

战骨中一个新的黄酮苷类成分

吴雪莉¹,戚楚露¹,汪豪^{1*},叶文才²

(¹中国药科大学天然药物化学教研室,南京 210009;²暨南大学药学院中药及天然药物研究所,广州 510632)

摘要 采用 ODS、硅胶、凝胶等柱色谱方法对战骨(*Premna fulva*)干燥茎皮的化学成分进行分离纯化,通过 NMR,MS 等波谱技术鉴定化合物结构,分离鉴定了 9 个化合物,分别为:(2R)-naringenin-5-O-β-D-xylopyranosyl(1→6)-β-D-glucopyranoside(1),芹菜素(2),(2S)-柚皮素-7-O-β-D-葡萄糖苷(3),(2S)-helichrysin(4),芹菜素-6-C-α-L-阿拉伯糖-8-C-β-D-木糖苷(5),vicenin 2(6),芹菜素 6-C-β-D-葡萄糖-8-C-β-D-木糖苷(7),芹菜素 6-C-β-D-木糖-8-C-β-D-葡萄糖苷(8),vitexin(9)。其中化合物 1 为新黄酮苷,化合物 3~5,7~9 均为首次从该植物中分离得到。初步评价了化合物 1~9 对 LPS 刺激的 RAW 264.7 巨噬细胞的 NO 产生的抑制作用,化合物 2,6~9 具有中等的抗炎活性。

关键词 马鞭草科;战骨;化学成分;黄酮苷;结构鉴定;NO 抑制

中图分类号 R284 文献标志码 A 文章编号 1000-5048(2016)06-0678-05

doi:10.11665/j.issn.1000-5048.20160608

引用本文 吴雪莉,戚楚露,汪豪,等. 战骨中一个新的黄酮苷类成分[J]. 中国药科大学学报,2016,47(6):678-682.

Cite this article as: WU Xueli, QI Chulu, WANG Hao, et al. A new flavonoid glycoside from the stem barks of *Premna fulva* [J]. *J China Pharm Univ*, 2016, 47(6):678-682.

A new flavonoid glycoside from the stem barks of *Premna fulva*

WU Xueli¹, QI Chulu¹, WANG Hao^{1*}, YE Wencai²

¹Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009;

²Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract A new flavonoid glycoside, named (2R)-naringenin-5-O-β-D-xylopyranosyl(1→6)-β-D-glucopyranoside(1), together with other eight known compounds(2-9), was isolated and characterized. Compounds 3-5, 7-9 were isolated from the stem barks of *Premna fulva* for the first time. The anti-inflammatory activities of all the isolates were evaluated for their inhibitory effects against LPS-induced nitric oxide(NO) production in RAW 264.7 macrophages cells. Compounds 2, 6-9 exhibited moderate anti-inflammatory activities.

Key words *Premna fulva*; verbenaceae; chemical constituents; flavonoid; structural identification; nitric oxide inhibition

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 81573309)

战骨(*Premna fulva*)为马鞭草科(Verbenaceae)豆腐柴属植物,又名黄毛豆腐柴、穿云箭、土霸王,根、茎、叶均可以入药,具有活血散瘀、强筋健骨、祛风止痛之功效,广西民间常用于治疗腰腿痛、跌打扭伤、风湿性和类风湿性关节炎、肝区疼痛等^[1]。主要分布于我国广西、云南和贵州等地,为广西地道药材。目前,战骨茎皮中已分离得到的化

学成分主要为黄酮类^[1-2]、三萜类^[3-6]和木脂素类^[2,6]。现代药理学研究证明其具有抗炎、抗氧化和清除自由基等作用^[1,7]。为了寻找战骨抗炎活性成分,本课题组对战骨茎皮进行了较为系统的化学成分研究,分离鉴定了 9 个化合物,分别鉴定为:(2R)-naringenin-5-O-β-D-xylopyranosyl(1→6)-β-D-glucopyranoside(1),芹菜素(2),(2S)-柚皮素-7-O-β-D-葡萄糖苷(3)

β -D-葡萄糖苷(3),(2S)-Helichrysin(4),芹菜素-6-C- α -L-阿拉伯糖-8-C- β -D-木糖苷(5),vicenin 2(6),芹菜素 6-C- β -D-葡萄糖-8-C- β -D-木糖苷(7),芹菜素

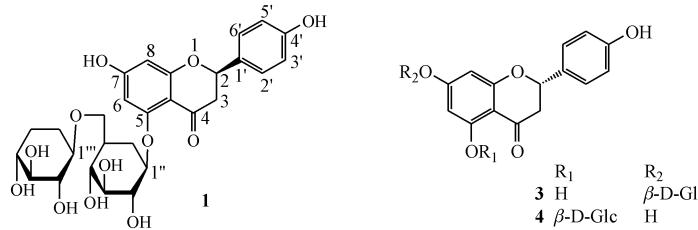


Figure 1 Structures of compounds 1~9 from the stem barks of *Premna fulva*

1 仪器与材料

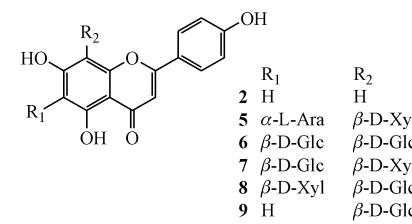
Rudolph Autopol IV 旋光仪(美国鲁道夫公司);JASCO J-810 圆二色光谱仪(美国分析仪器公司),Bruker AV-500 和 AV-300 型核磁共振仪;Agilent 6210 Q-TOF Series LC/ESI 型液质联用仪(美国 Agilent 公司);柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂);薄层色谱硅胶 GF₂₅₄(烟台化工研究所);Sephadex LH-20(美国 Pharmacia 公司);ODS(40~63 m, 德国 Merck 公司);MCI HP-20(日本三菱化学公司);HPD-100 型大孔树脂(天津市海光化工有限公司)。所用试剂均为市售分析纯。

战骨茎皮采收于广西省玉林市,经中国药科大学毕志明副教授鉴定为战骨(*P. fulva*)茎皮,标本存放于中国药科大学天然药物化学教研室。

2 提取与分离

战骨干燥茎皮 18 kg,粉碎成粗粉,依次用 95% 乙醇及 50% 乙醇渗漉提取,合并醇提液,减压回收至稠膏状,加水混悬后,依次用石油醚、氯仿萃取。剩余水部位上样于 HPD-100 型大孔吸附树脂,以乙醇-水梯度洗脱,分别得到水、20%、60% 与 95% 乙醇 4 个部位。取 60% 乙醇洗脱部位经过 MCI、PUN、ODS 柱色谱分离,再经 HPLC-UV 检测,制备型高效液相色谱制备分离,Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 1(56 mg),5(13 mg),6(11 mg),7(10 mg),8(10 mg),9(57 mg)。氯仿萃取部位浓缩成浸膏,加硅胶(100~200 目)拌样,上样于硅胶(200~300 目)柱,以氯仿-甲醇梯度洗脱(100:1→1:1),氯仿-甲醇(10:1)洗脱部位经硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱分离纯化,得到化合物 2(5 mg),

6-C- β -D-木糖-8-C- β -D-葡萄糖苷(8),vitexin(9)。其中化合物 1 为新的黄酮苷,化合物 3~5,7~9 均为首次从该植物中分离得到。



3(8 mg),4(13 mg)。

3 细胞培养和 NO 活性测试

取对数生长期细胞消化成单细胞悬液接种于 96 孔细胞培养板(每孔 1×10^5 个细胞),37 °C、5% CO₂ 预培养 12 h, 更换 DMEM 培养液, 分为模型组(RAW 264.7 与 LPS 共培养)、药物组(不同浓度的药物、LPS 和细胞共培养)和阳性药物组(氨基胍与 RAW 264.7 及 LPS 共培养)。每组加细胞 100 μL, 药物 50 μL, LPS(终浓度 1 μg/mL)50 μL 共培养 24 h 后, 以 Griess 法测定细胞培养液中 NO 含量。取不同处理组的培养上清液 100 μL 加入等体积的 Griess 试剂混合, 室温静置 10 min, 于 540 nm 测定其吸收度。根据回归方程求出相应的浓度。每次实验设 3 个平行, 重复实验 3 次。

4 结 果

4.1 结构鉴定

化合物 1 白色无定型粉末;[α]_D²⁵ -89.3°($c = 1.01$, 甲醇);ESI-MS m/z :589.22 [M + Na]⁺, HR-ESI-MS m/z :589.152 9(calcd. for C₂₆H₃₀O₁₄ + Na]⁺:589.152 8),结合¹H NMR,¹³C NMR 信息推断化合物 1 分子式为 C₂₆H₃₀O₁₄。IR(KBr) ν_{max} :1 617 cm⁻¹ 为羰基伸缩振动, 3 420 cm⁻¹ 为羟基的伸缩振动, 1 571 cm⁻¹ 和 1 522 cm⁻¹ 为苯环骨架振动。化合物 1 的¹H NMR 显示一组 ABX 偶合的二氢吡喃质子信号 [δ_H 2.58(1H, dd, $J = 2.0, 11.9$ Hz, H-3a), 3.08(1H, m, H-3b), 5.39(1H, dd, $J = 2.0, 11.9$ Hz, H-2)], 提示为二氢黄酮类化合物。低场区有一对间位偶合的芳香质子信号 δ_H 6.05, 6.38(each 1H, br. s, 6-H, 8-H), 两对典型的 A₂B₂

偶合的芳香质子信号 δ_{H} 6.77, 7.29 (each 2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5', H-2', 6')，和两个酚羟基质子信号 [δ_{H} 10.51 (1H, s, 7-OH), 9.53 (1H, s, 4'-OH)]，提示该化合物的苷元为柚皮素且 5-OH 被糖苷化。化合物 1 的¹³C NMR 谱显示 26 个碳信号，其中 15 个碳为黄酮苷元碳信号，另外 11 个碳分别为 1 个六碳糖及 1 个五碳糖碳信号。酸水解 (2 mol/L HCl) 产物经异硫氰酸酯衍生化后，采用 HPLC-UV 法分析并与标准糖进行对照^[8]，检出水解液中含有 D-木糖 (D-Xyl)、D-葡萄糖 (D-Glc)。综合¹H NMR 谱中各糖端基氢偶合常数的大小可以确定：木糖，葡萄糖均为 β 构型。在 HMBC 谱中， δ_{H} 4.75 (H-1" of Glc) 与 δ_{C} 159.8 (C-5) 存在远程相关信号，进一步说明葡萄糖在苷元 5-OH 位上成苷。此外， δ_{H} 4.19 (H-1" of Xyl) 与 δ_{C} 68.0 (C-6") 也存在远程相关信号，提示木糖 1-OH 与葡萄糖 6-OH 缩合成苷，由此可推测出化合物 1 的 5-OH 位连接的糖基片段为 [Xyl-(1→6)-Glc-]。化合物 1 的 CD 谱显示 333 ($\Delta\epsilon - 2.23$) nm 和 286 ($\Delta\epsilon + 6.23$) nm，与化合物 5,7-di-O- β -D-glucopyranosyl (2R)-naringenin (Arenariumoside II)^[9] 一致，提示 C-2 的绝对构型为 R 型。综合以上信息确定化合物 1 为 (2R)-芹菜素-5-O- β -D-木糖 (1→6)- β -D-葡萄糖苷 (1)。¹H NMR 及¹³C NMR 数据见表 1。

化合物 2 淡黄色粉末 (甲醇)，mp: 347 ~ 348 °C，ESI-MS m/z : 271 [M + H]⁺，分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.79 (1H, s, 7-OH), 10.32 (1H, s, 4'-OH), 7.93 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', H-6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', H-5'), 6.78 (1H, s), 6.49 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6)。与文献[10]对照，鉴定化合物 2 为芹菜素。

化合物 3 白色无定型粉末 (甲醇)，mp: 224 ~ 226 °C，ESI-MS m/z : 435 [M + H]⁺，分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ 。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.01 (1H, s, 5-OH), 9.58 (1H, s, 4'-OH), 5.50 (1H, dd, $J = 12.6, 2.6$ Hz, 2-H), 2.74 (1H, dd, $J = 17.2, 2.6$ Hz, 3-H), 3.16 (1H, m, 3-H), 7.33 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, 2', 6'-H), 6.80 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, 3', 5'-H), 6.15 (1H, br. s, 8-H), 6.13 (1H, br. s, 6-H), 4.96 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, 1"-H), 5.32 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, Glc-OH), 5.07 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, Glc-OH), 5.00

(1H, d, $J = 5.1$ Hz, Glc-OH), 4.53 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, Glc-OH), 3.67 (1H, dd, $J = 11.6, 5.6$ Hz, 6-H), 3.45 (1H, dd, $J = 11.6, 5.6$ Hz, 6"-H), 3.2 ~ 3.3 (3H, m, Glc-H)。¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.6 (C-2), 42.0 (C-3), 197.2 (C-4), 162.7 (C-5), 95.4 (C-6), 165.3 (C-7), 96.5 (C-8), 162.9 (C-9), 103.2 (C-10), 128.6 (C-1'), 128.4 (C-2', C-6'), 115.2 (C-3', C-5'), 157.8 (C-4'). 7-O- β -D-Glc: 99.6 (C-1''), 73.0 (C-2''), 76.3 (C-3''), 69.5 (C-4''), 77.1 (C-5''), 60.6 (C-6'')。

与文献[11]对照，鉴定化合物 3 为 (2S)-芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

Table 1 ¹H NMR and ¹³C NMR data for compound 1 (DMSO-*d*₆)

No.	δ_{H}	δ_{C}	HMBC
2	5.39(dd, 11.9, 2.0)	78.2	C-2', C-6'
3	2.58(dd, 2.0, 11.9, H-3a); 3.08(m, H-3b)	44.6	C-4
4	—	189.3	
5	—	159.8	
6	6.38(br. s)	98.5	C-5
7	10.51(7-OH)	164.3	C-6, C-8
8	6.05(br. s)	97.6	C-9
9	—	163.7	
10	—	105.3	
1'	—	129.1	
2'	7.29(d, 8.4)	128.1	C-4', 6'
3'	6.77(d, 8.4)	115.1	C-4', 5'
4'	9.53(4'-OH)	157.6	C-3', 5'
5'	6.77(d, 8.4)	115.1	C-3', 4'
6'	7.29(d, 8.4)	128.3	C-2', 4'
D-Glc			
1''	4.75(d, 6.5)	102.0	C-5
2''	2.99(m)	73.2	C-3''
3''	3.09(m)	75.9	C-5''
4''	3.30(m)	69.4	C-3''
5''	3.50(t, 8.3)	75.6	
6''	3.63(dd, 11.6, 5.8); 3.96(d, 7.6)	68.0	C-5''
D-Xyl			
1'''	4.19(d, 7.4)	103.9	C-6'''
2'''	3.02(m)	73.3	C-3'''
3'''	3.12(m)	76.3	C-2'''
4'''	3.30(m)	69.6	C-5'''

化合物 4 白色无定型粉末 (甲醇)，mp: 224 ~ 226 °C，ESI-MS m/z : 435 [M + H]⁺，分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ 。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.38 (1H, dd, $J = 13.1, 3.0$ Hz, H-2), 3.05 (1H, dd, $J = 13.1, 17.3$ Hz, H-3 α), 2.63 (1H, dd, $J = 17.3, 3.0$ Hz, H-3 β), 6.09 (1H, br. s, H-6), 6.40 (1H, br. s, H-8), 7.31 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 9.53 (1H, s, 4'-OH), 5.07 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, Glc-OH), 5.00

β -D-Glc: 4.69 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-1"), 4.57 ~ 5.13 (Glc-OH), 3.18 ~ 3.76 (Glc-H)。 13 C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 78.1 (C-2), 44.5 (C-3), 190.0 (C-4), 160.6 (C-5), 98.8 (C-6), 164.9 (C-7), 97.7 (C-8), 164.2 (C-9), 105.4 (C-10), 128.9 (C-1'), 128.2 (C-2', C-6'), 115.0 (C-3', C-5'), 157.6 (C-4'); 5-O- β -D-Glc: 103.4 (C-1"), 73.4 (C-2"), 75.6 (C-3"), 69.6 (C-4"), 75.6 (C-5"), 60.7 (C-6")。与文献[12]对照, 鉴定化合物4为(2S)-芹菜素-5-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物5 淡黄色粉末(甲醇), mp: 251 ~ 254 °C, ESI-MS m/z : 535 [M + H]⁺, 分子式 $C_{25}H_{26}O_{13}$ 。 1 H NMR (300 MHz, Methanol- d_4) δ : 6.62 (1H, s, H-3), 7.99 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6-C- α -L-ara: 4.81 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-1"), 4.19 (1H, m, H-2"), 3.57 (1H, m, H-3"), 3.84 (1H, m, H-4"), 4.03, 3.72 (2H, 2m, CH₂-5"); 8-C- β -D-xyl: 4.97 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-1"), 4.10 (1H, m, H-2"), 3.40 (1H, m, H-3"), 3.69 (1H, m, H-4"), 4.06, 3.35 (2H, 2m, CH₂-5")。 13 C NMR (75 MHz, Methanol- d_4) δ : 166.5 (C-2), 103.8 (C-3), 184.4 (C-4), 160.6 (C-5), 110.6 (C-6), 162.8 (C-7, C-4'), 105.2 (C-8), 157.8 (C-9), 104.7 (C-10), 123.5 (C-1'), 130.1 (C-2', C-6'), 117.1 (C-3', C-5'), 6-C- α -L-ara: 75.8 (C-1"), 71.1 (C-2"), 75.8 (C-3"), 70.5 (C-4"), 71.7 (C-5"); 8-C- β -D-xyl: 76.0 (C-1"), 72.3 (C-2"), 80.2 (C-3"), 71.5 (C-4"), 71.7 (C-5")。与文献[13]对照, 鉴定化合物5为芹菜素-6-C- α -L-阿拉伯糖-8-C- β -D-木糖苷。

化合物6 淡黄色粉末(甲醇), mp: 254 ~ 256 °C, ESI-MS m/z : 595 [M + H]⁺, 分子式 $C_{25}H_{26}O_{13}$ 。 1 H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.73 (1H, s, 5-OH), 8.02 (2H, d, J = 6.2 Hz, H-2' and H-6'), 6.92 (2H, d, J = 6.2 Hz, H-3' and H-5'), 4.60 (1H, br, H-1"), 4.80 (1H, br, H-1"), 5.01-5.03 (Glu-OH), 3.35-3.66 (Glu-H)。 13 C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.0 (C-2), 102.6 (C-3), 182.2 (C-4), 158.6 (C-5), 107.5 (C-6), 161.2 (C-7, C-4'), 105.3 (C-8), 155.1 (C-9), 103.7 (C-10), 121.5 (C-1'), 129.0 (C-2'), 115.8 (C-3', C-5'), 129.6 (C-6'); 6-C- β -D-glu: 74.1 (C-1"), 71.9 (C-

2"), 77.8 (C-3"), 70.6 (C-4"), 80.9 (C-5"), 62.7 (C-6"); 8-C- β -D-glu: 73.3 (C-1"), 71.0 (C-2"), 78.8 (C-3"), 69.1 (C-4"), 81.8 (C-5"), 61.3 (C-6")。与文献[14]对照, 鉴定化合物6为芹菜素-6,8-二-C-葡萄糖苷。

化合物7 淡黄色粉末(甲醇), mp: 255 ~ 258 °C, ESI-MS m/z : 565 [M + H]⁺, 分子式 $C_{25}H_{26}O_{13}$ 。 1 H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.79 (1H, s, H-3), 13.76 (1H, s, 5-OH), 9.37 (1H, s, 7-OH), 7.95 (2H, d, J = 6.2 Hz, H-2' and H-6'), 10.34 (1H, s, 4'-OH), 6.92 (2H, d, J = 6.2 Hz, H-3' and H-5'), 4.58 (1H, br, H-1"), 5.05 (1H, br, H-1")。 13 C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.7 (C-2), 102.6 (C-3), 182.3 (C-4), 160.7 (C-5), 109.3 (C-6), 161.6 (C-7), 102.8 (C-8), 153.7 (C-9), 103.2 (C-10), 121.4 (C-1'), 128.7 (C-2', C-6'), 115.9 (C-3', C-5'), 161.2 (C-4'); 6-C- β -D-glu: 73.9 (C-1"), 70.9 (C-2"), 78.5 (C-3"), 69.5 (C-4"), 81.9 (C-5"), 61.2 (C-6"); 8-C- β -D-xyl: 75.1 (C-1"), 72.3 (C-2"), 79.2 (C-3"), 69.9 (C-4"), 70.3 (C-5")。与文献[15]对照, 鉴定化合物7为芹菜素-6-C- β -D-葡萄糖-8-C- β -D-木糖苷。

化合物8 淡黄色粉末(甲醇), mp: 229 ~ 231 °C, ESI-MS m/z : 565 [M + H]⁺, 分子式 $C_{25}H_{26}O_{13}$ 。 1 H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.79 (1H, s, H-3), 13.75 (1H, s, 5-OH), 9.24 (1H, s, 7-OH), 8.02 (2H, d, J = 6.2 Hz, H-2', H-6'), 10.34 (1H, s, 4'-OH), 6.89 (2H, d, J = 6.2 Hz, H-3', H-5'), 4.67 (1H, br, H-1"), 4.77 (1H, br, H-1")。 13 C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.0 (C-2), 102.6 (C-3), 182.3 (C-4), 159.0 (C-5), 107.8 (C-6), 160.7 (C-7), 105.1 (C-8), 155.1 (C-9), 104.0 (C-10), 121.5 (C-1'), 129.0 (C-2', C-6'), 115.8 (C-3', C-5'), 161.2 (C-4'); 6-C- β -D-xyl: 74.9 (C-1"), 71.3 (C-2"), 78.8 (C-3"), 69.9 (C-4"), 70.3 (C-5"); 8-C- β -D-glc: 73.5 (C-1"), 70.5 (C-2"), 77.8 (C-3"), 68.8 (C-4"), 81.1 (C-5"), 59.7 (C-6")。与文献[15]对照, 鉴定化合物8为芹菜素-6-C- β -D-木糖-8-C- β -D-葡萄糖苷。

化合物9 淡黄色粉末(甲醇), mp: 269 ~ 270 °C, ESI-MS m/z : 433 [M + H]⁺, 分子式 $C_{21}H_{20}O_{10}$ 。 1 H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.81

(1H, s, H-3), 6.31 (1H, s, H-6), 8.06 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 13.20 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 10.34 (1H, s, 4'-OH), 4.97 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-1''), 4.95–4.56 (4H, overlapped, Glu-OH), 3.84 ~ 3.26 (6H, overlapped, Glu-H)。¹³C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.9 (C-2), 102.4 (C-3), 182.1 (C-4), 156.0 (C-5), 98.1 (C-6), 161.6 (C-7), 104.0 (C-8), 162.5 (C-9), 104.6 (C-10), 121.6 (C-1''), 128.9 (C-2', C-6'), 115.8 (C-3', C-5'), 160.4 (C-4''), 78.7 (C-1''), 73.3 (C-2''), 70.8 (C-3''), 70.5 (C-4''), 81.8 (C-5''), 61.2 (C-6'')。

与文献[16]对照, 鉴定化合物9为芹菜素-8-C-β-D-葡萄糖苷。

4.2 对LPS刺激的RAW 264.7细胞NO生成的影响

化合物2, 6~9与阳性药氨基胍(IC_{50} 14.78 $\mu\text{mol/L}$)相比表现出潜在的抗炎活性, IC_{50} 分别为4.06, 28.11, 25.60, 27.97和31.01 $\mu\text{mol/L}$ (表2)。在柚皮素苷1, 3, 4中, 5-OH糖苷的抗炎活性比7-OH糖苷的弱。在芹菜素碳苷中, 化合物6~9的抗炎活性比化合物5强, 可能与糖的相对构型有关。

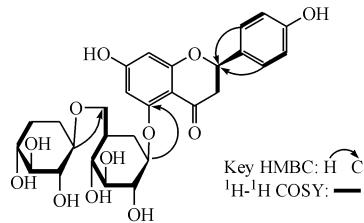


Figure 2 ¹H-¹H COSY and key HMBC correlations of compound 1

Table 2 Inhibitory activities of compounds 1~9 against LPS-induced NO production in RAW264.7 macrophages ($n=3$)

Compd.	$IC_{50}/(\mu\text{mol/L})$	Compd.	$IC_{50}/(\mu\text{mol/L})$
1	>100	6	28.11 ± 0.32
2	4.06 ± 0.66	7	25.60 ± 0.25
3	61.80 ± 1.09	8	27.97 ± 0.55
4	>100	9	31.01 ± 0.92
5	90.59 ± 0.96	AH ^a	14.76 ± 1.23

AH:^a Aminoguanidine hydrochloride, the positive control

参考文献

- [1] Chen GY, Dai CY, Wang TS, et al. A new flavonol from the stem-bark of *Premna fulva* [J]. ARKIVOC, 2010, 2:179–185.
- [2] Huang Q, Chen LF, Lin CW, et al. Flavonoids in *Premna fulva*

- Craig and their anti-oxidative activities *in vitro* [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2009, 20(11):2706–2708.
- [3] Zeng Q, Liu CG, Liu LG. The constituents from petroleum ether fraction of the stem bark of *Premna fulva* Craig [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1989, 20(2):94–96.
- [4] Zeng Q, Liu CG, Meng BH. The constituents from ethyl acetate fraction of the stem bark of *Premna fulva* Craig [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1990, 21(5):8.
- [5] Dai CY, Chen GY, Zhu GY, et al. Study on the chemical constituents from petroleum ether fraction of the stem bark of *Premna fulva* Craig [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2006, 19(1):50–51.
- [6] Niu KY, Wang LY, Liu SZ, et al. New iridoid glycoside and triterpenoid glycoside from *Premna fulva* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2013, 15(1):1–8.
- [7] Chen LF. Study on the chemical compositions, total flavonoids extract process and anti-oxidant activity of *Premna fulva* Craig (中药战骨的化学成分、总黄酮提取工艺与抗氧化活性研究) [D]. *Master's Degree Theses of Guangxi University* (广西大学硕士学位论文), 2006:47–58.
- [8] Yuan C, Xu FX, Huang XJ, et al. A novel 12, 23-epoxy dammarane saponin from *Panax notoginseng* [J]. *Chin J Nat Med*, 2015, 13(4):303–306.
- [9] Toshio M, Li-Bo W, Seikou N, et al. Medicinal Flowers. XXVII. New flavanone and chalcone glycosides, arenariumosides I, II, III, and IV, and tumor necrosis factor- α inhibitors from everlasting flowers of *Helichrysum arenarium* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2009, 57(4):361–367.
- [10] Nan HH, Zhang S, Wu J. Chemical constituents from *Clerodendrum inerme* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36(4):492–494.
- [11] Wang LB, Gao HY, Morikawa T, et al. Flavonones from *Helichrysum flossyanum* [J]. *Chin J Nat Med*, 2009, 7(5):357–360.
- [12] Rahman N, Ishratullah K, Wagner H, et al. Prunin-6''-O-p-coumarate, a new acylated flavanone glycoside from *Anacardium occidentale* [J]. *Phytochemistry*, 1978, 17:1064–1065.
- [13] Chen X, Nigel CV, Peter JH, et al. Flavone C-Glycosides from *Viola yedoensis* MAKINO [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(10):1204–1207.
- [14] Lu YR, Foo LY. Flavonoid and phenolic glycosides from *Salvia officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(3):263–267.
- [15] Zhu TM, Chen KL, Li L. Study on flavone-C-glycosides from *Selaginella moellendorffii* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2012, 23(7):622–624.
- [16] Monika A, Zielinska P, Dorota K, et al. Activity-guided isolation, identification and quantification of biologically active isomeric compounds from folk medicinal plant *Desmodium adscendens* using high performance liquid chromatography with diode array detector, mass spectrometry and multidimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2015, 102:54–63.