

## 藏药红花绿绒蒿的化学成分

吴海峰<sup>1</sup>, 宋志军<sup>2</sup>, 朱华结<sup>3</sup>, 彭树林<sup>2</sup>, 张晓峰<sup>1\*</sup><sup>1</sup>中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810008; <sup>2</sup>中国科学院成都生物研究所, 成都 610041;<sup>3</sup>中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204

**摘要:** 从红花绿绒蒿 (*Meconopsis punicea*) 植物地上部分中分离得到 17 个化合物, 通过 MS 和 NMR 等方法将它们的结构分别鉴定为 karachine (1)、valachine (2)、二氢血根碱 (dihydrosanguinarine 3)、威尔士绿绒蒿定碱 ((-)-mecambriline 4)、原鸦片碱 (protopine 5)、马齿苋酰胺 E (oleracein E 6)、anhydroberberillic acid (7)、小檗碱 (berberine 8)、阿苞碱 (alborine 9)、木犀草素 (luteolin 10)、小麦黄素 (tricin 11)、二氢槲皮素 (dihydroquercetin 12)、洋芹素 (apigenin 13)、大风子素 (hydronecapin 14)、小麦黄素 7-O-β-D-葡萄糖苷 (tricin 7-O-β-D-glucopyranoside 15)、对羟基桂皮酸 (p-coumaric acid 16) 和尿嘧啶 (uracil 17)。其中, 化合物 1~3 7 15 和 17 为首次从该属植物中分离得到; 6 8 11 和 14 为首次从该种植物中分离得到, 采用二维 NMR 技术首次归属了化合物 1 和 2 的 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 信号。

**关键词:** 红花绿绒蒿; 生物碱; 黄酮; karachine; valachine

中图分类号: Q946.91

文献标识码: A

Chemical Constituents of *Meconopsis punicea*WU Haifeng<sup>1</sup>, SONG Zhijun<sup>2</sup>, ZHU Hua-jie<sup>3</sup>, PENG Shu-lin<sup>2</sup>, ZHANG Xiaofeng<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;<sup>2</sup>Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;<sup>3</sup>Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences Kunming 650204, China

**Abstract** Seventeen compounds were isolated from the aerial parts of *Meconopsis punicea*. On the basis of MS and NMR data their structures were identified as karachine (1), valachine (2), dihydrosanguinarine (3), (-)-mecambriline (4), protopine (5), oleracein E (6), anhydroberberillic acid (7), berberine (8), alborine (9), luteolin (10), tricin (11), dihydroquercetin (12), apigenin (13), hydronecapin (14), tricin 7-O-β-D-glucopyranoside (15), p-coumaric acid (16) and uracil (17). Among them, compound 1, 2, 3, 7, 15 and 17 were isolated from the genus for the first time, and compound 6, 8, 11 and 14 were isolated from the species for the first time. 2D NMR techniques including HSQC, HMBC and NOESY were used to completely assign the spectra of 1 and 2 for the first time.

**Key words** *Meconopsis punicea*; alkaloids; flavonoids; karachine; valachine

红花绿绒蒿 (*Meconopsis punicea* Maxim.) 藏名为阿几麻鲁, 为一年生草本植物, 主要分布于青海和四川等地, 生长于海拔 3000~5000 m 的山坡、沟边等<sup>[1]</sup>。作为传统藏药材, 可治遗精、肺结核、肺炎、痛经、白带、高血压等<sup>[2]</sup>。关于该种植物化学成分的研究不多<sup>[3-5]</sup>。为了系统研究绿绒蒿属植物的化学成分, 阐明其化学成分和寻找结构新颖的活性和先导化合物, 我们对采自青海玉树红花绿绒蒿

进行了研究。运用正、反相硅胶柱层析、葡聚糖凝胶 LH-20 及薄层制备等分离方法, 从该药用植物地上

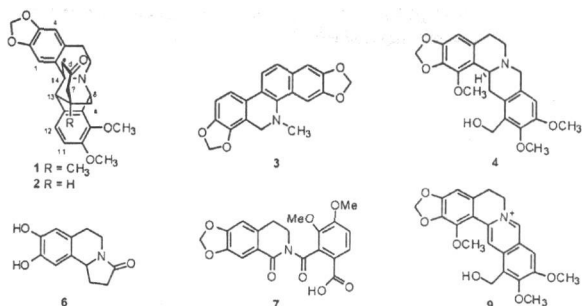


图 1 化合物 1~4 6~7 和 9 的结构

Fig. 1 Structures of compound 1-4 6-7 and 9

收稿日期: 2009-09-04 接受日期: 2009-11-11

基金项目: 中国科学院 西藏自治区科技合作项目 (YZ-06-01)

\* 通讯作者 E-mail: www.tony505@yahoo.com.cn

部分的乙醇提取物中分离纯化出 17 个化合物, 并运用包括 MS 和 NMR 等现代波谱解析技术确定了它们的结构(图 1)。

## 1 仪器和材料

Finnigan LCQ<sup>DECA</sup> 质谱仪, Bruker AV-600 核磁共振仪(TMS 为内标), 薄层层析(GF<sub>254</sub>)和柱层析硅胶(160~200, 200~300目)均为青岛海洋化工厂产品, ODS(25×2.5 mm, Cosmosil 75C<sub>18</sub>-OPN)为 Nacal Tesque 公司产品, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。

红花绿绒蒿 2003 年 8 月采自青海玉树藏族自治州(海拔 3000 m 左右), 标本由中国科学院西北高原生物研究所刘尚武研究员鉴定。

## 2 提取和分离

红花绿绒蒿地上部分(5.5 kg)阴干切碎, 用 80% 乙醇室温提取三次, 每次一周, 提取液减压回收得到总浸膏 1040 g, 将其分散于 5% 的盐酸中水, 调 pH 值 3~4 左右, 分别用等体积的石油醚、乙酸乙酯各萃取 3 次, 得石油醚萃取物 116 g 和乙酸乙酯萃取物 72 g, 然后用氨水调水层 pH 值至 9~10 左右, 再用氯仿萃取, 得到 16 g 总碱, 剩余水相用正丁醇萃取, 得正丁醇萃取物 280 g。

总碱经硅胶柱层析(石油醚/丙酮/乙胺 50:1:0.1-1:1:0.1 梯度洗脱), 分成 A~E 段后, A 段经硅胶柱层析(石油醚/丙酮/乙胺 30:1:0.1-1:1:0.1)洗脱, 得化合物 1、2 和 3 的粗品, 分别经重结晶和凝胶 LH-20 柱层析, 得化合物 1(4 mg)、2(3 mg)和 3(6 mg); B 段经 MCI 脱叶绿素后, 经重结晶得化合物 4(100 mg); C 段经硅胶柱层析(氯仿/丙酮/乙胺 30:1:0.1-1:1:0.1), 得化合物 5(15 mg)和 6(20 mg), E 段经反相柱层析(甲醇:水-50%:100%)洗脱, 并经薄层制备得到化合物 7(8 mg)。正丁醇萃取物以氯仿/甲醇梯度洗脱(50:1-1:1), 得到化合物 8(30 mg)、9(50 mg)、15(7 mg)、16(15 mg)、17(15 mg)。乙酸乙酯萃取物经 MCI 树脂脱叶绿素后, 再经柱层析梯度洗脱(氯仿/丙酮 50:1-1:1)分段后, 结合 TLC 检查, 再经氯仿/甲醇柱层析, 得到化合物 10(40 mg)、11(60 mg)、12(18 mg)、13(10 mg)和 14(30 mg)。

## 3 结构鉴定

Karachine(1) 无色针晶, 改良碘化铋钾试剂显红色, mp 146~148 °C; ESI-MS 给出准分子离子峰  $m/z$  434[M+H]<sup>+</sup> 和失去一个 C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O 单元的碎片峰  $m/z$  336[M-97]<sup>+</sup>, 推测分子量为 433, 且提示化合物 1 可能为 tetrahydroprotobberine 骨架生物碱。<sup>1</sup>H NMR 中显示有四个芳香氢:  $\delta_{\text{H}}$  6.72(1H, s), 6.55(1H, d,  $J=7.9$  Hz), 6.51(1H, d,  $J=8.1$  Hz), 6.17(1H, s); 1 个 CH:  $\delta_{\text{H}}$  4.06(1H, d,  $J=1.8$  Hz); 2 个 OCH<sub>3</sub>:  $\delta_{\text{H}}$  3.82(3H, s), 3.76(3H, s); 2 个 AB 耦合系统:  $\delta_{\text{H}}$  2.67(1H, d,  $J=14.2$  Hz), 2.72(1H, d,  $J=14.2$  Hz) 和  $\delta_{\text{H}}$  2.44(1H, d,  $J=14.2$  Hz), 2.49(1H, d,  $J=14.2$  Hz); 1 个 CH<sub>3</sub>:  $\delta_{\text{H}}$  0.81(3H, brs); 1 个 CH:  $\delta_{\text{H}}$  3.06(1H, s); 3 个 CH<sub>2</sub>:  $\delta_{\text{H}}$  2.24(1H, m), 2.07(1H, m), 3.06(1H, m), 2.96(1H, m), 1.10(1H, q,  $J=12.0$  Hz), 2.07(1H, q,  $J=12.0$  Hz), 这些数据与 karachine(图 1)的<sup>1</sup>H NMR 文献报道一致<sup>[6]</sup>。由于原文献没有提供<sup>13</sup>C NMR 数据, 为了进一步确证化合物的结构, 我们采用二维 HSQC、HMBC、NOESY 技术完全归属了 C、H 信号(表 1, 图 2), 因此, 化合物 1 鉴定为 karachine, 分子式为 C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>5</sub>。

Valachine(2) 无色晶体, 改良碘化铋钾试剂显红色, mp 237~238 °C; ESI-MS 给出准分子离子峰  $m/z$  420[M+H]<sup>+</sup> 和碎片峰  $m/z$  336, 推测分子量为 419。由于化合物 2 的薄层色谱的 R<sub>f</sub> 值与化合物 1 的很接近, 而且分子量比 1 少了 14 amu, 加上同时也出现了  $m/z$  336 的碎片峰, 推测化合物 2 可能是 1 的类似物, 只是分子中少了一个 CH<sub>3</sub>。这一推测得到了 NMR 数据的支持, 化合物 2 的<sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C NMR 与 1 的 NMR 谱图非常相似, 只是<sup>1</sup>H NMR 中少了一个甲基信号, 推测可能是  $\beta$  位掉了一个甲基, 相应地, 化合物 2 中增加了 1 个 H- $\beta$  信号:  $\delta_{\text{H}}$  2.36(1H, m), 而且 H-13 在化合物 1 中为  $\delta_{\text{H}}$  3.06(1H, s) 而在化合物 2 中则变为  $\delta_{\text{H}}$  3.40(1H, d,  $J=3.0$  Hz), H- $\alpha$  则由  $\delta_{\text{H}}$  1.10(1H, q,  $J=12.0$  Hz) 和 2.07(1H, q,  $J=12.0$  Hz) 位移到  $\delta_{\text{H}}$  1.62(1H, m) 和 1.89(1H, m)。最后通过二维波谱数据(表 1, 图 2)证实了这一推测, 与文献<sup>[7]</sup>对照, 将化合物 2 鉴定为 valachine, 分子式为 C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>5</sub>。

表 1 化合物 1 和 2 的 NMR 数据及 HMBC (H→C) 相关  
Table 1 NMR data and key HMBC (H→C) correlation of compounds 1 and 2

No	1			2		
	$\delta_c$	$\delta_H$ (mult J, Hz)	HMBC	$\delta_c$	$\delta_H$ (mult J, Hz)	HMBC
1	105.0 d	6.72, s	14	105.1 d	6.72, s	14
2	145.0 <sup>b</sup> s	-		145.1 <sup>b</sup> s	-	
3	146.0 <sup>b</sup> s	-		146.0 <sup>b</sup> s	-	
4	108.4 d	6.17, s	5	108.4 d	6.17, s	5
4a	133.4 <sup>c</sup> s	-		133.4 <sup>c</sup> s	-	
5	26.6 t	2.07 m 2.24 m		26.6 t 2.10 m	2.24 m	
6	47.2 t	2.96 m 3.06 m		47.7 t	2.95 m 3.08 m	
8	52.6 d	4.06 d 1.8		52.0 d	4.10 br s	
8a	134.5, s	-		135.4, s	-	
9	142.4, s	-		142.5, s	-	
10	150.9, s	-		150.9, s	-	
11	109.9 d	6.51, d 8.1		110.0 d	6.52 d 7.9	
12	122.4 d	6.55 d 7.9		120.9 d	6.58 d 8.4	
12a	131.0, s	-		132.2, s	-	
13	53.5 d	3.06, s	8 <sub>a</sub> 12, 12a	46.6 d	3.40 d 3.0	8 <sub>a</sub> 12, 12a
14	63.4 s	-		63.9, s	-	
14a	129.9 <sup>c</sup> s	-		130.1 <sup>c</sup> s	-	
$\alpha$	43.4 t	1.10 q 1.4 12.0 2.07 q 4.0 12.0	CH <sub>3</sub> - $\beta$	36.7 t	1.62 m 1.89 m	
$\beta$	36.0 s	-		31.9 d	2.36 m	
$\gamma$	55.3 t	2.44 d 14.2 2.49 d 14.2	$\delta$ , $\beta$ , 13, $\alpha$	47.5 t	2.54 d 14.2 2.72 d 14.2	$\alpha$ , $\beta$ , 13,
$\delta$	209.2 s	-		209.6, s	-	
$\epsilon$	53.8 t	2.67 d 14.2 2.72 d 14.2	13, 14, $\delta$	54.0 t	2.67 d 14.2 2.72 d 14.2	13, 14
CH <sub>3</sub> -O-9	61.1 q	3.82, s	9	61.1 q	3.83, s	9
CH <sub>3</sub> -O-10	55.6 q	3.76, s	10	55.6 q	3.76, s	10
-OCH <sub>2</sub> -O-	100.6 t	5.82 d 1.2 5.86 d 1.2		100.6 t	5.82 s 5.86, s	
CH <sub>3</sub> - $\beta$	31.5 q	0.81, s	$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , 13	-	-	

注: <sup>a</sup>C 的级数是通过 DEPT-<sup>13</sup>C NMR 确定的; <sup>b</sup>带有相同上标的化学位移值可以互换。

Note: <sup>a</sup>Multiplicity of signals of carbon atoms was deduced by an analysis of DEPT-<sup>13</sup>C NMR; <sup>b</sup><sup>c</sup>Chemical shifts marked with the same letter can be interchanged.

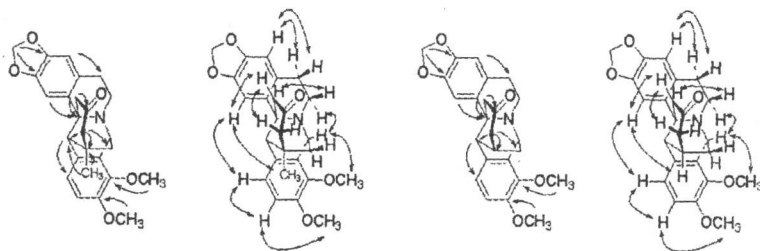


图 2 化合物 1 和化合物 2 重要的 HMBC (→) 和 NOESY (↔) 相关

Fig. 2 Key correlation of HMBC (→) and NOESY (↔) of compounds 1 and 2

二氢血根碱 (3) 淡黄色粉末, 改良碘化铯钾

试剂显红色, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>, ESIMS *m/z* 334 [M +

H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDC<sub>l</sub>, 600 MHz) δ 7.70 (1H, d, J = 8.1 Hz H-11), 7.68 (1H, s, H-4), 7.49 (1H, d, J = 8.5 Hz H-12), 7.30 (1H, d, J = 8.1 Hz H-10), 7.12 (1H, s, H-1), 6.85 (1H, d, J = 8.1 Hz H-9), 6.05 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 6.04 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 4.21 (2H, br s, H-6), 2.63 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz) δ 104.3 (C-1), 148.1 (C-2), 147.5 (C-3), 100.8 (C-4), 126.5 (C-4a), 142.5 (C-4b), 48.4 (C-6), 113.6 (C-6a), 144.6 (C-7), 147.1 (C-8), 107.2 (C-9), 116.2 (C-10), 127.3 (C-10a), 124.4 (C-10b), 120.3 (C-11), 124.4 (C-12), 130.8 (C-12a), 101.0 (OCH<sub>2</sub>O), 101.3 (OCH<sub>2</sub>O), 41.6 (NCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道<sup>[8]</sup>一致。

#### 威尔士绿绒蒿定碱 ((-)-tamanbridine 4)

无色晶体, 改良碘化铋钾试剂显红色, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>6</sub>, mp. 178~180 °C; ESI-MS *m/z* 400 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDC<sub>l</sub>, 600 MHz) δ 6.59 (1H, s, H-4), 6.34 (1H, s, H-9), 5.88 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 4.70 (2H, s, CH<sub>2</sub>OH-12), 3.99 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.85 (6H, s, 2 × OCH<sub>3</sub>), 4.11 (1H, d, J = 15.6 Hz), 4.04 (1H, dd, J = 10.7, 3.8 Hz), 3.44 (1H, dd, J = 16.6, 4.0 Hz), 3.05 (1H, m), 2.90 (1H, m), 2.87 (1H, m), 2.70 (1H, m), 2.15 (1H, m); <sup>13</sup>C NMR (CDC<sub>l</sub>, 150 MHz) δ 150.7 (C-1), 134.6 (C-2), 140.4 (C-3), 110.2 (C-4), 130.1 (C-4a), 28.8 (C-5), 46.9 (C-6), 57.8 (C-8), 128.6 (C-8a), 103.0 (C-9), 146.5 (C-10), 147.8 (C-11), 123.8 (C-12), 126.1 (C-12a), 30.1 (C-13), 54.7 (C-14), 132.1 (C-14a), 100.6 (OCH<sub>2</sub>O), 59.4 (OMe), 56.8 (2 × OMe), 61.4 (CH<sub>2</sub>OH)。以上数据与文献报道<sup>[3,9]</sup>的一致。

原鸦片碱 (protopine 5) 白色粉末, 改良碘化铋钾试剂显红色, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>, ESI-MS *m/z* 354 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDC<sub>l</sub>, 600 MHz) δ: 6.83 (1H, s, H-1), 6.78 (1H, d, J = 7.5 Hz H-11), 6.70 (1H, s, H-4), 6.65 (1H, d, J = 7.5 Hz H-12), 5.95 (2H, dd, J = 6.0, 1.5 Hz -OCH<sub>2</sub>O-), 5.89 (2H, dd, J = 6.2 Hz, 1.5 Hz -OCH<sub>2</sub>O-), 1.92 (3H, s, NCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDC<sub>l</sub>, 150 MHz) δ 108.1 (C-1), 146.3 (C-2), 148.0 (C-3), 110.4 (C-4), 31.7 (C-5), 57.8 (C-6), 50.9 (C-8), 146.0 (C-9), 145.9 (C-10), 106.7 (C-11), 125.1 (C-12), 46.4 (C-13), 194.1 (C-14), 132.7 (C-15), 136.1 (C-16), 117.9 (C-17), 128.9

(C-18), 41.4 (NCH<sub>3</sub>), 101.2 (OCH<sub>2</sub>O), 100.8 (OCH<sub>2</sub>O)。以上数据与文献报道<sup>[10]</sup>一致。

马齿苋酰胺 E (oleracein E, 6) 粉红色固体, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>, ESI-MS *m/z* 220 [M+H]<sup>+</sup>, 242 [M+Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz) δ 8.85 (2H, br s, 2 × OH), 6.51 (1H, s, H-10), 6.50 (1H, s, H-7), 4.57 (1H, t, J = 8.4 Hz H-10b), 3.96 (1H, m, H-5a), 2.92 (1H, m, H-5b), 2.60 (2H, m, H-6), 2.58 (1H, m, H-1b), 2.41 (1H, m, H-2a), 2.22 (1H, m, H-2b), 1.60 (1H, m, H-1a); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz) δ 27.8 (C-1), 31.7 (C-2), 172.5 (C-3), 37.1 (C-5), 27.8 (C-6), 124.1 (C-6a), 115.8 (C-7), 144.4 (C-8), 144.6 (C-9), 112.1 (C-10), 128.8 (C-10a), 56.0 (C-10b)。以上数据与文献报道<sup>[11]</sup>一致。

Anhydroberberillic acid (7) 白色粉末, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>8</sub>, ESI-MS *m/z* 400 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz) δ 7.50 (1H, d, J = 8.4 Hz H-6'), 7.34 (1H, d, J = 8.4 Hz H-5'), 7.28 (1H, s, H-8), 6.72 (1H, s, H-5), 6.03 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 3.90 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.92 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 3.77 (2H, t, J = 6.3 Hz H-3), 3.19 (2H, t, J = 6.3 Hz H-3); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz) δ 168.0 (C-1), 39.1 (C-3), 32.8 (C-4), 136.8 (C-4a), 111.4 (C-5), 150.4 (C-6), 146.6 (C-7), 110.4 (C-8), 124.3 (C-8a), 102.2 (OCH<sub>2</sub>O), 124.3 (C-1'), 122.3 (C-2'), 146.6 (C-3c), 15719 (C24c), 11712 (C25c), 11918 (C26c), 16713 (C27c), 16610 (C28c), 6212 (3cOCH<sub>3</sub>), 5710 (4cOCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[12]</sup>报道一致。

小檗碱 (berberine 8) 黄色针晶, 改良碘化铋钾试剂显红色, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>4</sub>, mp 143~145 °C; ESI-MS *m/z* 336 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz) δ 9188 (1H, s, H216), 8194 (1H, s, H215), 8119 (1H, d, J = 912 Hz H213), 810 (1H, d, J = 912 Hz H214), 7180 (1H, s, H28), 7109 (1H, s, H25), 6118 (2H, s, 2 OCH<sub>2</sub>O2), 4193 (2H, t, J = 614 Hz H23), 4107, 4111 (3H, each s, 2 @OCH<sub>3</sub>), 3121 (2H, t, J = 614 Hz H24); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz) δ 10519 (C21), 13112 (C22), 13315 (C23), 10819 (C24), 12119 (C25), 2618 (C26), 5517 (C27), 14519 (C28), 12019 (C29), 15013 (C210), 15019 (C211), 12713 (C212), 12410 (C213), 14412 (C214), 12017 (C215), 14812 (C216), 13810 (C217), 10216 (OCH<sub>2</sub>O), 6118

(OM e), 5619(OM e)。以上数据与文献<sup>[13]</sup>报道一致。

阿苞碱 (aborine **9**) 黄色针晶, 改良碘化铯钾试剂显红色,  $C_{22}H_{22}NO_6$ , mp1255 ~ 258 e; ESIMS  $m/z$  396  $[M]^+$ ;  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz)  $\delta$  9167(1H, s), 9118(1H, s), 7178(1H, s), 6187(1H, s), 6115(2H, s,  $\text{DCH}_2\text{O}_2$ ), 5146(1H, br s OH), 4195(2H, d,  $J = 310$  Hz  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4174(2H, t,  $J = 614$  Hz), 4108, 4104, 3197(3H, each s 3 @ $\text{OCH}_3$ ), 3115(2H, t,  $J = 614$  Hz H);  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz)  $\delta$  15515, 15513, 15114, 14712, 14210, 13713, 13517, 13511, 13313, 12917, 12414, 12115, 11316, 10811, 10319, 10217, 6215, 6016, 5710, 5515, 5411, 2719。以上数据与文献<sup>[14]</sup>报道一致。

木犀草素 (luteolin **10**) 黄色粉末,  $C_{15}H_{10}O_6$ 。ESIMS  $m/z$  285  $[M-H]^-$ , 571  $[2M-H]^-$ ;  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz)  $\delta$  12193(1H, s 5OH), 7139(1H, dd,  $J = 814$  210 Hz H 2c), 7138(1H, d,  $J = 210$  Hz H 2c), 6187(1H, d,  $J = 812$  Hz H 2c), 6164(1H, s H 2), 6143(1H, d,  $J = 119$  Hz H 2), 6117(1H, d,  $J = 119$  Hz H 2);  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz)  $\delta$  16414(C22), 10313(C23), 18211(C24), 16119(C25), 9913(C26), 16416(C27), 9413(C28), 15718(C29), 10411(C210), 12210(C21c), 11318(C22c), 14612(C23c), 15019(C24c), 11614(C25c), 11913(C26c)。以上数据与文献<sup>[15]</sup>报道一致。

小麦黄素 (tricin **11**) 黄色针晶,  $C_{17}H_{14}O_7$ , mp1290 ~ 292 e; ESIMS  $m/z$  331  $[M+H]^+$ , 329  $[M-H]^-$ ;  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz)  $\delta$  12193(1H, s 5OH), 7130(2H, s H 2c 6c), 6194(1H, s H 2), 6154(1H, d,  $J = 212$  Hz H 2), 6118(1H, d,  $J = 119$  Hz H 2), 3186(6H, s 2 @ $\text{OCH}_3$ );  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz)  $\delta$  16416(C22), 10412(C23), 18212(C24), 15718(C25), 9913(C26), 16411(C27), 9417(C28), 16119(C29), 10411(C210), 12019(C21c), 10419(C22c 6c), 14817(C23c 5c), 14014(C24c)。以上数据与文献<sup>[16]</sup>报道一致。

二氢槲皮素 (dihydroquercetin **12**) 黄色粉末,  $C_{15}H_{12}O_7$ 。ESIMS  $m/z$  303  $[M-H]^-$ , 607  $[2M-H]^-$ ;  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz)  $\delta$  11193(1H, s 5OH), 6193(1H, s H 2c), 6180(1H, d,  $J = 811$  Hz H 2c), 6179(1H, d,  $J = 811$  Hz H 2c), 5196(1H, d,  $J = 211$  Hz H 2), 5191(1H, d,  $J = 211$  Hz H 2), 5182

(1H, d,  $J = 6$  Hz H 2), 5102(1H, d,  $J = 1110$  Hz 32 OH), 4157(1H, dd,  $J = 1110$  6 Hz H 2);  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz)  $\delta$  8315(C22), 7210(C23), 19811(C24), 1318(C25), 9614(C26), 16712(C27), 9514(C28), 16310(C29), 10019(C210), 12815(C21c), 11516(C22c), 14514(C23c), 14612(C24c), 11518(C25c), 11919(C26c)。以上数据与文献<sup>[17]</sup>报道一致。

洋芹素 (apigenin **13**) 黄色针晶,  $C_{15}H_{10}O_5$ , mp1350 ~ 352 e; ESIMS  $m/z$  269  $[M-H]^-$ ;  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz)  $\delta$  12194(1H, s 5OH), 7191(2H, d,  $J = 814$  Hz H 2c 6c), 6192(2H, d,  $J = 814$  Hz H 2c 5c), 6176(1H, s H 2), 6147(1H, d,  $J = 119$  Hz H 2), 6118(1H, d,  $J = 119$  Hz H 2);  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz)  $\delta$  16412(C22), 10313(C23), 18212(C24), 16116(C25), 9913(C26), 16416(C27), 9414(C28), 15718(C29), 10412(C210), 12116(C21c), 12819(C22c 6c), 16119(C24c), 11614(C23c 5c)。以上数据与文献<sup>[15]</sup>报道一致。

大风子素 (hydrnocapin **14**) 黄色粉末,  $C_{25}H_{20}O_9$ 。ESIMS  $m/z$  463  $[M-H]^-$ ;  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz)  $\delta$  12189(1H, s 5OH), 9116(1H, br s 72 OH), 7166(1H, d,  $J = 118$  Hz H 2c), 7159(1H, d,  $J = 814$  Hz H 2c), 7108(1H, d,  $J = 814$  Hz H 2c), 7104(1H, br s H 2c), 6188(1H, d,  $J = 718$  Hz H 2 5c), 6187(1H, s H 2), 6181(1H, d,  $J = 718$  Hz H 2 6c), 6153(1H, s H 2), 6121(1H, s H 2), 3178(3H, s  $\text{OCH}_3$ );  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz)  $\delta$  16418(C22), 10412(C23), 18212(C24), 15718(C25), 9914(C26), 16119(C27), 9416(C28), 16314(C29), 10414(C210), 12412(C21c), 12014(C22c), 11810(C23c), 14716(C24c), 14411(C25c), 11517(C26c), 12714(C21c), 11212(C22c), 14811(C23c), 14715(C24c), 11518(C25c), 12111(C26c), 7618(C27c), 7815(C28c), 6015(C29c), 5612(OM e)。以上数据与文献<sup>[18]</sup>报道一致。

小麦黄素 720B2D葡萄糖苷 (tricin 720B2D glucopyranoside **15**) 黄色粉末,  $C_{23}H_{24}O_{12}$ 。ESIMS  $m/z$ : 491  $[M-H]^-$ ;  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz)  $\delta$  12194(1H, s 5OH), 7135(2H, s H 2c 6c), 7106(1H, s H 2), 6192(1H, d,  $J = 210$  Hz H 2), 6145(1H, d,  $J = 212$  Hz H 2), 3188(6H, s  $\text{OCH}_3$ ); 5104(1H, d,  $J = 712$  Hz H 21c);  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 150

MH z)  $\delta$  16416 (C22), 10413 (C23), 18215 (C24), 15714 (C25), 9518 (C26), 16315 (C27), 10010 (C28), 16116 (C29), 10510 (C210), 12017 (C21c), 10413 (C22c 6c), 14817 (C23c 5c), 6111 (C26c), 10016 (C21cc), 7316 (C22cc), 7718 (C23cc), 7011 (C24cc), 7710 (C25cc), 6111 (C26cc), 5619 (OM e)。以上数据与文献<sup>[19]</sup>报道一致。

对羟基桂皮酸 (p-coumaric acid 16) 黄色固体,  $C_9H_8O_3$ 。ESI/MS  $m/z$  165  $[M+H]^+$ ;  $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 600 MHz)  $\delta$  7.143 (2H, d,  $J=814$  Hz H2), 6.180 (2H, d,  $J=814$  Hz H25), 7.158 (1H, d,  $J=1612$  Hz H27), 6.126 (1H, d,  $J=1612$  Hz H28)。以上数据与文献<sup>[20]</sup>报道一致。

尿嘧啶 (uracil 17) 灰黄色粉末,  $C_4H_4N_2O_2$ 。 $^1H$  NMR ( $DMF-d_6$ , 600 MHz)  $\delta$  11.10 (1H, s, NH), 10.18 (1H, br s, NH), 5.143 (1H, d,  $J=712$  Hz), 7.136 (1H, d,  $J=712$  Hz);  $^{13}C$  NMR ( $DMF-d_6$ , 150 MHz)  $\delta$  16414 (C24), 15116 (C22), 14218 (C26), 10013 (C25)。以上数据与文献<sup>[21]</sup>报道一致。

#### 参考文献

- Luo DS (罗达尚), Sun AL (孙安玲), Xia GC (夏光成). Investigation on Tibetan medicines *Maconopsis* *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1984, 15 (8): 232241
- Yang YC (杨永昌) *Tibetan Medicines (藏药志)* 1 Xining Qinghai People's Publishing House, 1991 146524681
- Liu SY (刘松渝), Wang XK (王宪楷) *Studies on chemical constituents of Tibetan medicine *Maconopsis punicea** *Zhong Yao Tong Bao* (中药通报), 1986, 11 (6): 402421
- Pan X (潘宣). *Oily constituents of *Maconopsis punicea**. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 1998, 33: 2082210
- Zhang GL (张国林), Li BG (李伯刚), Zhou ZZ (周正质). *Nonalkaloidal constituents from *Maconopsis punicea** *Maxin Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1997, 9 (2): 426
- Blask G, Murugesan N, Freyer AJ *et al*. *Kamachinane unit* *sual protoberberine alkaloid* *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 203922041.
- Firdous S, Freyer AJ, Shamma M, *et al*. *Bridged protoberberine*

- alkaloids* *Chem Soc Chem Commun*, 1984, 137121373
- Tang YL (唐艳丽), Yang AM (杨爱梅), Zhang YS (张樱山), *et al*. *Studies on the alkaloids from the herb of *Corydalis abunca* (L)*. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30: 1952197.
- Han Ingway SR, Phillipson JD, Verpoorte R. *Maconopsis cambrica* alkaloids *J Nat Prod*, 1981, 44 (1): 67274.
- Guinudeau H, Shamma M. *The protopine alkaloids* *J Nat Prod*, 1982, 45: 2372246
- Xiang L, Xing DM, Wang W, *et al*. *Alkaloids from *Portulaca oleracea* L.* *Phytochemistry*, 2005, 66: 25952601.
- Chiang YL, Su CR, Kuo PC, *et al*. *Two isoquinolines from the roots of *Phellodendron amurense* var *wilsonii** *Heterocycles*, 2006, 68: 3392345.
- Gong YH (龚运淮), Ding LS (丁立生).  $^{13}C$  NMR Analysis of Natural Products (天然产物核磁共振碳谱分析). Kunming Yunnan Science and Technology Press, 2006: 722
- Novk V, Slavk J. *On alkaloids from *Papaver pseudocane** *2cens M. Pop Collect Czech Chem Commun*, 1974, 39: 8832887
- Shang XY (尚小雅), Zhang CZ (张承忠), Li C (李冲). *Studies on chemical constituents of *Maconopsis quintuplinervia** *Regel J Chin Med Mater* (中药材), 2003, 25: 2502252
- Zhou HY (周惠燕), Li SM (李士敏). *Study on constituents from leaves of *Phyllostachys pubescens** *J Chin Pharm* (中国药理学杂志), 2006, 41: 6622663
- Wang Y (王岩), Zhou LL (周莉玲), Li R (李锐), *et al*. *Studies on the chemical constituents of *Ampelopsis grossadenata** *J Chin Med Mater* (中药材), 2002, 25: 2542256
- Yu DQ (于德全), Yang JS (杨峻山). *Handbook of Analytical Chemistry, 7 Fascicule (分析化学手册, 第七分册: 核磁共振波谱分析)*. Beijing Chemical Industry Press, 1999: 835
- Dai HF (戴好富), Liu YQ (刘玉青), Deng SM (邓世明), *et al*. *Study on the chemical constituents of *Lychnis coronaria** *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2002, 14: 9214
- Shang XY (尚小雅). *Studies on chemical constituents of *Maconopsis quintuplinervia**. Lanzhou Lanzhou University School of Medicine (兰州大学医学院), Ms 2002
- Li YN (李英娜), Zhang GG (张国刚), Mao DS (毛德双), *et al*. *Studies on chemical constituents of *Rhizoma Bekamcan2dae** *Central South Pharm* (中南药学), 2006, 5: 2222225.