

• 实验研究 •

## 长梗瑞香中黄酮类化学成分研究

李琳<sup>1,2</sup>, 唐丽萍<sup>1</sup>, 宋付强<sup>1</sup>, 余平静<sup>1</sup>, 谢惠定<sup>1\*</sup>, 李鲜<sup>1\*</sup>

(1. 昆明医科大学药学院暨省天然药物药理重点实验室, 云南 昆明 650500;

2. 昆明医科大学第三附属医院药学部, 云南 昆明 650118)

**摘要:** 目的 研究采自云南省元阳县长梗瑞香 *Daphne pedunculata* 中的黄酮类化学成分。方法 采用正相、反相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、半制备液相色谱等色谱方法进行分离纯化, 运用核磁共振和质谱等波谱方法鉴定化合物的结构。结果 从长梗瑞香 95%乙醇提取物中分离得到 21 个黄酮化合物, 其中双黄酮化合物 12 个。分别鉴定为异狼毒素(1)、新狼毒素 A(2)、新狼毒素 B(3)、堇花醇 B(4)、毛瑞香素 D<sub>2</sub>(5)、堇花醇 A(6)、genikwanol A(7)、瑞香黄烷 B(8)、wikstaiwanone B(9)、wikstaiwanone A(10)、瑞香黄烷 G(11)、芹菜素(12)、木犀草素(13)、荜花素(14)、紫云英苷(15)、芹菜素-7-O-葡萄糖苷(16)、山柰酚(17)、木犀草苷(18)、刺槐素(19)、瑞香黄烷 F(20)、5-甲氧基-芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖苷(21)。结论 从长梗瑞香 95%乙醇提取物中分离得到 21 个黄酮化合物中, 除化合物 12~14 外, 其余均为首次从长梗瑞香中分离得到。该研究结果丰富了长梗瑞香植物黄酮的化学多样性, 并为其深入研究及利用提供重要的基础和科学依据。

**关键词:** 瑞香属; 长梗瑞香; 黄酮; 双黄酮

中图分类号: R284. 1; R284. 2 文献标志码: A 文章编号: 1000-2723(2024)01-0043-08

DOI: 10.19288/j.cnki.issn.1000-2723.2024.01.009

### Study on Flavonoids from *Daphne pedunculata*

LI Lin<sup>1,2</sup>, TANG Liping<sup>1</sup>, SONG Fuqiang<sup>1</sup>, YU Pingjing<sup>1</sup>, XIE Huiding<sup>1</sup>, LI Xian<sup>1</sup>

(1. School of Pharmaceutical Science and Yunnan Key Laboratory of Pharmacology of Natural Products, Kunming

Medical University, Kunming 650500, China; 2. Department of Pharmacy, The Third Affiliated Hospital,

Kunming Medical University, Kunming 650118, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the flavonoids from *Daphne pedunculata* H. F. Zhou ex C. Y. Chang. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography and semi-HPLC, and their structures were elucidated by NMR and mass spectrometry. **Results** 21 flavonoids were isolated from the 95% ethanol extract of *Daphne pedunculata*, including 12 biflavones. They were identified as isochamaejasmin (1), neochamaejasmin A (2), neochamaejasmin B (3), wikstrol B (4), daphnodorin D<sub>2</sub> (5), wikstrol A (6), genikwanol A (7), daphnodorin B (8), wikstaiwanone B (9), wikstaiwanone A (10), daphnodorin G (11), apigenin (12), luteolin (13), genkwanin (14), astragalol (15), apigenin-7-O-glucoside (16), kaempferol (17), luteolin-7-O-glucoside (18), acacetin (19), daphnodorin F (20), 5-methoxy-apigenin-7-O-β-D-glucoside (21). **Conclusion** Among the 21 flavonoid compounds isolated from the 95% ethanol extract of *Daphne pedunculata*, except compounds 12~14, the others were isolated from *Daphne pedunculata* for the first time. The research results enrich the chemical diversity of flavonoids in *Daphne pedunculata*, and provide an important foundation and scientific basis for its in-depth research and utilization.

**KEY WORDS:** *Daphne*; *Daphne pedunculata*; flavonoids; biflavonoids

基金项目: 云南省科技厅-昆明医科大学基础研究重点项目(202201AY070001-004); 云南省创新团队(202005AE160004)

作者简介: 李琳(1982-), 女, 在读博士研究生, E-mail: lilin2850@163.com

\* 通信作者: 谢惠定(1971-), 男, 教授, 研究方向: 药物化学, E-mail: front701228.student@sina.com;

李鲜(1974-), 女, 教授, 博士生导师, 研究方向: 天然药物化学, E-mail: xianlikm@163.com

长梗瑞香(*Daphne pedunculata* H. F. Zhou ex C. Y. Chang)为瑞香科瑞香属常绿直立灌木,主要分布于我国云南东南部(元阳),生于海拔380米的疏林中。由于该植物造型美观,花色艳丽浓香,具有很好的园林观赏价值,其韧皮纤维发达,可供制造高级纸张及人造棉的原料<sup>[1]</sup>。前人对瑞香属植物进行了广泛的化学成分研究<sup>[2]</sup>,并发现黄酮类为其主要成分。目前有文献报道的该类化合物已超过100个<sup>[2]</sup>。黄酮类化合物具有显著的生物活性,如 $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制活性<sup>[3]</sup>、抗艾滋病毒(human immunodeficiency virus, HIV)活性<sup>[4]</sup>、抗真菌及杀虫活性<sup>[5]</sup>、抗肿瘤活性<sup>[6]</sup>、抗呼吸道合胞病毒(Respiratory syncytial virus, RSV)活性<sup>[7]</sup>等。然而关于长梗瑞香中黄酮类化合物的研究报道相对较少<sup>[8]</sup>。为了深入研究云南元阳县长梗瑞香中黄酮类化学成分,本论文采用多种色谱分离方法和波谱方法,分离鉴定出21个黄酮类成分,分别为异狼毒素(1)、新狼毒素A(2)、新狼毒素B(3)、莞花醇B(4)、毛瑞香素D<sub>2</sub>(5)、莞花醇A(6)、genikwanol A(7)、瑞香黄烷B(8)、wikstaiwanone B(9)、wikstaiwanone A(10)、瑞香黄烷G(11)、芹菜素(12)、木犀草素(13)、莞花素(14)、紫云英苷(15)、芹菜素-7-O-葡萄糖苷(16)、山柰酚(17)、木犀草苷(18)、刺槐素(19)、瑞香黄烷F(20)、5-甲氧基-芹菜素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(21)。从长梗瑞香95%乙醇提取物中分离得到21个黄酮化合物中,包括12个双黄酮类化合物,除化合物12~14外,其余均为首次从长梗瑞香中分离得到。该研究结果丰富了长梗瑞香植物黄酮的化学多样性,并为其深入研究及利用提供重要的基础和科学依据。

## 1 仪器与材料

长梗瑞香全株样品(10.0 kg)于2020年7月采自云南省元阳县南沙镇,由昆明医科大学唐丽萍教授鉴定,植物标本(标本号:ZF20200703)现存放于药学院暨省天然药物药理重点实验室。

LC-5510型分析半制备型HPLC仪(北京东西分析),Zorbax SB-C18色谱柱(Agilent公司,美国,4.6 mm $\times$ 250 mm,5  $\mu$ m),SunFire C18反相色谱柱(Waters公司,美国);AVANCE III HD 600 M超导核磁共振波谱仪(Bruker公司,美国);TMS(四甲基硅烷)为

内标;柱色谱硅胶(200~300目)、薄层色谱正相硅胶板(青岛海洋化工厂生产);RP-C18反相硅胶(日本YMC公司生产);Sephadex LH-20(Healthcare公司生产);显色剂为10%硫酸-乙醇溶液。

## 2 提取与分离

长梗瑞香干燥全株10.0 kg,粉碎,经95%乙醇冷浸提取4次(24 h/次),提取液合并浓缩除去乙醇,得到总浸膏940 g,该浸膏分4次经大孔树脂以水、95%乙醇、丙酮为洗脱剂除去叶绿素得浸膏403 g,依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取,减压回收后分别得A-D 4个萃取部位。取C浸膏(乙酸乙酯部位)140.0 g,以硅胶(200~300目)以1:1拌样,以石油醚-乙酸乙酯(100:1,50:1,10:1,8:1,6:1,5:1,4:1,3:1,2:1,1:1,1:2,1:5,1:10,0:1)为流动相进行梯度洗脱,TLC检测合并相同流分后得到Fr.1~6共6个组分。

Fr.1部位(1.8 g)经反相ODS柱色谱以甲醇-水(50:50 $\rightarrow$ 100:0, v/v)梯度洗脱,再经反复Sephadex LH-20凝胶色谱分离,得到化合物4(16.4 mg)、2(9.7 mg)和1(10.9 mg)。

Fr.2部位(1.7 g)经反相ODS柱色谱以甲醇-水(45:55 $\rightarrow$ 100:0, v/v)梯度洗脱得Fr.2-1(0.2 g)、Fr.2-2(0.8 g)、Fr.2-3(0.1 g)3个组分。Fr.2-1部位(0.2 g)经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(50:1 $\rightarrow$ 10:1, v/v)梯度洗脱、Sephadex LH-20分离纯化得化合物7(14.7 mg)、8(7.8 mg)和9(16.1 mg)。Fr.2-2部位(0.8 g)经反复Sephadex LH-20凝胶色谱、半制备HPLC(50%~75%甲醇/水,2 mL/min)梯度洗脱,洗脱时间8.5、15.0 min时分别得到化合物3(8.1 mg)、5(5.4 mg)。Fr.2-3(0.1 g)经反相ODS柱色谱以甲醇-水(50:50 $\rightarrow$ 100:0, v/v)梯度洗脱及Sephadex LH-20分离得到化合物11(8.5 mg)、12(7.1 mg)。

Fr.4部位(1.3 g)经反相ODS柱色谱以甲醇-水(45:55 $\rightarrow$ 100:0, v/v)梯度洗脱得到Fr.4-1(0.2 g)、Fr.4-2(0.9 g)两个组分。Fr.4-1部位(0.2 g)经硅胶柱色谱分离,石油醚-乙酸乙酯(8:1 $\rightarrow$ 0:1, v/v)洗脱,Sephadex LH-20分离纯化,半制备HPLC(50%~75%甲醇/水,2 mL/min)梯度洗脱,洗脱时间15.6、25.0 min时分别得到化合物15(8.6 mg)、16(5.4 mg)

6(10.0 mg)。Fr.4-2(0.9 g)再经反复 Sephadex LH-20 凝胶色谱、半制备 HPLC (50%~80%甲醇/水, 2 mL/min) 梯度洗脱, 洗脱时间 12.0、21.5 min 时得到化合物 **13**(8.3 mg)、**14**(5.2 mg)。

Fr.5 部位(1.2 g)经反相 ODS 柱色谱以甲醇-水(45:55→100:0, v/v)梯度洗脱后, 得到化合物 6(10.6 mg)及 Fr.5-2(0.3 g)、Fr.5-3(0.4 g)两个组分。Fr.5-2(0.3 g)经反相 ODS 柱色谱以甲醇-水(35:65→100:0, v/v)梯度洗脱、反复 Sephadex LH-20 凝胶色谱得到化合物 **17**(20.0 mg)、**18**(10.1 mg)。Fr.5-3(0.4 g)经硅胶柱层析, 以石油醚-丙酮(15:1→0:1, v/v)梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 色谱分离到化合物 **19**(7.4 mg)、**20**(8.5 mg)。

Fr.6 部位(0.7 g)经正相硅胶柱色谱, 石油醚-乙酸乙酯(20:1→0:1, v/v) 梯度洗脱得到化合物 **10**(21.1 mg)、**21**(4.5 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 浅黄色无定形粉末, 易溶解于甲醇。ESI-MS  $m/z$ : 541 [M-H]<sup>-</sup>。分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>) δ<sub>H</sub> 7.02(4H, d,  $J=8.7$  Hz, H-2', 2''', 6', 6'''), 6.80(4H, d,  $J=8.7$  Hz, H-3', 3''', 5', 5'''), 5.89(2H, d,  $J=2.2$  Hz, H-8, 8''), 5.75(2H, d,  $J=2.2$  Hz, H-6, 6''), 4.89 (2H, s, H-2, 2''), 3.35(2H, s, H-3, 3'')。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>) δ<sub>C</sub> 197.0 (C-4, 4''), 168.5 (C-7, 7''), 165.6 (C-5, 5''), 164.6 (C-8a, 8'a), 159.9 (C-4', 4'''), 131.0 (C-1', 1'''), 129.1 (C-2', 2''', 6', 6'''), 116.7 (C-3', 3''', 5', 5'''), 102.9(C-4a, 4'a), 97.5(C-8, 8''), 96.2(C-6, 6''), 82.6 (C-2, 2'')。以上波谱数据与文献[9]报道的异狼毒素基本一致, 故鉴定该化合物为异狼毒素(isochamaejasmin)。

化合物 **2**: 淡黄色簇状结晶, 易溶于氯仿和甲醇, ESI-MS  $m/z$ : 543 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>) δ<sub>H</sub> 6.94(4H, d,  $J=8.6$  Hz, H-2', 6', 2''', 6'''), 6.68 (4H, d,  $J=8.6$  Hz, H-3', 5', 3''', 5'''), 5.86(2H, d,  $J=2.2$  Hz, H-8, 8''), 5.73(2H, d,  $J=2.2$  Hz, H-6, 6''), 5.31 (2H, d,  $J=2.9$  Hz, H-2, 2''), 2.93(2H, d,  $J=2.9$  Hz, H-3, 3'')。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>) δ<sub>C</sub> 197.7 (C-4, 4''), 168.9 (C-7, 7''),

165.2(C-5, 5''), 164.7(C-8a, 8'a), 158.2(C-4', 4'''), 128.5(C-1, 1''), 128.4(C-2', 6', 2''', 6'''), 116.4(C-3', 5', 3''', 5'''), 103.7 (C-4a, 4'a), 97.1 (C-6, 6''), 96.1(C-8, 8''), 82.1(C-2, 2''), 48.2(C-3, 3'')。以上波谱数据与文献[10]报道的新狼毒素 A 基本一致, 故鉴定该化合物为新狼毒素 A(neochamaejasmin A)。

化合物 **3**: 棕色无定形粉末, 溶解于甲醇。ESI-MS  $m/z$ : 541 [M-H]<sup>-</sup>。分子式 C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>) δ<sub>H</sub> 7.15 (2H, d,  $J=8.6$  Hz, H-2''', H-6'''), 6.93(2H, d,  $J=8.6$  Hz, H-2', H-6'), 6.79(2H, d,  $J=8.6$  Hz, H-3''', H-5'''), 6.65(2H, d,  $J=8.6$  Hz, H-3', H-5'), 5.98 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-8''), 5.87(1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-8), 5.77 (1H brsl H-6''), 5.79 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-6''), 5.76(1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-6), 5.54(1H, d,  $J=4.8$  Hz, H-2), 5.14(1H, d,  $J=8.9$  Hz, H-2''), 3.27 (1H, dd,  $J=8.9, 3.6$  Hz, H-3''), 3.14 (1H, s, H-3)。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>) δ<sub>C</sub> 198.8(C-4''), 196.4 (C-4), 168.5 (C-7''), 168.3 (C-7), 165.6 (C-8''a), 165.3(C-5''), 165.3(C-5), 163.5(C-8a), 159.1(C-4'''), 158.7(C-4'), 130.4(C-2''', 6'''), 129.2(C-1'''), 128.9 (C-1'), 128.6 (C-2', 6'), 116.6 (C-3''', 5'''), 116.3(C-3', 5'), 105.2(C-4''a), 104.0(C-4a), 97.4 (C-6''), 97.2(C-6), 96.5(C-8''), 96.1(C-8), 83.4(C-2''), 81.6(C-2), 50.9(C-3''), 49.7(C-3)。以上波谱数据与文献[11]报道的新狼毒素 B 基本一致, 故鉴定该化合物为新狼毒素 B(neochamaejasmin B)。

化合物 **4**: 黄色粉末, 溶解于甲醇、丙酮。ESI-MS  $m/z$ : 543 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>H</sub> 7.57 (2H, d,  $J=8.9$  Hz, H-2''', 6'''), 6.86(2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-3''', 5'''), 6.64(2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-2', 6'), 6.40 (2H, d,  $J=2.2$  Hz, H-3', 5'), 6.20 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-8''), 6.16(1H, s, H-6''), 6.00(1H, s, H-6), 4.57 (1H, d,  $J=7.8$  Hz, H-2), 3.44 (1H, m, H-3), 2.56 (1H, d,  $J=8.7$  Hz, H-4), 2.29 (1H, dd,  $J=22.4, 7.2$  Hz, H-4)。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>) δ<sub>C</sub> 182.9(C-4''), 164.8 (C-7''), 163.8(C-2''), 163.4 (C-5''), 160.5(C-4'''), 158.7(C-8''a), 157.8(C-4'), 157.2 (C-5), 156.1 (C-8a), 154.2 (C-7), 131.2 (C-1'), 105.0(C-4''a), 100.9(C-4a), 99.4(C-6''), 97.1

(C-8), 96.3 (C-6), 94.2 (C-8''), 81.5 (C-2), 68.6 (C-3), 28.9 (C-4)。以上波谱数据与文献[12]报道的菟花醇 B 基本一致, 故鉴定该化合物为菟花醇 B (wikstrol B)。

**化合物 5:** 黄色粉末, 易溶解于甲醇, ESI-MS  $m/z$ : 527 [M+H]<sup>+</sup>。分子式 C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  7.46 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d,  $J=8.6$  Hz, H-2', 6'), 6.73 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3, 5), 6.60 (2H, d,  $J=8.6$  Hz, H-3', 5'), 6.37 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-8''), 6.18 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-6''), 6.05 (1H, s, H-6), 4.86 (1H, s, H-2), 2.62-2.56 (2H, m, H-4), 1.60-2.04 (2H, m, H-3), <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  183.9 (C-4''), 165.8 (C-5), 163.5 (C-7), 161.1 (C-8a), 159.6 (C-5''), 157.6 (C-5''), 157.6 (C-2''), 156.1 (C-7''), 156.0 (C-8''a), 155.5 (C-4), 134.5 (C-1'), 131.7 (C-2, 6), 128.3 (C-2', 6'), 126.1 (C-1), 116.0 (C-3, 5), 115.9 (C-3', 5'), 114.4 (C-3''), 105.3 (C-4''a), 103.1 (C-4a), 100.8 (C-8), 99.8 (C-6''), 96.1 (C-6), 94.6 (C-8''), 78.6 (C-2), 30.7 (C-3), 20.2 (C-4)。以上波谱数据与文献[13]报道的毛瑞香素 D<sub>2</sub> 基本一致, 故鉴定该化合物为毛瑞香素 D<sub>2</sub> (daphnodorin D<sub>2</sub>)。

**化合物 6:** 黄色粉末, 易溶解于甲醇、丙酮, ESI-MS  $m/z$ : 543 [M+H]<sup>+</sup>。分子式 C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  7.42 (2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-2''', 6'''), 7.16 (2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-2', 6'), 6.77 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3''', 5'''), 6.72 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-8''), 6.23 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-6''), 6.08 (1H, s, H-6), 4.39 (1H, d,  $J=7.3$  Hz, H-2), 3.89 (1H, d,  $J=4.6$  Hz, H-3), 2.54 (1H, dd,  $J=16.2, 7.9$  Hz, H-4), 2.15 (1H, d,  $J=8.9$  Hz, H-4)。<sup>13</sup>C NMR (150 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  183.1 (C-4''), 164.8 (C-7''), 164.4 (C-2''), 163.5 (C-5''), 160.2 (C-4'''), 158.8 (C-8''a), 157.7 (C-4'), 157.2 (C-5), 155.4 (C-8a), 154.7 (C-7), 131.3 (C-2''', 6''', 1'), 129.2 (C-2', 6'), 125.7 (C-1'''), 115.7 (C-3''', 5'''), 115.6 (C-3', 5'), 113.9 (C-3''), 105.1 (C-4''a), 100.9 (C-4a), 99.4 (C-6'', 8), 96.4 (C-6), 94.2 (C-8''), 82.4 (C-2), 68.3 (C-3), 28.4 (C-4)。以上波谱数据与文献[14]报道的菟花醇 A 基本一致, 故鉴定该化合物为菟花醇 A (wik-

strol A)。

**化合物 7:** 淡黄色无定形粉末, 易溶解于氯仿与甲醇, ESI-MS  $m/z$ : 543 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式是 C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  7.14 (2H, d,  $J=8.6$  Hz, H-10'', 14''), 6.91 (2H, d,  $J=8.6$  Hz, H-2', 6'), 6.75 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-11'', 13''), 6.63 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-3', 5'), 6.16 (1H, s, H-6), 5.77 (1H, d,  $J=1.9$  Hz, H-6''), 5.71 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-8''), 5.67 (1H, s, H-2''), 4.63 (1H, d,  $J=7.9$  Hz, H-2), 3.80 (1H, m, H-3), 2.91 (1H, dd,  $J=16.1, 5.3$  Hz, H-4), 2.54 (1H, dd,  $J=16.1, 8.6$  Hz, H-4)。<sup>13</sup>C NMR (150 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  197.9 (C-4''), 174.4 (C-8'' $\alpha$ ), 171.0 (C-7''), 163.3 (C-5), 160.9 (C-7), 159.2 (C-12''), 158.9 (C-5''), 157.8 (C-4'), 153.1 (C-8 $\alpha$ ), 130.9 (C-1'), 129.8 (C-10'', 14''), 128.8 (C-2', 6'), 125.7 (C-9''), 116.0 (C-11'', 13''), 115.9 (C-3', 5'), 104.9 (C-4'' $\alpha$ ), 104.0 (C-8), 97.5 (C-6''), 96.7 (C-3''), 92.8 (C-2''), 91.1 (C-8''), 90.9 (C-6), 82.3 (C-2), 69.1 (C-3), 29.2 (C-4)。以上波谱数据与文献[15]报道的 genikwanol A 基本一致, 故鉴定该化合物为 genikwanol A。

**化合物 8:** 无色结晶性固体, 易溶解于甲醇, ESI-MS  $m/z$ : 543 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式是 C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>)  $\delta_{\text{H}}$  7.48 (2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-12'', 16''), 6.96 (2H, d,  $J=8.3$  Hz, H-2', 6'), 6.76 (2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-13'', 15''), 6.67 (2H, d,  $J=8.3$  Hz, H-3', 5'), 6.55 (1H, s, H-6), 5.34 (2H, s, H-7'', 9''), 4.51 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-2), 3.86 (1H, d,  $J=6.8$  Hz, H-3), 3.01 (1H, dd,  $J=16.2, 5.6$  Hz, H-4a), 2.61 (1H, dd,  $J=16.2, 9.0$  Hz, H-4b)。<sup>13</sup>C NMR (150 MHz, Methanol-*d*<sub>4</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  197.0 (C-4''), 167.6 (C-6'', 8'', 10''), 158.9 (C-4'), 158.0 (C-14''), 155.1 (C-8 $\alpha$ ), 154.8 (C-5), 150.0 (C-2''), 149.4 (C-7), 131.0 (C-1'), 129.3 (C-2', 6'), 128.6 (C-12'', 16''), 123.7 (C-11''), 119.0 (C-3''), 116.6 (C-13'', 15''), 116.0 (C-3', 5''), 111.8 (C-8), 108.1 (C-5''), 104.7 (C-4 $\alpha$ ), 90.9 (C-6), 82.9 (C-2), 69.3 (C-3), 30.2 (C-4)。以上波谱数据与文献[16]报道的瑞香黄烷 B 基本一致, 故鉴定该化合物为瑞香黄烷 B (daphnodorin B)。

化合物 **9**: 淡黄色无定形粉末, 易溶解于氯仿与甲醇, ESI-MS  $m/z$ : 543  $[M+H]^+$ , 分子式是  $C_{30}H_{22}O_{10}$ 。 $^1H$  NMR (600 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta_H$  7.51 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d,  $J=8.9$  Hz, H-3', 5'), 6.69 (2H, d,  $J=8.1$  Hz, H-2'', 6''), 6.59 (2H, d,  $J=7.2$  Hz, H-3''', 5'''), 6.39 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, s, H-6), 6.17 (1H, s, H-8''), 4.76 (1H, d,  $J=6.2$  Hz, H-2''), 3.82 (1H, d,  $J=6.0$  Hz, H-3''), 2.69 (1H, dd,  $J=16.4, 5.0$  Hz, H-4''a), 2.61 (1H, dd,  $J=16.4, 6.7$  Hz, H-4''b)。  $^{13}C$  NMR (150 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta_C$  184.0 (C-4), 166.3 (C-7), 165.1 (C-2), 163.3 (C-5), 161.2 (C-4'), 159.6 (C-9), 158.1 (C-4'''), 157.9 (C-9''), 156.8 (C-7''), 154.2 (C-5''), 131.9 (C-2', 6'), 131.7 (C-1'''), 128.9 (C-2''', 6'''), 126.0 (C-1'), 116.3 (C-3', 5'), 116.3 (C-3''', 5'''), 114.1 (C-3), 105.3 (C-10), 101.0 (C-10'), 100.5 (C-6''), 100.4 (C-6), 96.7 (C-8''), 95.1 (C-8), 82.7 (C-2''), 68.9 (C-3''), 27.4 (C-4''a)。以上波谱数据与文献[17]报道的 wikstaiwanone B 基本一致, 故鉴定该化合物为 wikstaiwanone B。

化合物 **10**: 淡黄色无定形粉末, 易溶解于氯仿与甲醇, ESI-MS  $m/z$ : 543  $[M+H]^+$ , 分子式是  $C_{30}H_{22}O_{10}$ 。 $^1H$  NMR (600 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta_H$  7.30 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2', 6'), 7.13 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2''', 6'''), 6.72 (4H, t,  $J=9.0$  Hz, H-3''', 5''', 3', 5'), 6.35 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-8), 6.23 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-6), 6.10 (1H, s, H-8''), 4.16 (1H, d,  $J=8.1$  Hz, H-2''), 3.96 (1H, m, H-3''), 2.90 (1H, dd,  $J=16.1, 5.6$  Hz, H-4''a), 2.49 (1H, dd,  $J=16.1, 8.6$  Hz, H-4''b)。  $^{13}C$  NMR (150 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta_C$  183.9 (C-4), 165.6 (C-7), 165.6 (C-2), 163.3 (C-5), 160.7 (C-4'), 159.6 (C-9), 158.1 (C-4'''), 157.9 (C-9''), 156.0 (C-7''), 155.1 (C-5''), 131.7 (C-1'''), 131.6 (C-2', 6'), 130.0 (C-2''', 6'''), 126.2 (C-1'), 116.2 (C-3''', 5'''), 116.0 (C-3', 5'), 114.3 (C-3), 105.4 (C-10), 102.0 (C-10''), 100.9 (C-6''), 100.1 (C-6), 97.0 (C-8''), 95.0 (C-8), 83.0 (C-2''), 69.0 (C-3''), 29.3 (C-4''a)。以上波谱数据与文献[17]报道的 wikstaiwanone A 基本一致, 故鉴定该化合物为 wikstaiwanone A。

化合物 **11**: 黄色粉末, 易溶解于甲醇, ESI-MS  $m/z$ :

573  $[M+H]^+$ 。分子式是  $C_{31}H_{24}O_{11}$ 。 $^1H$  NMR (600 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta_H$  7.34 (2H, m, H-2''', 6'''), 7.00 (2H, m, H-2', 6'), 6.78 (2H, m, H-3''', 5'''), 6.70 (2H, m, H-3', 5'), 6.24 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-6), 5.99 (1H, s, H-6''), 5.90 (1H, s, H-8''), 4.83 (1H, dd,  $J=6.8, 2.1$  Hz, H-2), 3.97 (1H, q,  $J=7.2, 6.3$  Hz, H-3), 2.74 (1H, ddd,  $J=16.4, 5.0, 2.1$  Hz, H-4a), 2.57 (1H, ddd,  $J=16.3, 7.3, 2.2$  Hz, H-4b)。  $^{13}C$  NMR (150 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta_C$  194.1 (C-4''), 169.0 (C-7''), 165.4 (C-5''), 163.3 (C-9''), 161.5 (C-7), 160.3 (C-4'''), 159.9 (C-5), 158.2 (C-4'), 153.2 (C-9), 131.1 (C-1'), 129.6 (C-2''', 6'''), 128.7 (C-2', 6'), 126.5 (C-1''), 119.1 (C-2''), 116.1 (C-3', 5'), 115.8 (C-3''', 5'''), 107.4 (C-8), 103.7 (C-10), 100.3 (C-9''), 97.6 (C-6''), 95.8 (C-8''), 92.4 (C-6), 82.2 (C-3'', 2), 68.4 (C-3), 28.1 (C-4)。以上波谱数据与文献[18]报道的瑞香黄烷 G 基本一致, 故鉴定该化合物为瑞香黄烷 G (daphnodorin G)。

化合物 **12**: 浅黄色针状结晶, 易溶于氯仿和甲醇。ESI-MS  $m/z$ : 271  $[M+H]^+$ , 分子式  $C_{15}H_{10}O_5$ 。 $^1H$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_H$  12.96 (1H, s, 5-OH), 7.91 (2H, d,  $J=8.6$  Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d,  $J=8.6$  Hz, C-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6)。  $^{13}C$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_C$  181.7 (C-4), 164.1 (C-2), 163.7 (C-7), 161.4 (C-4'), 161.1 (C-9), 157.3 (C-5), 128.4 (C-2', 6'), 121.1 (C-1'), 115.9 (C-3', 5'), 103.7 (C-10), 102.8 (C-3), 98.8 (C-6), 93.9 (C-8)。以上波谱数据与文献[19]报道的芹菜素基本一致, 故鉴定该化合物为芹菜素 (apigenin)。

化合物 **13**: 黄色结晶性粉末, 易溶解于丙酮与甲醇。ESI-MS  $m/z$ : 285  $[M-H]^-$ 。分子式为  $C_{15}H_{10}O_6$ 。 $^1H$  NMR (600 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta_H$  7.39 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-2'), 7.37 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-6'), 6.90 (1H, d,  $J=8.1$  Hz, H-5'), 6.54 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-8), 6.20 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-6)。  $^{13}C$  NMR (150 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta_C$  184.0 (C-4), 166.5 (C-7), 166.3 (C-2), 163.4 (C-5), 159.6 (C-9), 151.2 (C-4'), 147.2 (C-3'), 123.8 (C-1'), 120.4 (C-6'), 116.9 (C-5''), 114.3 (C-2'), 105.4 (C-10), 104.0 (C-3), 100.3 (C-

6), 95.2(C-8)。以上波谱数据与文献[20]报道的木犀草素基本一致, 故鉴定该化合物为木犀草素(luteolin)。

化合物 14: 黄色粉末, 易溶解于 DMSO。ESI-MS  $m/z$ : 285  $[M+H]^+$ , 分子式为  $C_{16}H_{12}O_5$ 。 $^1H$  NMR(600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_H$  12.96 (1H, s, 5-OH), 7.96(2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.93(2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.85 (1H, s, H-3), 6.77 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-8), 6.37 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-6), 3.86 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。  $^{13}C$  NMR(150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_C$  182.0(C-4), 165.1(C-7), 164.1(C-2), 161.3(C-4'), 161.2(C-5), 157.2(C-9), 128.6(C-2', 6'), 121.1(C-1'), 116.0(C-3', 5'), 104.7(C-10), 103.0(C-3), 98.0(C-6), 92.7(C-8), 56.1(-OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献[21]报道的芫花素基本一致, 故鉴定该化合物为芫花素(genkwanin)。

化合物 15: 黄色无定形粉末, 溶解于甲醇, Molish 反应呈阳性, ESI-MS  $m/z$ : 471  $[M+Na]^+$ , 分子式  $C_{21}H_{20}O_{11}$ 。  $^1H$  NMR(600 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta_H$  8.04(2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, brs, H-8), 6.19(1H, brs, H-6), 5.25(1H, d,  $J=7.2$  Hz, H-1''), 3.68(1H, dd,  $J=11.8, 2.0$  Hz, H-6''a), 3.52 (1H, dd,  $J=11.8, 5.4$  Hz, H-6''b), 3.43 (2H, m, H-3'', 4''), 3.27 (1H, m, H-2''), 3.20 (1H, m, H-5'')。  $^{13}C$  NMR (150 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta_C$  179.5 (C-4), 166.0 (C-7), 163.1(C-5), 161.6(C-4'), 159.1(C-9), 158.5 (C-2), 135.5(C-3), 132.3(C-2', 6'), 122.8(C-1'), 116.1(C-3', 5'), 105.8(C-10), 104.1(C-1''), 99.9(C-6), 94.8(C-8), 78.4(C-5''), 78.1(C-3''), 75.8(C-2''), 71.4(C-4''), 62.7(C-6'')。以上波谱数据与文献[22]报道的紫云英苷基本一致, 故鉴定该化合物为紫云英苷(astragalín)。

化合物 16: 黄色粉末, 溶解于 DMSO, ESI-MS  $m/z$ : 455  $[M+Na]^+$ 。分子式  $C_{21}H_{20}O_{10}$ 。  $^1H$  NMR(600 MHz, DMSO- $d_4$ )  $\delta_H$  7.42 (2H, d,  $J=10.2$  Hz, H-2', 6'), 7.24 (1H, d,  $J=2.6$  Hz, H-8), 7.15(1H, dd,  $J=10.2, 2.6$  Hz, H-6), 6.82 (2H, d,  $J=10.2$  Hz, H-3', 5'), 6.73(1H, s, H-3), 6.43(1H, d,  $J=2.6$  Hz, H-5), 5.27(1H, d,  $J=7.8$  Hz, H-1'')。  $^{13}C$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_4$ )  $\delta_C$  164.6 (C-2), 135.6(C-3), 179.6(C-4), 163.2(C-5), 116.2

(C-6), 166.4(C-7), 100.1(C-8), 161.7(C-9), 105.4 (C-10), 122.9(C-1'), 132.4(C-2'), 116.2(C-3'), 159.2(C-4'), 116.2(C-5'), 132.4(C-6'), 104.2(C-1''), 75.9(C-2''), 78.5(C-3''), 71.6(C-4''), 78.2(C-5''), 62.8(C-6'')。以上波谱数据与文献[23]报道的芹菜素-7-O-葡萄糖苷基本一致, 故鉴定该化合物为芹菜素-7-O-葡萄糖苷(apigenin-7-O-glucoside)。

化合物 17: 黄色针晶, 溶解于甲醇、丙酮, 盐酸-镁粉反应呈玫瑰红色, 三氯化铁反应阳性, 提示为黄酮类化合物。ESI-MS  $m/z$ : 309  $[M+Na]^+$ 。分子式  $C_{15}H_{10}O_6$ 。  $^1H$  NMR (600 MHz, Acetone- $d_6$ )  $\delta_H$  12.18 (1H, s, -OH), 9.74 (1H, s, -OH), 9.06 (1H, s, -OH), 8.16 (2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-2', 6'), 7.02 (2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-3', 5'), 6.54(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.27(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6)。  $^{13}C$  NMR(150 MHz, Acetone- $d_6$ )  $\delta_C$  176.7(C-4), 165.9(C-7), 162.4(C-9), 157.9(C-4'), 157.4(C-5), 147.1(C-2), 136.8(C-3), 130.6(C-2', 6'), 123.4(C-1'), 116.4(C-3', 5'), 104.2(C-10), 99.3(C-6), 94.6(C-8)。以上波谱数据与文献[24]报道的山柰酚基本一致, 故鉴定该化合物为山柰酚(kaempferol)。

化合物 18: 黄色粉末, 溶解于 DMSO, ESI-MS  $m/z$ : 471  $[M+Na]^+$ 。分子式  $C_{21}H_{20}O_{11}$ 。  $^1H$  NMR(600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_H$  12.98 (1H, s, 5-OH), 7.45 (1H, dd,  $J=8.4, 2.3$  Hz, H-6'), 7.41(1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-2'), 6.90 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-5'), 6.79(1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-3), 6.75 (1H, s, H-8), 6.44 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-6), 5.07 (1H, d,  $J=7.4$  Hz, glc. H-1), 3.75-3.15(glc, H2-H6)。  $^{13}C$  NMR(150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_C$  182.0(C-4), 164.6 (C-2), 163.0(C-7), 161.2(C-5), 157.0(C-9), 150.1 (C-4'), 145.9 (C-3'), 121.4 (C-1'), 119.3 (C-6'), 116.1(C-5'), 113.6(C-2'), 105.4(C-10), 103.2(C-3), 100.0(C-6), 99.6(C-1''), 94.8(C-8), 77.2(C-5''), 76.5(C-3''), 73.2(C-2''), 69.6(C-4''), 60.7(C-6'')。以上波谱数据与文献[25]报道的木犀草苷基本一致, 故鉴定该化合物为木犀草苷(luteolin-7-O-glucoside)。

化合物 19: 黄色粉末, 溶解于 DMSO。ESI-MS  $m/z$ : 285  $[M+H]^+$ 。分子式  $C_{16}H_{12}O_5$ 。  $^1H$  NMR(600 MHz,

DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  8.03 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2', 6'), 7.11 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.87 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 3.85 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{C}}$  182.1 (C-4), 163.3 (C-2), 162.2 (C-4'), 164.1 (C-7), 161.9 (C-5), 128.8 (C-2', 6'), 115.0 (C-3', 5'), 103.4 (C-3), 99.2 (C-6), 94.4 (C-8), 56.0 (-OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献[26]报道的刺槐素基本一致,故鉴定该化合物为刺槐素(acacetin)。

化合物 **20**: 淡黄色粉末, 溶解于甲醇。三氯化铁反应阳性。ESI-MS  $m/z$ : 565 [M+Na]<sup>+</sup>。分子式 C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta_{\text{H}}$  7.55 (2H, d,  $J=8.2$  Hz, H-2''', 6'''), 7.28 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d,  $J=8.2$  Hz, H-3', 5'), 6.68 (2H, d,  $J=8.2$  Hz, H-3''', 5'''), 6.22 (1H, s, H-6), 5.91 (1H, s, H-6''), 5.71 (1H, s, H-8''), 4.82 (2H, m, H-2), 3.00 (2H, m, H-4), 2.67-2.63 (1H, m, H-3), 1.32-1.25 (1H, m, H-3)。  $^{13}\text{C}$  NMR 150 MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta_{\text{C}}$  199.4 (C-4''), 170.3 (C-4'''), 166.1 (C-8''a), 164.5 (C-7''), 163.9 (C-5'''), 159.2 (C-4'), 158.6 (C-8a), 156.6 (C-7), 152.1 (C-5), 133.7 (C-1'), 133.4 (C-2''', 6'''), 131.0 (C-2', 6'), 129.6 (C-1'''), 120.8 (C-2''), 116.7 (C-3', 5'), 116.4 (C-3''', 5'''), 108.1 (C-8), 107.5 (C-4a), 103.8 (C-4''a), 97.3 (C-8''), 91.6 (C-6''), 91.1 (C-6), 83.5 (C-3''), 80.6 (C-2), 30.9 (C-3), 29.1 (C-4)。以上波谱数据与文献[27]报道的瑞香黄烷 F 基本一致,故鉴定该化合物为瑞香黄烷 F (daphnodorin F)。

化合物 **21**: 黄色无定形粉末, ESI-MS  $m/z$ : 445 [M+H]<sup>+</sup>。分子式 C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  10.30 (1H, brs, 4'-OH), 7.93 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-2', 6'), 7.06 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.93 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-3', 5'), 6.91 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.72 (1H, s, H-3), 4.76 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, glc-H-1), 3.90 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{C}}$  176.9 (C-4), 163.5 (C-5), 161.4 (C-2), 160.9 (C-4'), 158.4 (C-9), 158.2 (C-7), 128.1 (C-2', 6'), 121.0 (C-1'), 115.9 (C-3', 5'), 109.2 (C-10), 105.8 (C-3), 104.2 (glc-C-1), 103.5 (C-6), 96.6 (C-8), 77.6 (glc-C-5), 75.7 (glc-C-3), 73.6 (glc-C-2), 69.9 (glc-C-

4), 60.9 (glc-C-6), 56.0 (5-OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献[28]报道的 5-甲氧基-芹菜素-7- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖苷基本一致,故鉴定该化合物为 5-甲氧基-芹菜素-7- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖苷 (5-methoxy-apigenin-7- $O$ - $\beta$ -D-glucoside)。

#### 4 讨论

本研究从长梗瑞香中分离得到 21 个黄酮化合物,其中 12 个双黄酮化合物。除化合物 **12-14** 外,其余均为首次从长梗瑞香中分离得到。双黄酮类化合物是瑞香属中普遍存在的次级代谢产物,根据结构特点 12 个双黄酮化合物为 4 种类型:①黄烷黄酮型,如尧花醇 B (**4**)、毛瑞香素 D<sub>2</sub> (**5**)、尧花醇 A (**6**)、wikstaiwanone B (**9**)、wikstaiwanone A (**10**),该型化合物为黄酮 3 位与黄烷(黄烷-3-醇)6 位或 8 位相连。②呋喃双黄酮型,如瑞香黄烷 B (**8**)、瑞香黄烷 G (**11**)、瑞香黄烷 F (**20**),该类化合物为黄酮母核 C 环发生变化并与黄烷 A 环形成呋喃环。③螺双黄酮型,如 genikwanol A (**7**)。在呋喃双黄酮结构基础上,黄酮 B 环 8a-OH 与 3'' 位或 5-OH 和 8 位形成螺环而得名。④双二氢黄酮类,如异狼毒素 (**1**)、新狼毒素 A (**2**)、新狼毒素 B (**3**),该类化合物由两个二氢黄酮在 C-3 位相互连接而成。该研究结果体现和丰富了长梗瑞香植物中黄酮的化学多样性。

#### 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[M]. 北京:科学出版社,1999.
- [2] MOSHIAHVILI G, TABATADZE N, MSHVILDADZE V. The genus *Daphne*: a review of its traditional uses, phytochemistry and pharmacology [J]. *Fitoterapia*, 2020, 143: 104540.
- [3] HUANG S Z, MA Q Y, WANG Q, et al. Daphnauranins C-E, three new antifeedants from *Daphne aurantiaca* roots [J]. *Mol*, 2018, 23(10): 2429.
- [4] HUANG S Z, ZHANG X J, LI X Y, et al. Phenols with Anti-HIV Activity from *Daphne acutiloba* [J]. *Planta Med*, 2012, 78(2): 182-185.
- [5] SUA J, WU Z, SHEN Y, et al. Flavonoids from *Daphne giraldii* [J]. *Nat Prod Res*, 2008, 22(15): 1355-1358.
- [6] CHEN J, LIU X, SHI Y P. Determination of daphnetin in

- Daphne tangutica* and its medicinal preparation by liquid chromatography[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 523(1):29-33.
- [7] TAKAI S, SAKAGUCHI M, JIN D, et al. Effects of daphnodorin A, daphnodorin B and daphnodorin C on human chymase-dependent angiotensin II formation[J]. *Life Sci*, 1999, 64(21):1889-1896.
- [8] 许文争. 长梗瑞香的活性成分研究[D]. 上海:上海交通大学, 2008.
- [9] NITWA M, OTSUJ S, TATEMATSU H, et al. Stereostructures of Two Biflavanones from *Stellera chamaejasme* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(8):3249-3251.
- [10] 刘欣, 叶文才, 车镇涛, 等. 瑞香狼毒中的双黄酮类化合物[J]. *中草药*, 2003, 34(5):399-401.
- [11] HUANG W H, ZHANG X L, WANG Y F, et al. Antiviral biflavonoids from *Radix Wikstroemiae* (Liaogewanggen) [J]. *Chin Med*, 2010, 5:23.
- [12] BABA K, TANIGUCHI M., KOZAWA M. Three biflavonoids from *Wikstroemia Sikokiana*[J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(3):879-883.
- [13] MASAHIKO T, AKIKO F, KIMIYE B. Three flavonoids from *Daphne Odora*[J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1):183-188.
- [14] 孙文婷, 蔡由生, 杨升平. 芫花根的化学成分[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2016, 22(23):49-54.
- [15] MASAHIKO T, KIMIYE B. Three biflavonoids from *Daphne Odora*[J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(5):1447-1453.
- [16] GURBUZ P, DOGAN S D. Biflavonoids from *Fumana procumbens* (Dunal) Gren. & Godr[J]. *Biochem Syst Ecol*, 2017, 74:57-59.
- [17] CHEN L Y, CHEN I S, PENG C F. Structural Elucidation and Bioactivity of Biflavonoids from the Stems of *Wikstroemia taiwanensis*[J]. *Int J Mol Sci*, 2012, 13(1):1029-1038.
- [18] 郑维发, 石枫. 芫花根醇提物中三个新的双黄酮类化合物[J]. *药学报*, 2005, 40(5):438-442.
- [19] 古海锋, 陈若芸, 孙玉华, 等. 香青兰化学成分的研究[J]. *中国中药杂志*, 2004, 29(3):232-234.
- [20] 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):391-394.
- [21] GEIBE M, FEUCHT W. Flavonoid 5-glucosides from *Prunus cerasus* bark and their characteristic weak glycosidic bonding [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(5):1519-1521.
- [22] 刘艳, 荣晓惠, 谭金燕, 等. 洋金花叶中黄酮类和生物碱类化学成分研究[J]. *中草药*, 2021, 52(14):4141-4151.
- [23] 黄慧彬, 江林, 刘杰, 等. 活血丹的化学成分研究[J]. *中药材*, 2017, 40(4):844-847.
- [24] 罗建光, 孔令义. 巴西甘薯叶黄酮类成分的研究[J]. *中国中药杂志*, 2005, 30(7):516-518.
- [25] 黄贤校, 高文远, 赵志勇, 等. 五指莲重楼的化学成分研究[J]. *中草药*, 2010, 41(12):1963-1966.
- [26] 李倩. 核桃花化学成分的研究[J]. *中草药*, 2021, 52(24):7413-7419.
- [27] BABA K, YOSHIKAWA M, TANIGUCHI M, et al. Biflavonoids from *Daphne odora*[J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(4):1021-1026.
- [28] XUE P F, LIANG H B, ZHAO Y Y, et al. Chemical constituents from *Potentilla multifida* L. [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2005, 14(2):86-88.

(收稿日期:2023-03-27)