

黄花棘豆的化学成分研究

刘正宇, 余祥浪

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年3月17日; 录用日期: 2025年5月30日; 发布日期: 2025年6月11日

摘 要

黄花棘豆(*Oxytropis ochrocephala* Bunge)是豆科(Fabaceae)、棘豆属(*Oxytropis* DC)多年生草本植物, 含有种类丰富的化合物, 有较强的生物活性。为了探究黄花棘豆的化学成分, 对提取物使用多种柱层析分离纯化, 并使用核磁共振波谱法结合相关文献鉴定了13种化合物。

关键词

黄花棘豆, 化学成分, 棘豆属

Studies on the Chemical Constituents of *Oxytropis ochrocephala* Bunge

Zhengyu Liu, Xianglang Yu

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Mar. 17th, 2025; accepted: May 30th, 2025; published: Jun. 11th, 2025

Abstract

Oxytropis ochrocephala Bunge is a perennial herb of Fabaceae and *Oxytropis* DC. It contains a variety of compounds and has strong biological activity. In order to explore the chemical constituents of *Oxytropis ochrocephala* Bunge, the extracts were isolated and purified by various column chromatography, and 13 compounds were identified by nuclear magnetic resonance spectroscopy combined with relevant literature.

Keywords

Oxytropis ochrocephala Bunge, Chemical Constituents, *Oxytropis* DC



1. 引言

黄花棘豆(学名: *Oxytropis ochrocephala* Bunge)是豆科(Fabaceae)、棘豆属(*Oxytropis* DC)多年生草本植物,在我国西北地区的牧场草地广泛分布。黄花棘豆的毒性经常导致人类饲养的牲畜中毒死亡,从而给当地的牧民带来严重的经济损失。近些年来,由于土地荒漠化,过度放牧等因素,黄花棘豆在西藏,甘肃,青海等地快速蔓延,逐渐成为当地的优势物种,威胁了地区植物多样性[1]。其强大的繁殖能力使其在现存的优质草场中能很快占据优势地位,破坏了牧区的生态环境,需要用生物防治、化学方式、物理隔离等方法减轻对畜牧业的影响[2]。但与此同时,黄花棘豆还具有较高的营养价值,在有丰富的粗蛋白和粗纤维的同时,Ca和P的含量也显著高于其它棘豆属植物,经过合理的处理方法如脱毒可用于畜牧业生产,是潜在的饲料牧草[3]。黄花棘豆拥有较强的适应能力,能在寒冷干燥地带快速繁殖,拥有固沙和防治沙化的能力,对相对脆弱的生态环境有着一定的正面意义。如何合理的利用其毒性,也是科学家研究的重点[4]。

黄花棘豆中化学成分十分丰富,有生物碱、黄酮类、三萜类、木脂素、甾体等化合物约300种,其中相关化合物有杀虫、抗菌、抗肿瘤、抗乙型肝炎病毒、化感作用、抗氧化、抗缺氧等生物活性[5]。

本文使用从青海省高原牧场采集而来的黄花棘豆,将其根茎粉碎后用乙醇浸泡,通过减压浓缩得到总浸膏,调节总浸膏的PH值,使用二氯甲烷萃取得到酸萃部分和碱萃部分。减压浓缩后通过不同的色谱柱层析,通过薄层色谱(TLC)分析化合物的分离状况,决定是否使用高效液相色谱(HPLC)进行进一步的分离纯化。将得到的化合物结合核磁共振波谱法(NMR)波谱数据,查阅文献确定结构。用以上方法鉴定出了13个单体化合物。

2. 实验部分

2.1. 实验仪器与试剂材料

核磁共振仪(BRUKER AV 500 MHz) (Rudolph Research Analytical, USA), 高效液相色谱仪(LC-2030C) (Shimadzu, Japan), 旋转蒸发器(EYELA N-1300) (上海爱朗仪器有限公司), 循环水式真空泵(SHZ-DIII) (郑州亚荣仪器有限公司), 电子分析天平(FA1004) (浙江力辰仪器有限公司), 超声波清洗机(KQ-250B) (昆山市超声仪器有限公司), 可调式微量移液枪(200~1000 μ L) (浙江拓派医疗器械有限公司)。D-101型大孔树脂(西安蓝晓科技新材料股份有限公司), 葡聚糖凝胶(北京元宝山色谱技术有限公司), 柱层层析硅胶、薄层层析硅胶板(青岛海洋化工厂), 柱层层析反相硅胶(Merck, Germany), 分析纯二氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯、石油醚、丙酮(天津大茂化学试剂厂)、色谱级甲醇、乙腈(云南新蓝景化学工业有限公司), 娃哈哈纯净水(杭州娃哈哈集团有限公司), 氘代氯仿、氘代甲醇(上海麦克林生化科技股份有限公司)。本课题使用的黄花棘豆,于2020年9月在青海省西宁市采集,经青海师范大学确生教授鉴定为豆科(Leguminosae)棘豆属(*Oxytropis* DC)黄花棘豆(*Oxytropis ochrocephala* Bunge),植物标本存放于兰州交通大学博学楼(六号实验楼)517。

2.2. 提取与分离

将采集得到的黄花棘豆根茎干燥后,用粉碎机切成小段得到15.80 kg碎片,使用工业乙醇浸泡提取

3 次, 每次 7 天, 减压浓缩后得到总浸膏 1.25 kg。将得到的浸膏用 50℃ 的温水进行捻溶, 加入 2% HCl 溶液调节至 pH = 1~3, 用二氯甲烷萃取 3 次, 减压浓缩得到二氯甲烷酸性条件粗提物 330.12 g; 之后在水相中加入 2% NaOH 溶液调节至 pH = 11~13, 用二氯甲烷萃取 3 次, 减压浓缩得到二氯甲烷碱性条件粗提物 8.70 g。将二氯甲烷酸性条件粗提物(330.12 g), 经过大孔树脂柱层析, 以甲醇: 水(0%, 30%, 50%, 80%, 100%)为洗脱剂梯度洗脱, 得到 5 个组分 A~E。

将组分 D (87.53 g)用正相柱层析(二氯甲烷/甲醇, 100:0~0:100)得到组分 D1~D10。将 D5 (9.92 g)用正相柱层析(二氯甲烷/甲醇, 100:1~1:1)得到组分 D5-1~D5-8, 将 D5-6 (0.37 g)用 HPLC (甲醇/水, 70:30)得到化合物 **1** ($t_R = 19.62$ min, 4.2 mg)。将 D5-3 (1.24 g)用反相柱层析(水/甲醇, 70:30)然后使用葡聚糖凝胶柱层析(二氯甲烷/甲醇, 1:1)得到化合物 **2** (3.3 mg)。将 D5-4 (0.46 g)用正相柱层析(石油醚/乙酸乙酯, 10:1)得到化合物 **3** (6.2 mg)。将 D4 (6.79 g)用正相柱层析(二氯甲烷/甲醇, 100:1~1:1)得到组分 D4-1~D4-5。将 D4-3 (1.43 g)用反相柱层析(水/甲醇, 100:0~0:100)得到组分 D4-3-1~D4-3-8。将 D4-3-2 (0.25 g)用正相柱层析(石油醚/乙酸乙酯, 30:1)得到化合物 **4** (12.3 mg)。将 D4-4 (1.76 g)用正相柱层析(石油醚/乙酸乙酯, 10:1)后使用 HPLC (甲醇/水, 60:40)得到化合物 **5** ($t_R = 24.62$ min, 9.3 mg)和化合物 **6** ($t_R = 39.24$ min, 2.6 mg)。

将组分 C (16.02 g)用正相柱层析(二氯甲烷/甲醇, 100:0~0:100)得到组分 C1~C5。将 C5 (4.36 g)用反相柱层析(水/甲醇, 100:0~0:100)得到组分 C5-1~C5-11。将 C5-4 (0.45 g)用葡聚糖凝胶柱层析(二氯甲烷/甲醇, 1:1)得到化合物 **7** (2.6 mg)。将 C5-5 (0.78 g)用正相柱层析(二氯甲烷/甲醇, 5:1)后用葡聚糖凝胶柱层析(二氯甲烷/甲醇, 1:1)得到化合物 **8** (56.2 mg)和化合物 **9** (25.1 mg)。将 C3 (2.06 g)用正相柱层析(二氯甲烷/甲醇, 100:1~1:1)得到组分 C3-1~C3-8。将 C3-6 (0.24 g)用正相柱层析(石油醚/乙酸乙酯, 2:1)后使用 HPLC (甲醇/水, 60:40)得到化合物 **10** ($t_R = 9.19$ min, 5.8 mg)。将 C3-3 (0.13 g)用正相柱层析(二氯甲烷/甲醇, 100:1)结晶得到化合物 **11** (14.4 mg)。将 C3-2 (0.16 g)用正相柱层析(石油醚/乙酸乙酯, 5:1)后使用 HPLC (甲醇/水, 60:40)得到化合物 **12** ($t_R = 17.88$ min, 47.2 mg)和化合物 **13** ($t_R = 19.82$ min, 22.8 mg)。

3. 结果与讨论

化合物 **1**: 无色晶体, 易溶于甲醇和氯仿, 综合 $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据推测该化合物分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示了 3 组芳氢 6.90 (2H, brs), 6.88 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 6.82 (2H, dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz), 1 组甲氧基 3.91 (6H, s), 2 组氧亚甲基 4.25 (2H, m), 3.88 (2H, m), 一组氧次甲基 4.74 (2H, d, $J = 4.4$ Hz), 一组次甲基 3.10 (2H, m); 综合来看可以得知化合物 **1** 是一个对称结构。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示了 6 组芳香碳 146.8~114.4, 其中 145.2 和 146.7 与氧原子相连, 1 组甲氧基碳 56.1, 2 组连氧碳 71.8 和 86.0, 和 1 组次甲基碳 54.3。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ_{H} : 6.90 (2H, brs, H-2, 2'), 6.88 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5, 5'), 6.82 (2H, dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz, H-6, 6'), 4.74 (2H, d, $J = 4.4$ Hz, H-7, 7'), 4.25 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.91 (6H, s, $2 \times \text{OCH}_3$), 3.88 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.10 (2H, m, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3), δ_{C} : 146.8 (C-4, 4'), 145.3 (C-3, 3'), 133.0 (C-1, 1'), 119.1 (C-6, 6'), 114.4 (C-5, 5'), 108.7 (C-2, 2'), 86.0 (C-7, 7'), 71.8 (C-9, 9'), 56.1 (OCH_3), 54.3 (C-8, 8')。将化合物 **1** 的核磁数据与参考文献[6]对比发现几乎一致, 确定化合物为松脂素。

化合物 **2**: 无色晶体, 易溶于甲醇和氯仿, 综合 $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据推测该化合物分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示了 5 个芳氢 6.93 (1H, d, $J = 8.1$ Hz), 6.64 (1H, d, $J = 8.5$ Hz), 6.60 (1H, d, $J = 8.6$ Hz), 6.39 (1H, br.d, $J = 8.1$ Hz), 6.37 (1H, br.s), 2 个甲氧基 3.90 (3H, s), 3.88 (3H, s), 以及异黄烷的特征信号 2.90 (2H, m), 3.54 (1H, m), 3.98 (1H, t, $J = 10.3$ Hz), 4.28 (1H, d, $J = 10.4$ Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示了 12 个芳香碳信号 155.3~103.3, 其中 155.25, 155.14, 146.81, 145.43, 138.83 与氧原子相连, 2 个甲氧基碳 61.2, 56.4, 1 个氧亚甲基碳 70.6, 其余的为亚甲基和次甲基碳 31.9, 31.5。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ_{H} : 6.93 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.64 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 6.60 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, br.d, J

= 8.1 Hz, H-6), 6.37 (1H, br.s, H-8), 4.28 (1H, d, br.d, $J = 10.4$ Hz, H-2b), 3.98 (1H, t, $J = 10.3$ Hz, H-2a), 3.90 (3H, s), 3.88 (3H, s), 3.54 (1H, m, H-3), 2.90 (2H, m, H-4). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3), δ_{C} : 155.3 (C-7), 155.1 (C-9), 146.8 (C-2'), 145.4 (C-4'), 138.8 (C-3'), 130.5 (C-5), 127.6 (C-1'), 117.1 (C-6'), 114.7 (C-10), 108.1 (C-6), 106.7 (C-5'), 103.4 (C-8), 70.6 (C-2), 61.2 (4'-OCH₃), 56.4 (2'-OCH₃), 31.9 (C-3), 31.5 (C-4)。将化合物 2 的核磁数据与参考文献[7]对比发现几乎一致, 确定化合物为 3',7-二羟基-2',4'-二甲氧基异黄烷。

化合物 3: 黄色油状物, 易溶于甲醇和氯仿, 综合 $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据推测该化合物分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示了 3 个甲基 1.92 (3H, s), 1.78 (3H, s), 0.85 (3H, s), 4 个亚甲基 1.85 (2H, m), 1.27 (6H, m)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示了 1 个酯羰基 172.8, 1 组双键碳 158.4, 125.2, 1 个双氧代季碳 107.5, 3 个甲基碳 14.0, 10.9, 8.5, 其余的为亚甲基碳 36.0, 31.7, 22.7, 22.5。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ_{H} : 1.92 (3H, s, H-11), 1.85 (2H, m, H-6), 1.78 (3H, s, H-12), 1.27 (6H, m, H-7, 8, 9), 0.85 (3H, dd, $J = 13.5, 6.5$, H-10)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3), δ_{C} : 172.8 (C-2), 158.4 (C-4), 125.2 (C-3), 107.5 (C-5), 36.0 (C-6), 31.7 (C-7), 22.7 (C-8), 22.5 (C-9), 14.0 (C-10), 10.9 (C-11), 8.5 (C-12)。将化合物 3 的核磁数据与参考文献[8]对比发现几乎一致, 确定化合物为 Hydroxydihydrobovolide。

化合物 4: 无色粉末, 易溶于丙酮, 综合 $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据推测该化合物分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示了化学位移值在 7.88~6.97 间共有 10 个氢原子, 初步判断化合物含有两个苯环, 其中值得注意的是 7.67 (1H, s) 处有一个单峰质子, 初步判断为是连接两个苯环的 2,5-二取代恶唑环。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示共有 15 个碳原子, 除去两个苯环还剩 3 个, 组成了一个恶唑环。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Acetone), δ_{H} : 7.84 (2H, m, H-2'', 6''), 7.67 (1H, s, H-4), 7.63 (2H, m, H-3', 4'), 7.50 (2H, m, H-3'', 5''), 7.39 (2H, m, H-4'', 5'), 7.01 (1H, m, H-6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, Acetone), δ_{C} : 161.7 (C-2), 158.8 (C-2'), 152.1 (C-5), 131.1 (C-5'), 129.9 (C-5''), 129.9 (C-3''), 129.7 (C-1'), 129.3 (C-4''), 129.0 (C-1''), 125.0 (C-6''), 125.0 (C-2''), 124.7 (C-4), 118.5 (C-6'), 118.3 (C-4'), 113.7 (C-3')。将化合物 4 的核磁数据与参考文献[9]对比发现几乎一致, 确定化合物为 2-(2'-羟基苯基)-5-苯基恶唑。

化合物 5: 无色固体, 易溶于甲醇, 综合 $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据推测该化合物分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示了 10 个芳氢 7.80~7.23, 确定为两个单取代苯环, 1 个苄基氢 4.91 (1H, dd, $J = 7.9, 4.8$ Hz), 1 个化学位移值较大的亚甲基上的两个氢 3.64 (1H, dd, $J = 13.5, 4.8$ Hz), 3.54 (1H, dd, $J = 13.5, 7.9$ Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示了 12 个芳香碳 144.0~127.2, 1 个酰胺键上的羰基碳 170.6, 1 个连氧苄基碳 73.6, 以及 1 个与氮原子相连的亚甲基 48.8。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, MeOD), δ_{H} : 7.78 (2H, br.d, $J = 8$ Hz, H-2', 6'), 7.51 (1H, br.t, $J = 8$ Hz, H-4'), 7.44 (2H, br.t, $J = 8$ Hz, H-3', 5'), 7.42 (2H, br.d, $J = 7$ Hz, H-2, 6), 7.34 (2H, br.t, $J = 7$ Hz, H-3, 5), 7.27 (1H, br.t, $J = 7$ Hz, H-4), 4.91 (1H, dd, $J = 7.9, 4.8$ Hz, H-7), 3.64 (1H, dd, $J = 13.5, 4.8$ Hz, H-8a), 3.54 (1H, dd, $J = 13.5, 7.9$ Hz, H-8b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, MeOD), δ_{C} : 170.6 (C-7'), 144.0 (C-1), 135.7 (C-1'), 132.7 (C-4'), 129.5 (C-3'), 129.5 (C-5'), 129.4 (C-3), 129.4 (C-5), 128.7 (C-4), 128.3 (C-2'), 128.3 (C-6'), 127.2 (C-2), 127.2 (C-6), 73.6 (C-7), 48.8 (C-8)。将化合物 5 的核磁数据与参考文献[10]对比发现几乎一致, 确定化合物为 N-benzoyl- β -hydroxyphenylethylamin。

化合物 6: 无色固体, 易溶于甲醇和氯仿, 综合 $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据推测该化合物分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示了 10 个芳氢 7.39~7.00, 可以确定为两个单取代苯环, 1 个氧代苄基氢 4.87 (1H, s), 2 个苄基氢 2.75 (2H, m), 两个化学位移值较大的亚甲基氢 3.58 (1H, m), 3.47 (1H, m)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示了 12 个芳香碳 139.5~126.7, 1 个酰胺键上的羰基碳 172.2, 1 个氧代苄基碳 74.3, 1 个苄基碳 35.7, 以及 1 个与连氮亚甲基 40.9。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ_{H} : 7.38~7.00 (m, 10H, H-2~6, 2'~6'), 4.97 (1H, s, 4.8 Hz, H-7'), 3.58 (1H, m, H-8a), 3.47 (1H, m, H-8b), 2.75 (2H, m, H-7)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3), δ_{C} : 172.2 (C-8'), 139.5 (C-1), 138.6 (C-1'), 129.1 (C-2'), 129.1 (C-6'), 128.9 (C-3'), 128.9 (C-5'), 128.8 (C-3), 128.8 (C-5),

127.0 (C-2), 127.0 (C-6), 127.0 (C-4'), 126.7 (C-4), 74.3 (C-7'), 40.9 (C-8), 35.7 (C-7)。将化合物 **6** 的核磁数据与参考文献[11]对比发现几乎一致, 确定化合物为(R)-2-Hydroxy-N-phenethyl-2-phenylacetamide。

化合物 **7**: 无色液体, 易溶于甲醇和氯仿, 综合 $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据推测该化合物分子式为 $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示了 2 组双键氢 7.03 (2H, d, $J = 8.1$ Hz) 和 6.70 (2H, d, $J = 8.1$ Hz), 判断为对称结构, 1 个连氧亚甲基上的两个氢 3.68 (2H, d, $J = 7.2$ Hz), 1 个亚甲基上的两个氢 2.71 (2H, d, $J = 7.2$ Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示了 2 组双键碳 130.9, 116.1, 查阅资料初步认定为吡咯环上的 4 个碳, 1 个连氧亚甲基碳 64.6, 1 个亚甲基碳 39.4。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, MeOD), δ_{H} : 7.03 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-3, 5), 6.70 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-4, 6), 3.68 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-1), 2.71 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, MeOD), δ_{C} : 130.9 (C-3), 130.9 (C-5), 116.1 (C-4), 116.1 (C-6), 64.6 (C-1), 39.4 (C-2)。将化合物 **7** 的核磁数据与参考文献[12]对比发现几乎一致, 确定化合物为 1-(2-羟乙基)吡咯。

化合物 **1~13** 结构如图 1 所示。

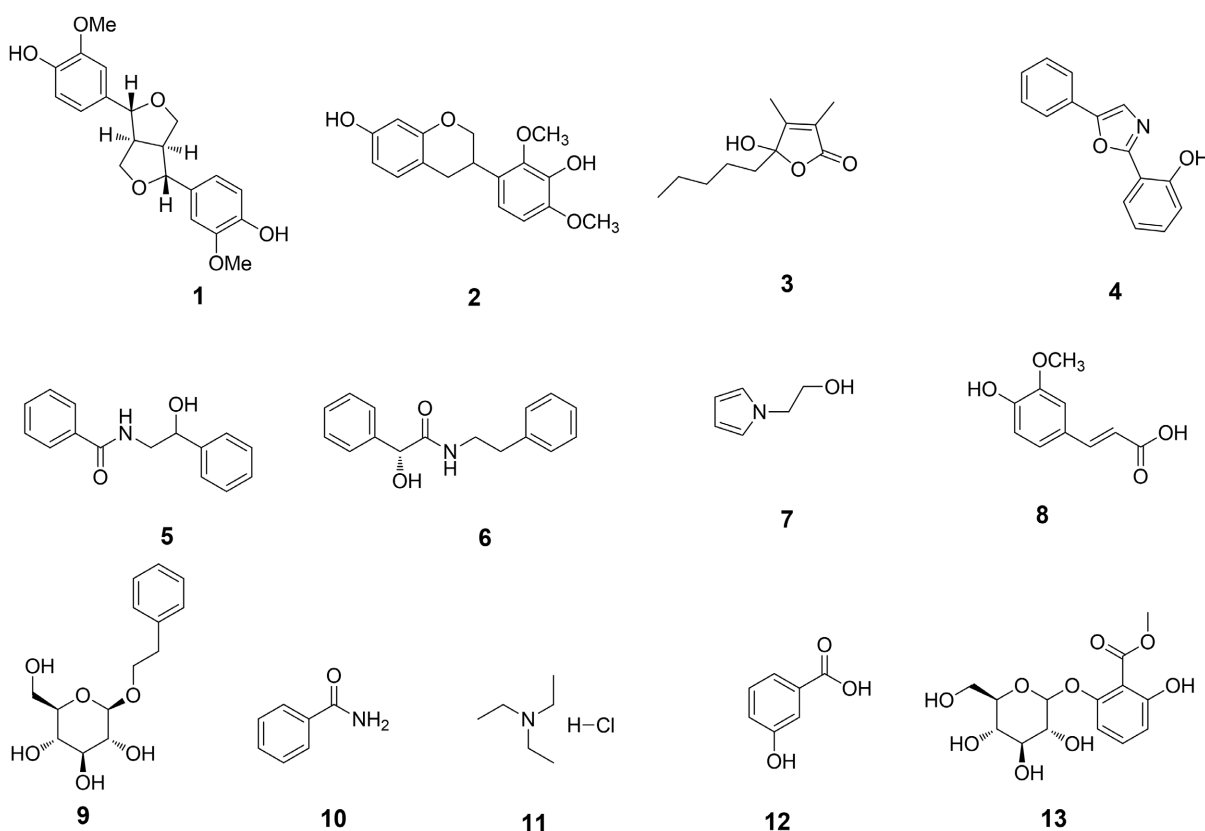


Figure 1. Structure of compounds 1~13

图 1. 化合物 1~13 结构图

化合物 **8**: 白色晶体, 易溶于甲醇, 综合 $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据推测该化合物分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示了 3 个芳氢 7.12 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 7.02 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz) 和 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz), 2 个双键上的氢 7.62 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 6.34 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 1 个甲氧基 3.83 (3H, s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示了 6 个芳香碳 150.5, 149.2, 127.6, 124.1, 116.4, 111.7, 1 个羧基碳 168.9, 2 个双键碳 147.2, 115.1, 1 个甲氧基碳 56.4。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, MeOD), δ_{H} : 7.62 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.12 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.02 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-5), 6.78 (1H, t, $J = 8.2$ Hz, H-6), 6.34 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 3.83 (3H,

s, OCH₃). ¹³C-NMR (126 MHz, MeOD), δ_C: 168.9 (C-9), 150.5 (C-3), 149.2 (C-4), 147.2 (C-7), 127.6 (C-1), 124.1 (C-6), 116.4 (C-5), 115.1 (C-8), 111.7 (C-2), 56.4 (OCH₃). 将化合物 **8** 的核磁数据与参考文献[13]对比发现几乎一致, 确定化合物为阿魏酸。

化合物 **9**: 无色油状物, 易溶于甲醇, 综合 ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 数据推测该化合物分子式为 C₁₄H₂₀O₆。¹H-NMR 谱显示了 5 个芳氢 7.29~7.14 (5H, m), 1 个亚甲基上的两个氢 2.94 (2H, m), 1 个连氧亚甲基上的两个氢 4.09 (1H, m), 3.75 (1H, m), 剩下的为葡萄糖上的氢。¹³C-NMR 谱显示了 6 个芳香碳 140.0~129.3, 1 个连氧亚甲基碳 71.7, 1 个亚甲基碳 37.2, 1 个葡萄糖的桥头碳 104.4, 以及其它 5 个碳 78.1, 77.9, 75.1, 71.6, 62.7。¹H-NMR (500 MHz, MeOD), δ_H: 7.29~7.14 (5H, m, H-2, 3, 4, 5, 6), 4.09 (1H, m, H-8a), 3.75 (1H, m, H-8b), 2.94 (2H, m, H-7)。¹³C-NMR (126 MHz, MeOD), δ_C: 140.0 (C-1), 130.0 (C-2), 130.0 (C-6), 129.3 (C-3), 129.3 (C-5), 127.2 (C-4), 71.7 (C-8), 37.2 (C-7)。葡萄糖: 104.4 (C-1'), 78.1 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.7 (C-6')。将化合物 **9** 的核磁数据与参考文献[14]对比发现几乎一致, 确定化合物为 2-苯乙基-β-D-葡萄糖苷。

化合物 **10**: 无色晶体, 易溶于甲醇, 综合 ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 数据推测该化合物分子式为 C₇H₇NO。¹H-NMR 谱显示了 5 个芳氢 7.50~7.01, 除此之外没有别的氢, 初步判断为一个二取代苯环。¹³C-NMR 谱显示了 6 个芳香碳 135.0~128.6, 1 个酰胺基碳 172.5。¹H-NMR (500 MHz, MeOD), δ_H: 7.88 (2H, m, H-3, 7), 7.56 (1H, m, H-5), 7.47 (2H, m, H-4, 6)。¹³C-NMR (126 MHz, MeOD), δ_C: 172.5 (C-1), 135.0 (C-5), 132.9 (C-2), 129.5 (C-3), 129.5 (C-7), 128.6 (C-4), 128.6 (C-6)。将化合物 **10** 的核磁数据与参考文献[15]对比发现几乎一致, 确定化合物为苯甲酰胺。

化合物 **11**: 白色晶体, 易溶于甲醇, 综合 ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 数据推测该化合物分子式为 C₆H₁₅NHCl。¹H-NMR 谱很简单, 只有两个峰, 可以初步判断为对称结构, 分别为亚甲基上的氢 3.24 (2H, q, *J* = 7.3 Hz), 甲基上的氢 1.35 (3H, t, *J* = 7.3 Hz), 结合起来看是乙基。¹³C-NMR 谱显示了连氮亚甲基碳 47.8 和甲基碳 9.3, 结合氢谱和碳谱得知化合物含有三乙胺结构。¹H-NMR (500 MHz, MeOD), δ_H: 3.24 (6H, q, *J* = 7.3 Hz, 3 × —CH₂), 1.35 (9H, t, *J* = 7.3 Hz, 3 × —CH₃)。¹³C-NMR (126 MHz, MeOD), δ_C: 47.8 (3 × —CH₂), 9.3 (3 × —CH₃)。将化合物 **11** 的核磁数据与参考文献[16]对比发现几乎一致, 确定化合物为三乙胺盐酸盐。

化合物 **12**: 无色晶体, 易溶于甲醇和氯仿, 综合 ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 数据推测该化合物分子式为 C₇H₆O₃。¹H-NMR 谱显示了 4 个芳氢 7.49~7.00, 除此之外没有别的氢, 初步判断为一个二取代苯环。¹³C-NMR 谱显示了 6 个芳香碳 158.6~117.2, 1 个羧基碳 170.6。¹H-NMR (500 MHz, MeOD), δ_H: 7.49 (1H, m, H-6), 7.44 (1H, m, H-2), 7.26 (1H, t, *J* = 7.9 Hz, H-5), 7.00 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-4)。¹³C-NMR (126 MHz, MeOD), δ_C: 170.6 (C-7), 158.6 (C-1), 133.1 (C-3), 130.4 (C-5), 122.3 (C-4), 121.0 (C-6), 117.2 (C-2)。将化合物 **12** 的核磁数据与参考文献[17]对比发现几乎一致, 确定化合物为间羟基苯甲酸。

化合物 **13**: 白色粉末, 易溶于甲醇, 综合 ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 数据推测该化合物分子式为 C₁₄H₁₈O₉。¹H-NMR 谱显示了 3 个芳氢 7.26 (1H, t, *J* = 8.4 Hz), 6.75 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.58 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 1 个甲氧基上的氢 3.89 (3H, s), 其余的为葡萄糖上的氢。¹³C-NMR 谱显示了 6 个芳香碳 159.6~108.0, 1 个酯基碳 170.5, 1 个甲氧基碳 52.8, 1 个葡萄糖上的桥头碳 102.8, 以及其他 5 个碳 78.3, 77.9, 75.0, 71.2, 62.5。¹H-NMR (500 MHz, MeOD), δ_H: 7.26 (1H, t, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.75 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3), 6.58 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 3.89 (3H, s, OCH₃)。¹³C-NMR (126 MHz, MeOD), δ_C: 170.5 (C-7), 159.6 (C-2), 158.2 (C-6), 134.0 (C-4), 111.6 (C-1), 110.7 (C-5), 108.0 (C-3), 52.8 (OCH₃)。葡萄糖: 102.8 (C-1'), 78.3 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.0 (C-2'), 71.2 (C-4'), 62.5 (C-6')。将化合物 **13** 的核磁数据与参考文献[18]对比发现几乎一致, 确定化合物为 methyl 2-β-D-glucopyranosyloxy-6-hydroxybenzoate。

4. 结论

对黄花棘豆根茎部分的二氯甲烷萃取物用多种柱层析(高效液相色谱、葡聚糖凝胶柱层析、正相柱层析、反相柱层析)进行分离纯化, 结合核磁共振谱和文献作比较鉴定出了 13 个化合物, 分别为: 松脂素(1), 3',7-二羟基-2',4'-二甲氧基异黄烷(2), Hydroxydihydrobovolide(3), 2-(2'-羟基苯基)-5-苯基恶唑(4), N-benzoyl- β -hydroxyphenylethylamin(5), (R)-2-Hydroxy-N-phenethyl-2-phenylacetamide(6), 1-(2-羟乙基)吡咯(7), 阿魏酸(8), 2-苯乙基- β -D-葡萄糖苷(9), 苯甲酰胺(10), 三乙胺盐酸盐(11), 间羟基苯甲酸(12), methyl 2- β -D-glucopyranosyloxy-6-hydroxybenzoate(13)。

参考文献

- [1] 薛站, 霍晓敏, 张雅昆, 等. 黄花棘豆生物碱成分及其抗斜纹夜蛾活性研究[J]. 江苏农业科学, 2022, 50(19): 110-116.
- [2] 吴昌顺. 甘南草原黄花棘豆防治途径[J]. 种子科技, 2019, 37(11): 89, 92.
- [3] 毕思思, 郭伟, 王惟惟, 等. 甘肃省天祝地区 5 种常见棘豆属植物营养价值评价[J]. 畜牧与兽医, 2020, 52(8): 22-27.
- [4] Malik, A.S., Boyko, O., Aktar, N. and Young, W.F. (2001) A Comparative Study of MR Imaging Profile of Titanium Pedicle Screws. *Acta Radiologica*, **42**, 291-293. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0455.2001.042002291.x>
- [5] 周康盛, 田雯, 张振, 等. 黄花棘豆化学成分及生物活性研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(1): 161-171.
- [6] Yi, B., Hu, L., Mei, W., Zhou, K., Wang, H., Luo, Y., et al. (2011) Antioxidant Phenolic Compounds of Cassava (*Manihot esculenta*) from Hainan. *Molecules*, **16**, 10157-10167. <https://doi.org/10.3390/molecules161210157>
- [7] Cui, B., Nakamura, M., Kinjo, J. and Nohara, T. (1993) Studies on the Constituents of Leguminous Plants. Part XXXV. Chemical Constituents of Astragali Semen. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **41**, 178-182. <https://doi.org/10.1248/cpb.41.178>
- [8] Xiao, Y., Zhu, S., Wu, G., ul Hassan, S.S., Xie, Y., Ishaq, M., et al. (2020) Chemical Constituents of *Vernonia parishii*. *Chemistry of Natural Compounds*, **56**, 134-136. <https://doi.org/10.1007/s10600-020-02963-x>
- [9] Banzragchgarav, O., Murata, T., Odontuya, G., Buyankhishig, B., Suganuma, K., Davaapurev, B., et al. (2016) Trypanocidal Activity of 2,5-Diphenyloxazoles Isolated from the Roots of *Oxytropis lanata*. *Journal of Natural Products*, **79**, 2933-2940. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.6b00778>
- [10] Kojima, K., Ya, J., Lsaka, K., et al. (2001) Alkaloids from *Oxytropis myriophylla* (PALL) DC. *Scientia Pharmaceutica*, **69**, 383-388. <https://doi.org/10.3797/scipharm.aut-01-208>
- [11] Kelly, S.E. and LaCour, T.G. (1992) A One Pot Procedure for the Synthesis of α -Hydroxyamides from the Corresponding α -Hydroxyacids. *Synthetic Communications*, **22**, 859-869. <https://doi.org/10.1080/00397919208020850>
- [12] Liu, Y.J., Liu, Y. and Zhang, K.Q. (2008) Xanthothone, a New Nematicidal N-Compound from *Coprinus Xanthothrix*. *Chemistry of Natural Compounds*, **44**, 203-205. <https://doi.org/10.1007/s10600-008-9014-2>
- [13] 郑晓珂, 李军, 冯卫生, 等. 石胆草中两个新的苯乙醇苷类成分[J]. 药学报, 2003, 38(4): 268-271.
- [14] 严岚, 金慧子, 聂利月, 等. 显脉旋覆花化学成分的研究(英文) [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(2): 258-261.
- [15] 杨丽华, 李春, 林丽美, 等. 藏族药甘青乌头脂溶性生物碱分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(10): 32-36.
- [16] 史林琦, 路熹, 孟令武, 等. 新疆贝母鳞茎化学成分的分离与鉴定[J]. 中药材, 2017, 40(9): 2098-2100.
- [17] 苗翠苹, 胡娟, 翟英哲, 等. 滇牡丹内生真菌 PR20 的鉴定及次生代谢产物的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(10): 1339-1342.
- [18] Mimaki, Y., Ishibashi, N., Komatsu, M. and Sashida, Y. (1991) Studies on the Chemical Constituents of *Gloriosa rothschildiana* and *Colchicum autumnale*. *Shoyakugaku Zasshi*, **45**, 255-260.