), 6.88(1H, dd,  $J=1.8, 8.2$  Hz) 构成另一个苯环的一组 ABX 型偶合质子信号; 3.84(3H, s), 3.88(3H, s) 为 2 个甲氧基信号; 4.69(1H, s), 4.82(1H, s) 为 2 个连氧的次甲基质子信号; 3.80(1H, dd,  $J=5.8, 9.0$  Hz), 4.49(1H, t,  $J=8.7$  Hz), 3.94(1H, d,  $J=10.5$  Hz), 4.39(1H, d,  $J=10.5$  Hz) 为 2 个连氧的亚甲基质子信号; 4.34(1H, d,  $J=7.6$  Hz) 为糖的端基质子信号。<sup>13</sup>CNMR 谱显示了葡萄糖的端基碳信号 99.65(C-1'') 以及 6'' 位羟甲基碳信号 62.06(C-6''),

同时结合 $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY 谱数据,得到结构中存在葡萄糖片段,同时根据端基质子的偶合常数,可知该糖为 $\beta$ 构型。HMBC 谱显示,该质子信号与苷元 C-8 (98.79)存在明显相关,证明葡萄糖连在苷元的 C-8 上。除去 2 个苯环和 1 个葡萄糖,尚余 2 个不饱和度,推测化合物 **10** 可能为双环氧木脂素苷类化合物。与化合物 **7** 不同的是,化合物 **10** 的葡萄糖基连在 C-8 上, HMBC 谱也证实了这一点。经与文献[16-17]数据对比,鉴定化合物 **10** 为(+)-1-羟基松脂酚-1-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。化合物 **10** 的核磁数据见表 2、表 3。

2.11 化合物 **11** 的结构鉴定 白色粉末,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -24.4^\circ (c, 0.11, \text{MeOH})$ , ESI-MS  $m/z$ : 705  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 681  $[\text{M} - \text{H}]^-$ , 717  $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ , 结合 $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR 及 DEPT 谱推测其分子式为  $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_{16}$ 。计算其不饱和度为 12, 推测可能含有 2 个苯环。 $^1\text{H}$ NMR 谱显示, 7.03(1H, d,  $J = 2.0$  Hz), 7.14(1H, d,  $J = 8.2$  Hz), 6.91(1H, dd,  $J = 2.0, 8.2$  Hz) 构成苯环的一组 ABX 型偶合质子信号; 3.87(3H, s) 为甲氧基信号; 4.76(1H, d,  $J = 4.1$  Hz) 为 1 个连氧的次甲基质子信号; 3.89(1H, m), 4.25(1H, m) 为 1 个连氧的亚甲基质子信号; 4.87(1H, d,  $J = 7.3$  Hz) 为糖的端基质子信号。 $^{13}\text{C}$ NMR 谱显示了葡萄糖的端基碳信号 102.47(C-1') 以及 6' 位羟甲基碳信号 62.10(C-6'), 同时结合 $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY 谱数据, 得到结构中存在葡萄糖片段, 同时根据端基质子的偶合常数, 可知该糖为 $\beta$ 构型。HMBC 谱显示, 该质子信号与苷元 C-4(147.10)存在明显相关, 证明葡萄糖连在苷元的 C-4 上。结合其相对分子质量, 推测化合物 **11** 可能为具有对称结构的双环氧木脂素苷类化合物。以上数据与文献[18]报道的基本一致, 鉴定化合物 **11** 为(+)-松脂酚-4,4'-O-二吡喃葡萄糖苷。化合物 **11** 的核磁数据见表 2、表 3。

2.12 化合物 **12** 的结构鉴定 白色粉末,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +18^\circ (c, 1.56, \text{MeOH})$ , ESI-MS  $m/z$ : 561  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 537  $[\text{M} - \text{H}]^-$ , 573  $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ , 结合 $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR 及 DEPT 谱推测其分子式为  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{12}$ 。计算其不饱和度为 10, 推测可能含有 2 个苯环。 $^1\text{H}$ NMR 谱显示, 6.71(1H, d,  $J = 2.1$  Hz),

6.77(1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.67(1H, dd,  $J = 2.1, 8.0$  Hz) 构成苯环的一组 ABX 型偶合质子信号; 3.79(3H, s), 3.82(3H, s) 为 2 个甲氧基信号; 3.59(1H, d,  $J = 11.2$  Hz), 3.78(1H, d,  $J = 3.9$  Hz), 3.57(1H, d,  $J = 9.2$  Hz), 3.82(1H, d,  $J = 6.9$  Hz) 为 2 个羟甲基质子信号; 4.36(1H, d,  $J = 7.8$  Hz) 为糖的端基质子信号。 $^{13}\text{C}$ NMR 谱显示了葡萄糖的端基碳信号 103.01(C-1'') 以及 6'' 位羟甲基碳信号 61.62(C-6''), 同时结合 $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY 谱数据, 得到结构中存在葡萄糖片段, 同时根据端基质子的偶合常数, 可知该糖为 $\beta$ 构型。HMBC 谱显示, 该质子信号与苷元 C-6(145.76)存在明显相关, 证明葡萄糖连在苷元的 C-6 上。除去 2 个苯环和 1 个葡萄糖, 尚余 1 个不饱和度, 推测化合物 **12** 可能为环木脂素苷类化合物。经与文献[19-20]数据对比, 鉴定化合物 **12** 为(+)-环橄榄脂素-6-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。化合物 **12** 的 NMR 数据:  $^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 3.79(3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.82(3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 2.65(1H, d,  $J = 17.0$  Hz, H-1a), 3.24(1H, d,  $J = 17.0$  Hz, H-1b), 3.59(1H, d,  $J = 11.2$  Hz, H-2a<sub>1</sub>), 3.78(1H, d,  $J = 3.9$  Hz, H-2a<sub>2</sub>), 3.57(1H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-3a<sub>1</sub>), 3.82(1H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-3b<sub>2</sub>), 2.07(1H, m, H-3), 4.07(1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-4), 6.72(1H, m, H-5), 6.51(1H, m, H-8), 6.71(1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-2'), 6.77(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.67(1H, d,  $J = 2.1, 8.0$  Hz, H-6'), 4.36(1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1''), 3.37(1H, m, H-2''), 2.94(1H, m, H-3''), 3.38(2H, m, H-4''), 3.29(1H, m, H-5''), 3.65(2H, d,  $J = 3.4$  Hz, H-6'')。  $^{13}\text{C}$ NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 39.56(C-1), 74.54(C-2), 68.94(C-2a), 46.86(C-3), 60.46(C-3a), 44.65(C-4), 113.54(C-5), 145.76(C-6), 148.42(C-7), 118.71(C-8), 129.40(C-9), 133.64(C-10), 56.02(7-OCH<sub>3</sub>), 56.42(3'-OCH<sub>3</sub>), 137.78(C-1'), 113.35(C-2'), 148.73(C-3'), 145.86(C-4'), 115.73(C-5'), 123.22(C-6'), 103.01(C-1''), 74.23(C-2''), 77.55(C-3''), 70.41(C-4''), 77.43(C-5''), 61.62(C-6'')。

2.13 化合物 **13** 的结构鉴定 白色无定形粉末,

ESI-MS  $m/z$ : 365 $[M+Na]^+$ , 683 $[2M-H]^-$ , 结合<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR 及 DEPT 谱推测其分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>。计算其不饱和度为 6, 推测可能含有 1 个苯环。<sup>1</sup>HNMR 谱显示, 7.06(1H, d,  $J=1.8$  Hz), 7.10(1H, d,  $J=8.5$  Hz), 6.94(1H, dd,  $J=1.8, 8.5$  Hz) 构成苯环的一组 ABX 型偶合质子信号; 6.54(1H, d,  $J=15.8$  Hz), 6.27(1H, dt,  $J=5.7, 15.8$  Hz) 为 1 组烯氢信号; 3.86(3H, s) 为 1 个甲氧基信号; 4.88(1H, d,  $J=7.6$  Hz) 为糖的端基质子信号。<sup>13</sup>CNMR 谱显示 1 个双键的碳信号 130.88 (C-7)、128.49 (C-8) 和葡萄糖的端基碳信号 102.35 (C-1') 以及 6'' 位羟甲基碳信号 62.11 (C-6'), 同时结合<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱数据, 得到结构中不存在葡萄糖片段, 同时根据端基质子的偶合常数, 可知该糖为  $\beta$  构型。HMBC 谱显示, 该质子信号与苷元 C-4 (147.23) 存在明显相关, 证明葡萄糖连在苷元的 C-4 上。经与文献[21-22] 数据对比, 鉴定化合物 **13** 为松柏苷。化合物 **13** 的 NMR 数据: <sup>1</sup>HNMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD): 7.06(1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-2), 7.10(1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-5), 6.94(1H, dd,  $J=1.8, 8.5$  Hz, H-6), 6.54(1H, d,  $J=15.8$  Hz, H-7), 6.27(1H, dt,  $J=5.7, 15.8$  Hz, H-8), 4.20(2H, dd,  $J=1.4, 5.7$  Hz, H-9), 3.86(3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 4.88(1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-1'), 3.48(1H, m, H-2'), 3.47(1H, m, H-3'), 3.39(1H, m, H-4', 5'), 3.68(1H, dd,  $J=5.0, 11.9$  Hz, H-6' a), 3.86(1H, m, H-6' b)。<sup>13</sup>CNMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD): 133.28 (C-1), 110.99 (C-2), 150.49 (C-3), 147.23 (C-4), 117.53 (C-5), 120.34 (C-6), 130.88 (C-7), 128.49 (C-8), 63.32 (C-9), 56.32 (3-OCH<sub>3</sub>), 102.35 (C-1'), 74.51 (C-2'), 77.46 (C-3'), 70.94 (C-4'), 77.82 (C-5'), 62.11 (C-6')。

### 3 讨论

在以往的化学成分研究中, 对宽叶缬草中的小极性成分, 尤其是挥发性成分研究居多, 而对极性较大的成分研究鲜见报道。例如王立群等<sup>[23]</sup> 通过 GC-MS 分析, 与标准图谱对照, 鉴定挥发油中已知成分, 主要以单萜和倍半萜类成分为主; 杨乾等<sup>[24]</sup>

研究了宽叶缬草的化学成分及药理活性方面的进展, 其化学成分主要有挥发油类和环烯醚萜类成分; Wang 等<sup>[25-26]</sup> 从湖北产宽叶缬草的根中小极性部位发现并报道了 11 个倍半萜化合物。根据文献报道, 宽叶缬草中的小极性的挥发性成分具有镇静、抗抑郁等药理活性。本研究主要对宽叶缬草的水溶性化学成分进行了初步研究, 我们分离得到 13 个化合物, 其中化合物 **1~3** 是单萜苷类化合物, 化合物 **4** 和 **5** 是环烯醚萜类化合物, 化合物 **6~12** 是木脂素苷类化合物, 化合物 **13** 为苯丙素苷类化合物, 且均为首次从该植物中分离得到。由结果可见, 宽叶缬草的水溶性成分主要以苯丙素及木脂素苷类为主, 同时有少量的单萜苷和环烯醚萜苷, 经查阅文献发现, 木脂素苷类化合物成分虽无显著的镇静作用, 但具有调节血脂、抗脂质过氧化等药理作用。本研究结果不仅丰富了对该植物次生代谢产物结构类型的认识, 同时为宽叶缬草的合理临床应用提供了新的科学依据。

### 4 利益冲突

所有作者声明本文不涉及任何利益冲突。

### [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 73 卷第一分册)[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 32-33.
- [2] 中国药材公司. 中国中药资源志要[M]. 北京: 科学出版社, 1994: 1215-1216.
- [3] 王有为, 陈倩. 中国宽叶缬草药用功效研究概况[J]. 亚太传统医药, 2005(3): 69-71.
- [4] 杨阳, 吴志军, 杨颖博, 来威, 孙连娜, 陈万生. 甘肃鼠尾草中三个新的萜类化合物[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32: 1318-1322.
- [5] 蒲首丞, 郭远强, 高文远. 天胡荽化学成分的研究[J]. 中草药, 2010, 41: 1440-1442.
- [6] Takeuchi H, Lu Z G, Fujita T. New monoterpene glucoside from the aerial parts of thyme (*Thymus vulgaris* L.) [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2004, 68: 1131-1134.
- [7] Kitajima J, Okamura C, Ishikawa T, Tanaka Y. Monoterpene glycosides of *Glehnia littoralis* root and rhizoma [J]. Chem Pharmaceut Bull, 1998, 46: 1595-1598.

- [8] 闫福林,董 丽,刘振岭,晁淑军,郝永兵. 长毛三脉紫菀化学成分的研究[J]. 新乡医学院学报,2007,24:548-550.
- [9] Zhang Y, Lu Y, Zhang L, Zheng Q T, Xu L Z, Yang S L. Terpenoids from the roots and rhizomes of *Nardostachys chinensis* [J]. J Nat Prod, 2005, 68: 1131-1133.
- [10] Kuruüzüm-UzüA, Güvenalp Z, Omür Demirezer L, Bergere I, Stroöch K, Zeeck A. 4'-Deoxy iridoid glycosides from *Centranthus longiflorus* [J]. Phytochemistry, 2002, 61: 937-941.
- [11] Piccinelli A L, Arana S, Caceres A, di Villa Bianca Rd, Sorrentino R, Rastrelli L. New lignans from the roots of *Valeriana prionophylla* with antioxidative and vasorelaxant activities[J]. J Nat Prod, 2004, 67: 1135-1140.
- [12] 张彦龙,曾伟民,王慧荣,朱 丽,徐洪亮,匡海学. 香鳞毛蕨中木脂素类抗氧化活性成分的研究[J]. 中草药, 2008, 39: 343-346.
- [13] Gao B B, She G M, She D M. Chemical constituents and biological activities of plants from the genus *Ligustrum* [J]. Chem Biodivers, 2013, 10: 96-128.
- [14] 欧阳明安. 女贞小蜡树的木脂素及黄酮类配糖体成分研究[J]. 中草药, 2003, 34: 196-198.
- [15] Zhou Z W, Yin S, Wang X N, Fan C Q, Li H, Yue J M. Two new lignan glycosides from *Saussurea laniceps* [J]. Helv Chim Acta, 2007, 90: 951-956.
- [16] Yang M C, Lee K H, Kim K H, Choi S U, Lee K R. Lignan and terpene constituents from the aerial parts of *Saussurea pulchella* [J]. Arch Pharm Res, 2007, 30: 1067-1074.
- [17] Kang H S, Chung H Y, Byun D S, Choi J S. Further isolation of antioxidative (+)-1-hydroxypinoresinol-1-O-beta-D-glucoside from the rhizome of *Salvia miltiorrhiza* that acts on peroxynitrite, total ROS and 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical [J]. Arch Pharm Res, 2003, 26: 24-27.
- [18] 杨 鑫,丁 怡,张东明. 毛冬青中木质素苷类化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32: 1303-1305.
- [19] 刘春力,段营辉,戴 毅,姚新生. 甘松根化学成分研究[J]. 中药材, 2011, 34: 1216-1219.
- [20] Sugiyama M, Nagayama E, Kikuehi M. Lignan and phenylpropanoid glycosides from *Osmanthus asiaticus* [J]. Phytochemistry, 1993, 33: 1215-1219.
- [21] Güvenalp Z, Özbek H, Kuruüzüm-Uz A, Kazaz C, Demirezer L Ö. Secondary metabolites from *Nepeta heliotropifolia* [J]. Turk J Chem, 2009, 33: 667-675.
- [22] 杨竹雅,卫莹芳,周志宏,马晓霞. 厚朴叶中具血管活性作用部位的化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44: 260-264.
- [23] 王立群,熊义涛,陶福华,李念群. 宽叶缬草挥发油成分分析[J]. 中药材, 1999, 22: 298-299.
- [24] 杨 乾,鞠爱华,白万富,陈鹏飞. 宽叶缬草的化学成分及药理活性研究进展[J]. 中国现代应用药学, 2008, 25: 613-616.
- [25] Wang P C, Ran X H, Chen R, Luo H R, Liu Y Q, Zhou J, et al. Germacrane-type sesquiterpenoids from the roots of *Valeriana officinalis* var. *latifolia* [J]. J Nat Prod, 2010, 73: 1563-1567.
- [26] Wang P C, Ran X H, Luo H R, Hu J M, Chen R, Ma Q Y, et al. Volvalerelactones A and B, two new sesquiterpenoid lactones with an unprecedented skeleton from *Valeriana officinalis* var. *latifolia* [J]. Org Lett, 2011, 13: 3036-3039.

[本文编辑] 尹 茶