

飞机草地上部分化学成分研究

纳 智^{1*}, 冯玉龙², 许又凯¹

1. 中国科学院西双版纳热带植物园 热带植物资源开放实验室, 云南 勐腊 666303

2. 中国科学院西双版纳热带植物园 热带森林生态学重点实验室, 云南 勐腊 666303

摘要: 目的 研究飞机草 *Eupatorium odoratum* 地上部分的化学成分。方法 利用正相硅胶、MCI 柱、反相 RP-18 柱色谱及葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 等手段进行分离纯化, 根据波谱数据鉴定化合物的结构。结果 分离鉴定了 20 个化合物, 分别为飞机草素 (1)、山柰酚 (2)、山柰酚-4'-甲基醚 (3)、槲皮素 (4)、五桠果素 (5)、异鼠李素 (6)、木犀草素-4'-甲基醚 (7)、3, 4'-二羟基-5, 6, 7-三甲氧基黄酮 (8)、野黄芩素四甲醚 (9)、金合欢素 (10)、异樱花素 (11)、4'-羟基-5, 6, 7-三甲氧基黄酮 (12)、5, 6, 7, 4'-四甲氧基黄酮 (13)、二氢山柰素 (14)、香橙素-7, 4'-二甲醚 (15)、柚皮素-7, 4'-二甲醚 (16)、5, 6, 7-三羟基-4'-甲氧基黄酮 (17)、5, 6, 7, 3', 4'-五甲氧基黄酮 (18)、正十六碳酸 α -甘油酯 (19)、 β -谷甾醇 (20)。结论 化合物 6~9、16~19 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 飞机草; 五桠果素; 木犀草素-4'-甲基醚; 野黄芩素四甲醚; 正十六碳酸 α -甘油酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)10-1896-05

Chemical constituents from aerial parts of *Eupatorium odoratum*

NA Zhi¹, FENG Yu-long², XU You-kai¹

1. Laboratory of Tropical Plant Resource Science, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Mengla 666303, China

2. Key Laboratory of Tropical Forest Ecology, Xishuangbanna Tropical Botanic Garden, Chinese Academy of Sciences, Mengla 666303, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the aerial parts of *Eupatorium odoratum*. **Methods** The compounds were isolated and repeatedly purified by chromatography on silica gel, MCI, RP-18, and Sephadex LH-20 columns, and their structures were elucidated on the basis of spectral analyses. **Results** Twenty compounds were obtained and identified as odoratin (1), kaempferol (2), kaempferol-4'-methyl ether (3), quercetin (4), dillenetin (5), isorhamnetin (6), luteolin-4'-methyl ether (7), 3, 4'-dihydroxy-5, 6, 7-trimethoxyflavone (8), scutellaretin tetramethyl ether (9), acacetin (10), isosakuranetin (11), 4'-hydroxy-5, 6, 7-trimethoxyflavanone (12), 5, 6, 7, 4'-tetramethoxyflavanone (13), dihydrokaempferide (14), aromadendrin-7, 4'-dimethyl ether (15), naringenin-7, 4'-dimethyl ether (16), 5, 6, 7-trihydroxy-4'-methoxyflavanone (17), 5, 6, 7, 3', 4'-pentamethoxyflavanone (18), 1-glycerol-hexadecylate (19), and β -sitosterol (20), respectively. **Conclusion** Compounds 6—9 and 16—19 are obtained from the plant for the first time.

Key words: *Eupatorium odoratum* L.; dillenetin; luteolin-4'-methyl ether; scutellaretin tetramethyl ether; 1-glycerol-hexadecylate

飞机草 *Eupatorium odoratum* L. 是菊科 (Compositae) 泽兰属 *Eupatorium* L. 植物, 原产中美洲, 是入侵我国的外来植物, 由于其具有一定的化感作用且生理因素独特^[1], 与本土植物的竞争占据优势, 以致形成泛滥状态。同时飞机草也是我国民间用药, 性温, 味微酸, 具有散瘀消肿、解毒和止血功效, 主要用于跌打肿痛、疮疡肿毒、皮炎和外伤出血^[2]。为进一步挖掘中药有效成分, 同时研

究入侵物种, 变害为宝, 并为飞机草的进一步防治及开发利用提供依据, 本研究对入侵我国云南西双版纳地区的飞机草进行了系统化学成分研究, 从其 95%乙醇提取物中分离鉴定了 20 个化合物, 其结构分别鉴定为飞机草素 (odoratin, 1)、山柰酚 (kaempferol, 2)、山柰酚-4'-甲基醚 (kaempferol-4'-methyl ether, 3)、槲皮素 (quercetin, 4)、五桠果素 (dillenetin, 5)、异鼠李素 (isorhamnetin, 6)、

收稿日期: 2011-12-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目“有害入侵植物飞机草的进化”(30830027)

*通讯作者 纳 智 Tel: (0691)8715910 E-mail: nazhi@xtbg.org.cn

木犀草素-4'-甲基醚 (luteolin-4'-methyl ether, **7**)、3, 4'-二羟基-5, 6, 7-三甲氧基黄酮 (3, 4'-dihydroxy-5, 6, 7-trimethoxyflavone, **8**)、野黄芩素四甲醚 (scutellaretin tetramethyl ether, **9**)、金合欢素 (acacetin, **10**)、异樱花素 (isosakuranetin, **11**)、4'-羟基-5, 6, 7-三甲氧基黄烷酮 (4'-hydroxy-5, 6, 7-trimethoxyflavanone, **12**)、5, 6, 7, 4'-四甲氧基黄烷酮 (5, 6, 7, 4'-tetramethoxyflavanone, **13**)、二氢山柰素 (dihydrokaempferide, **14**)、香橙素-7, 4'-二甲醚 (aromadendrin-7, 4'-dimethyl ether, **15**)、柚皮素-7, 4'-二甲醚 (naringenin-7, 4'-dimethyl ether, **16**)、5, 6, 7-三羟基-4'-甲氧基黄烷酮 (5, 6, 7-trihydroxy-4'-methoxyflavanone, **17**)、5, 6, 7, 3', 4'-五甲氧基黄烷酮 (5, 6, 7, 3', 4'-pentamethoxyflavanone, **18**)、正十六碳酸 α -甘油酯 (1-glycerol-hexadecylate, **19**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **20**)。其中化合物 **6**~**9**、**16**~**19** 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

VG Autospec—3000 型质谱仪; API QSTAR Pulsar 液相四极杆飞行时间质谱仪; Bruker AM—400 和 Bruker DRX—500 型超导核磁共振仪。柱色谱硅胶 (200~300 目) 和薄层色谱 GF254 板均为青岛海洋化工厂生产。小孔树脂 MCI CHP-20 是日本三菱化学公司的产品; Sephadex LH-20 是 Pharmacia 公司产品; 反相柱色谱填料 RP-18 (40~63 μm) 为 Merck 公司产品, 实验所用试剂均为分析纯。

植物样品 2011 年 3 月采自云南省西双版纳, 由中国科学院西双版纳热带植物园冯玉龙研究员鉴定为飞机草 *Eupatorium odoratum* L. 的地上部分。

2 提取与分离

干燥的飞机草地上部分 14.0 kg 粉碎后用 95% 乙醇室温冷浸提取 3 次, 提取液减压浓缩, 浓缩液分别用石油醚、氯仿和醋酸乙酯萃取 3 次。得到石油醚部分 (713 g)、氯仿部分 (451 g)、醋酸乙酯部分 (110 g)。石油醚部分经 MCI 柱脱色后进行硅胶柱色谱 (200~300 目) 分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (9:1→2:8) 进行梯度洗脱, 经 TLC 检查后合并得到 5 个流分 Fr. 1~Fr. 5。Fr. 2 析出结晶化合物 **20** (356 mg), 母液经 RP-18 (甲醇-水) 梯度洗脱得到化合物 **1** (96 mg) 和 **15** (16 mg)。Fr. 3 用石油醚-醋酸乙酯 (3:1) 洗脱, 经 Sephadex LH-20 纯化后得到化合物 **2** (16 mg)、**3** (26 mg) 和 **13** (25 mg)。

Fr. 4 用石油醚-醋酸乙酯 (2:1) 洗脱, 经 RP-18 (甲醇-水) 梯度洗脱得到化合物 **12** (18 mg)、**18** (22 mg) 和 **19** (82 mg)。Fr. 4 经 RP-18 (甲醇-水) 梯度洗脱得到化合物 **5** (24 mg)、**7** (15 mg) 和 **9** (36 mg)。氯仿部分以石油醚-醋酸乙酯 (4:1→0:1) 进行梯度洗脱, 得到 4 个流分 I~IV。流分 II 经石油醚-醋酸乙酯 (3:1) 洗脱, 再经 Sephadex LH-20 (甲醇) 纯化, 得到化合物 **11** (28 mg) 和 **16** (17 mg)。流分 III 经硅胶柱色谱氯仿-甲醇 (25:1) 洗脱, RP-18 (甲醇-水) 柱色谱得到化合物 **4** (19 mg)、**10** (22 mg)、**14** (23 mg)。流分 IV 以氯仿-甲醇 (15:1) 为洗脱剂, 再经 RP-18 (甲醇-水) 梯度洗脱得到化合物 **6** (32 mg)、**8** (16 mg)、**17** (22 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 橘红色针晶 (丙酮), EI-MS m/z : 344 $[M]^+$, 210, 195, 167。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.35 (1H, s, 6'-OH), 7.68 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2, 6), 7.59 (1H, d, J = 15.6 Hz, H- β), 7.46 (1H, d, J = 15.6 Hz, H- α), 7.00 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3, 5), 6.36 (1H, s, H-5'), 3.82, 3.81, 3.79, 3.68 (各 3H, s, 4 $\times$ -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 192.5 (C=O), 161.4 (C-4), 158.2 (C-6'), 158.1 (C-4'), 153.3 (C-2'), 143.5 (C- β), 134.7 (C-3'), 130.4 (C-2, 6), 127.2 (C-1), 124.6 (C- α), 114.6 (C-3, 5), 110.2 (C-1'), 96.5 (C-5'), 61.6, 60.7, 56.1, 55.4 (4 $\times$ -OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为飞机草素。

化合物 **2**: 黄色粉末, EI-MS m/z : 286 $[M]^+$, 258, 229, 153, 121。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 175.9 (C-4), 163.9 (C-7), 160.7 (C-9), 159.2 (C-4'), 156.2 (C-5), 146.9 (C-2), 135.7 (C-3), 129.6 (C-2', 6'), 121.7 (C-1'), 115.5 (C-3', 5'), 103.1 (C-10), 98.2 (C-6), 93.5 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为山柰酚。

化合物 **3**: 黄色粉末, EI-MS m/z : 300 $[M]^+$, 285, 271, 257, 229, 153, 129, 92, 70。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.43 (1H, s, 5-OH), 8.11 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.08 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 3.82 (3H, s, 4'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 177.2 (C-4), 165.2 (C-7), 161.9 (C-5), 161.7 (C-4'), 157.4

(C-9), 147.4 (C-2), 137.2 (C-3), 130.5 (C-2', 6'), 124.4 (C-1'), 115.2 (C-3', 5'), 104.3 (C-10), 99.4 (C-6), 94.7 (C-8), 56.5 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **3** 为山柰酚-4'-甲基醚。

化合物 **4**: 黄色粉末, EI-MS m/z : 302 [M]⁺, 273, 245, 229, 153, 137, 128, 69。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.76 (1H, s, H-2'), 7.65 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 6.42 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.3 (C-4), 165.6 (C-7), 162.4 (C-5), 158.1 (C-9), 148.8 (C-4'), 147.9 (C-2), 146.3 (C-3'), 137.3 (C-3), 124.1 (C-1'), 121.6 (C-6'), 116.4 (C-5'), 116.1 (C-2'), 104.5 (C-10), 99.3 (C-6), 94.5 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **4** 为槲皮素。

化合物 **5**: 黄色粉末, EI-MS m/z : 330 [M]⁺, 315, 287, 165。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.44 (1H, s, 5-OH), 7.80 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 7.75 (1H, s, H-2'), 7.14 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.53 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, s, H-6), 3.85, 3.84 (各 3H, s, 3', 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.0 (C-4), 164.0 (C-7), 160.7 (C-5), 156.2 (C-9), 150.4 (C-4'), 148.4 (C-3'), 146.1 (C-2), 136.2 (C-3), 123.3 (C-1'), 121.4 (C-6'), 111.5 (C-2'), 110.8 (C-5'), 103.1 (C-10), 98.3 (C-6), 93.7 (C-8), 55.7, 55.6 (2×-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **5** 为五桠果素。

化合物 **6**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 317 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.68 (1H, s, H-2'), 7.65 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 7.08 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.42 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-6), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.0 (C-4), 164.3 (C-7), 160.7 (C-9), 156.2 (C-5), 149.3 (C-4'), 146.2 (C-2, 3'), 136.3 (C-3), 123.5 (C-1'), 119.7 (C-6'), 114.6 (C-2'), 111.8 (C-5'), 103.0 (C-10), 98.3 (C-6), 93.4 (C-8), 55.6 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **6** 为异鼠李素。

化合物 **7**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 301 [M+H]⁺;¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.94 (1H, s, 5-OH), 7.68 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 7.56 (1H, s, H-2'), 7.12 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.97 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 3.89 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.9

(C-4), 164.2 (C-7), 163.3 (C-2), 161.5 (C-9), 157.4 (C-5), 152.1 (C-4'), 149.0 (C-3'), 122.9 (C-6'), 120.0 (C-1'), 111.7 (C-2'), 109.4 (C-5'), 103.9 (C-10), 103.8 (C-3), 98.9 (C-6), 94.1 (C-8), 55.9 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **7** 为木犀草素-4'-甲基醚。

化合物 **8**: 黄色粉末, EI-MS m/z : 344 [M]⁺, 326, 301, 286, 258, 181, 167, 153, 134, 121。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.07 (1H, s, 4'-OH), 9.00 (1H, s, 3-OH), 8.05 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.14 (1H, s, H-8), 6.91 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 3.92, 3.83, 3.75 (各 3H, s, 3×-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 171.0 (C-4), 158.9 (C-4'), 157.5 (C-7), 153.0 (C-9), 151.1 (C-5), 143.3 (C-2), 139.3 (C-6), 137.3 (C-3), 129.1 (C-2', 6'), 122.0 (C-1'), 115.5 (C-3', 5'), 110.0 (C-10), 97.0 (C-8), 62.0, 61.2, 56.5 (3×-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **8** 为 3, 4'-二羟基-5, 6, 7-三甲氧基黄酮。

化合物 **9**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 343 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.96 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.14 (1H, s, H-8), 7.05 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.67 (1H, s, H-3), 3.92, 3.82, 3.78, 3.74 (各 3H, s, 4×-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 175.7 (C-4), 161.8 (C-2), 160.2 (C-4'), 157.4 (C-7), 153.9 (C-5), 151.6 (C-9), 139.7 (C-6), 127.8 (C-2', 6'), 123.0 (C-1'), 114.4 (C-3', 5'), 112.0 (C-10), 106.0 (C-3), 97.3 (C-8), 61.9, 61.0, 56.4, 55.5 (4×-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **9** 为野黄芩素四甲醚。

化合物 **10**: 黄色粉末, EI-MS m/z : 284 [M]⁺, 269, 152, 132。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.93 (1H, s, 5-OH), 8.11 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 7.12 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.88 (1H, s, H-3), 6.52 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, s, H-6), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.8 (C-4), 164.2 (C-2), 163.3 (C-7), 162.3 (C-5), 161.4 (C-4'), 157.3 (C-9), 128.3 (C-2', 6'), 122.8 (C-1'), 114.6 (C-3', 5'), 103.8 (C-10), 103.5 (C-3), 98.9 (C-6), 94.0 (C-8), 55.6 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **10** 为金合欢素。

化合物 **11**: 淡黄色粉末, EI-MS m/z : 286 [M]⁺, 269, 179, 152, 134, 121。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.42 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.97

(2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 5.92 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.90 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.39 (1H, dd, $J = 3.0, 13.0$ Hz, H-2), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.12 (1H, dd, $J = 13.0, 17.2$ Hz, H-3a), 2.72 (1H, dd, $J = 3.0, 17.2$ Hz, H-3b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 197.6 (C-4), 168.4 (C-7), 165.5 (C-5), 164.8 (C-9), 161.4 (C-4'), 132.3 (C-1'), 128.9 (C-2', 6'), 115.0 (C-3', 5'), 103.3 (C-10), 97.1 (C-6), 96.2 (C-8), 80.3 (C-2), 55.7 (4'-OCH₃), 44.0 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **11** 为异樱花素。

化合物 **12**: 淡黄色粉末, EI-MS m/z : 330 [M]⁺, 210, 195, 167, 120。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.63 (1H, s, 4'-OH), 7.32 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.50 (1H, s, H-8), 5.40 (1H, dd, $J = 2.4, 13.2$ Hz, H-2), 3.83, 3.76, 3.67 (各 3H, s, 3×-OCH₃), 3.10 (1H, dd, $J = 13.2, 16.4$ Hz, H-3a), 2.56 (1H, dd, $J = 2.4, 16.4$ Hz, H-3b); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 189.0 (C-4), 159.6 (C-7), 159.1 (C-9), 157.7 (C-4'), 153.5 (C-5), 136.8 (C-6), 129.1 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 108.7 (C-10), 96.9 (C-8), 78.6 (C-2), 61.4, 60.9, 56.3 (3×-OCH₃), 44.6 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **12** 为 4'-羟基-5, 6, 7-三甲氧基黄烷酮。

化合物 **13**: 淡黄色粉末, EI-MS m/z : 344 [M]⁺, 210, 195, 167, 134。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.38 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.33 (1H, s, H-8), 5.34 (1H, dd, $J = 2.5, 13.5$ Hz, H-2), 3.93, 3.86, 3.82, 3.81 (各 3H, s, 4×-OCH₃), 3.02 (1H, dd, $J = 13.5, 16.5$ Hz, H-3a), 2.75 (1H, dd, $J = 2.5, 16.5$ Hz, H-3b); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 189.3 (C-4), 159.8 (C-7), 159.6 (C-9), 159.2 (C-4'), 154.0 (C-5), 137.3 (C-6), 130.5 (C-1'), 127.5 (C-2', 6'), 114.0 (C-3', 5'), 109.0 (C-10), 96.2 (C-8), 79.0 (C-2), 61.4, 61.1, 55.9, 55.1 (4×-OCH₃), 45.1 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[9-10], 故鉴定化合物 **13** 为 5, 6, 7, 4'-四甲氧基黄烷酮。

化合物 **14**: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 303 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.42 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 5.89 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.84 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.08 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-2), 4.58 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-3), 3.75 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 197.7 (C-4), 167.3 (C-7), 163.4

(C-5), 162.6 (C-9), 159.6 (C-4'), 129.5 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 113.7 (C-3', 5'), 100.4 (C-10), 96.3 (C-6), 95.2 (C-8), 82.7 (C-2), 71.6 (C-3), 55.3 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **14** 为二氢山柰素。

化合物 **15**: 无色针晶, ESI-MS m/z : 317 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 11.21 (1H, s, 5-OH), 7.48 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.12 (1H, s, H-8), 6.06 (1H, s, H-6), 5.04 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-2), 4.57 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-3), 3.84, 3.82 (各 3H, s, 2×-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 196.0 (C-4), 168.8 (C-7), 163.6 (C-5), 163.0 (C-9), 160.4 (C-4'), 128.9 (C-2', 6'), 128.2 (C-1'), 114.2 (C-3', 5'), 100.8 (C-10), 95.5 (C-6), 94.6 (C-8), 83.2 (C-2), 72.4 (C-3), 55.8, 55.3 (2×-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[11-12], 故鉴定化合物 **15** 为香橙素-7, 4'-二甲醚。

化合物 **16**: 无色针晶, ESI-MS m/z : 301 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 12.04 (1H, s, 5-OH), 7.38 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.07 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.04 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 5.37 (1H, dd, $J = 2.8, 12.8$ Hz, H-2), 3.84, 3.81 (各 3H, s, 2×-OCH₃), 3.11 (1H, dd, $J = 12.8, 17.2$ Hz, H-3a), 2.79 (1H, dd, $J = 2.8, 17.2$ Hz, H-3b); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 196.0 (C-4), 167.9 (C-7), 164.1 (C-5), 162.9 (C-9), 160.0 (C-4'), 130.3 (C-1'), 127.7 (C-2', 6'), 114.2 (C-3', 5'), 103.1 (C-10), 95.0 (C-6), 94.2 (C-8), 79.0 (C-2), 55.7, 55.3 (2×-OCH₃), 43.2 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **16** 为柚皮素-7, 4'-二甲醚。

化合物 **17**: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 293 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.83 (1H, s, 5-OH), 9.60 (1H, s, 7-OH), 8.13 (1H, s, 6-OH), 7.35 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.20 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 5.44 (1H, dd, $J = 2.5, 12.5$ Hz, H-2), 3.84 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.27 (1H, dd, $J = 12.5, 17.5$ Hz, H-3a), 2.75 (1H, dd, $J = 2.5, 17.5$ Hz, H-3b); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 197.3 (C-4), 157.6 (C-4'), 157.2 (C-9), 155.7 (C-7), 148.3 (C-5), 129.1 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 126.6 (C-6), 115.1 (C-3', 5'), 102.3 (C-10), 92.4 (C-8), 78.4 (C-2), 56.1 (4'-OCH₃), 42.4 (C-3)。以上数据与文献报

道一致^[14], 故鉴定化合物 **17** 为 5, 6, 7-三羟基-4'-甲氧基黄烷酮。

化合物 **18**: 淡黄色粉末, EI-MS m/z : 374 $[M]^+$, 210, 195, 164。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.00 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-6'), 6.99 (1H, s, H-2'), 6.90 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-5'), 6.36 (1H, s, H-8), 5.35 (1H, dd, J = 2.5, 13.5 Hz, H-2), 3.95, 3.93, 3.91, 3.88, 3.83 (各 3H, s, 5×-OCH₃), 3.04 (1H, dd, J = 13.5, 16.5 Hz, H-3a), 2.77 (1H, dd, J = 2.5, 16.5 Hz, H-3b); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 189.3 (C-4), 159.7 (C-7), 159.4 (C-9), 154.3 (C-5), 149.5 (C-3'), 149.3 (C-4'), 137.6 (C-6), 131.2 (C-1'), 118.8 (C-6'), 111.3 (C-5'), 109.6 (C-2'), 109.2 (C-10), 96.4 (C-8), 79.4 (C-2), 61.6, 61.3, 56.1, 56.1, 56.0 (5×-OCH₃), 45.5 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **18** 为 5, 6, 7, 3', 4'-五甲氧基黄烷酮。

化合物 **19**: 白色粉末, EI-MS m/z : 330 $[M]^+$, 312, 299, 270, 257, 239, 134, 116, 112, 98, 57。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.16 (2H, m, H-1), 3.93 (1H, m, H-2), 3.64 (2H, m, H-3), 2.34 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-2'), 1.62 (2H, m, H-3'), 1.25~1.28 (24H, m, H-4'~15'), 0.87 (3H, t, J = 6.8 Hz, H-16'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 174.4 (C-1'), 70.2 (C-2), 65.1 (C-1), 63.3 (C-3), 34.1 (C-2'), 31.9 (C-14'), 29.7~29.1 (C-4'~13'), 24.9 (C-3'), 22.7 (C-15'), 14.1 (C-16')。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **19** 为正十六碳酸 α -甘油酯。

化合物 **20**: 无色针晶 (丙酮), TLC 上 10%硫酸-乙醇溶液加热显紫红色, 与 β -谷甾醇对照品用不同展开剂共薄层, 二者 R_f 值都相同, 鉴定化合物 **20** 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 何衍彪, 张茂新, 何庭玉, 等. 飞机草化感作用的初步研究 [J]. 华南农业大学学报: 自然科学版, 2002, 23(3): 60-62.
- [2] 中华本草编辑委员会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1999.
- [3] 袁经权, 杨峻山, 缪剑华. 飞机草化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(12): 1771-1773.
- [4] 袁经权, 杨峻山, 缪剑华. 飞机草黄酮类成分的研究 [J]. 中药材, 2007, 30(6): 657-670.
- [5] 王晓飞, 李 辰, 郑媛媛, 等. 油橄榄叶多酚类成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(5): 848-851.
- [6] Sahu N P, Achari B, Banerjee S. 7, 3'-Dihydroxy-4'-methoxyflavone from seeds of *Acacia farnesiana* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1425-1426.
- [7] Dutt S K, Chibber S S. Candidol, a flavonol from *Tephrosia candida* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(1): 325-326.
- [8] Horie T, Ohtsuru Y, Shibata K, et al. ¹³C NMR spectral assignment of the A-ring of polyoxygenated flavones [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(5): 865-874.
- [9] Suksamrarn A, Chotipong A, Suavansri T, et al. Antimycobacterial activity and cytotoxicity of flavonoids from the flowers of *Chromolaena odorata* [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(5): 507-511.
- [10] Rathore A, Sharma S C, Tondon J S. Flavanones from *Polygonum nepalense* [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(9): 2223-2225.
- [11] 张 卫, 赵东保, 李明静, 等. 黑沙蒿黄酮类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(23): 1959-1961.
- [12] Pisutthanan N, Liawruangrath B, Liawruangrath S, et al. A new flavonoid from *Chromolaena odorata* [J]. *Nat Prod Res*, 2006, 20(13): 1192-1198.
- [13] Fang J M, Lang C I, Chen W L, et al. Diterpenoid acids from the leaves of *Armand pine* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(8): 2793-2795.
- [14] Yadava R N, Singh A, Reddy K I S. Flavanone glycoside from seeds of *Crotalaria prostrata* [J]. *J Inst Chem*, 1999, 71(6): 231-233.
- [15] Iwase Y, Takahashi M, Takemura Y, et al. Isolation and identification of two new flavanones and a chalcone from *Citrus kinokuni* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(10): 1356-1358.
- [16] 柳润辉, 孔令义. 地锦草脂溶性成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(4): 437-439.