DOI: 10.3969/j. issn. 1000-3142. 2013. 04. 028

周旭东,吕晓超,史丽颖,等. 葫芦茶地上部分化学成分的研究[J]. 广西植物,2013,33(4):575-578 Zhou XD, Lü XC, Shi LY, et al. Research on constituents from the air part of Tadehagi trquetrum[J]. Guihaia,2013,33(4):575-578

葫芦茶地上部分化学成分的研究

周旭东,吕晓超,史丽颖*,于大永,王永奇

(大连大学生命科学与技术学院,辽宁大连116622)

摘 要: 运用多种色谱法进行分离纯化,并通过理化性质和波谱数据对化合物进行结构鉴定,研究葫芦茶地上部分的化学成分。结果表明: 从葫芦茶地上部分分离并鉴定了 13 个化合物,分别为山柰酚(1)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷(2)、山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷(3)、山柰酚-3-O- β -D-芸香糖苷(4)、槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷(5)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖(1 \rightarrow 6) β -D-半乳糖苷(6)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷(7)、槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖(1 \rightarrow 6) β -D-半乳糖苷(8)、芦丁(9)、间苯三酚-O- β -D-葡萄糖苷(10)、对羟基桂皮酸(11)、RoseosideII(12)、儿茶素(13)。其中化合物 2、4、5、6、8、9、10、12 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 葫芦茶; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2013)04-0575-04

Research on constituents from the air part of *Tadehagi trquetrum*

ZHOU Xu-Dong , LÜ Xiao-Chao , SHI Li-Ying* , YU Da-Yong , WANG Yong-Qi

(College of Life Sciences and Technology, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: Compounds were separated by various chromatographic techniques to study the chemical constituents of the air part of *Tadehagi trquetrum*. Their structures were identified by analyzing their physicochemical properties and spectral data. The results showed that thirteen compounds were purified and determined as kaempferol(1) kaempferol-3-O- α -L-rhamnoside(2) kaempferol-3-O- β -D-glucoside(3) kaempferol-3-O- β -D-rutinoside(4) quercetin-3-O- α -L-rhamnoside(5) kaempferol-3-O- α -L-rhamnoside(1 \rightarrow 6) β -D-galactopyranoside(6) quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside(7) quercetin-3-O- α -L-rhamnoside(1 \rightarrow 6) β -D-galactopyranoside(8) rutin(9) phloroglucinol-1-O- β -D-glucopyranoside(10) , naringenic acid(11) roseoside[[(12) χ +) -catechin(13). Compounds 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12 were isolated from Ta-dehagi trquetrum for the first time.

Key words: Tadehagi trquetrum; chemical constituents; structural identification

葫芦茶属(*Tadehagi*) 系豆科(Leguninose) 植物。该属约有6种,分布于亚洲热带地区、太平洋群岛和澳大利亚。我国有2种,即葫芦茶(*T. trquetrum*)和 蔓茎葫芦茶(*T. pseudatriquetrum*),主要分布于南岭

以南各省区地(傅坤俊等,1997)。葫芦茶味苦涩、凉,具有清热、利湿、消滞、杀虫之功能。葫芦茶属植物国内外研究较少,仅文东旭等(1999,2000)和魏祥等(2005)对其化学成分进行了研究。为了合理

收稿日期: 2012-10-20 修回日期: 2013-01-18

基金项目: 大连大学青年博士基金

作者简介: 周旭东(1987-) ,男 ,湖南株洲人 ,硕士 ,从事天然活性物质研究 ,(E-mail) xudong401@126.com。

*通讯作者: 史丽颖 .博士 .副教授 .从事天然活性物质的研究 ,(E-mail) shiliying99074@ 163. com 。

利用资源 我们对葫芦茶的丙酮-水提取物进行药理活性实验 结果发现其具有抗过敏作用(周旭东等,2010)。本文报道对葫芦茶地上部分 50% 丙酮-水提取物的化学成分研究的结果。

1 材料与方法

XT4A 显微熔点测定仪(温度未经校正,上海荆和分析仪器有限公司),BrukerAM-500 核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司),LABOROTA4000 旋转蒸发仪(德国海道夫公司)。薄层色谱及柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂),Sephadex LH-20 型葡聚糖凝胶(瑞典 Pharmacia Biotech 公司),反相硅胶(北京绿百草科技发展有限公司),95% 乙醇(工业级,大连),其他试剂(分析纯,市售)。

药材采于产自广西平南县,标本经中科院昆植所裴盛基教授鉴定;标本现存于大连大学药物研究所(标本号: 2006102902)。

2 提取和分离

葫芦茶干燥地上部分 5.41~kg ,粉碎后 ,用 50% 丙酮-水溶液加热回流 (70~%) 提取 3~% ,每次 3~h ,过滤后减压浓缩 ,干燥得总提取物 1~079~g。 取总提取物 560~g 用水溶解 ,过滤(滤渣 309~g) ,滤液上 HP-20 大孔树脂 ,按水、10%、20%、40%、60%、80% 乙醇溶液梯度洗脱 ,最后用 50% 丙酮-水洗脱 ,浓缩 ,干燥得洗脱物分别为 164.0、14.29、24.0 、40.6 、8.5 、8.1~g。

40%洗脱部分(20 g) 用硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇-水系统(65:35:10→5:4:1) 梯度洗脱,TLC 检识,合并相同流分,得到6个组分(1、2、3、4、5、6)。对组分1(200 mg) 经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20柱层析以甲醇洗脱,TLC 检识,合并相同组分。于甲醇中重结晶得到化合物 1(90 mg)、2(15 mg)。组分2(2.308 g) 经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20柱层析,以甲醇洗脱,反复纯化得到化合物 3(110 mg)、4(218 mg)、5(16 mg)。组分3(2.132 g) 经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱层析以中醇洗脱,TLC 检识,合并相同组分。再经过制备柱层析(氯仿-甲醇-水,65:35:10),得到6(10 mg)、7(15 mg)。组分4(3.215 g) 经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱层析以甲醇洗脱,TLC 检识,合并相同组分。再经 ODS 反

相柱色谱 以甲醇-水系统($1:1\rightarrow7:3$) 洗脱 ,TLC 检识 ,合并相同组分 ,用甲醇反复重结晶 ,得到化合物 8 (12 mg) 、9(298 mg) ; 部分 5(1.623 g) 经反相硅胶柱色谱 ,以甲醇-水($1:3\rightarrow7:3$) 系统洗脱后 ,再经 Sephadex LH-20 反复纯化得到化合物 10(15 mg) 。

20%洗脱部分(18 g)上硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇-水系统(65:35:10→5:4:1)梯度洗脱,TLC 检识,合并相同流分,得到4个组分。组分1经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱层析,以甲醇-水系统(1:5→7:3)梯度洗脱。TLC 检识,合并相同组分后,再经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱层析,以甲醇-水系统(1:5→7:3)梯度洗脱,反复纯化得到化合物 12(13 mg)。组分3经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20柱层析,以甲醇-水系统(1:5→7:3)梯度洗脱,反复纯化得到化合物 12(13 mg)。组分3经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20柱层析,以甲醇-水系统(1:5→1:1)梯度洗脱。再经 ODS 反相柱色谱,以甲醇-水系统(1:1)洗脱,TLC 检识,合并相同组分后,于甲醇中重结晶得到 13(68 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色针状晶体(甲醇), mp 271 ~272 $^{\circ}$ C。盐酸镁粉反应显阳性,提示结构为黄酮类化合物。 1 H-NMR(CD₃OD 500 MHz) δ : 6.08(1 H, d J=2.1 Hz, H-6) δ .30(1 H, d J=2.1 Hz, H-8), 7.98(2 H, dd J=8.9 Hz, H-2′, H-6′), δ .80(2 H, dd J=8.9 Hz, H-3′, H-5′)。确定该化合物为山柰酚(Lü et al. 2008)。

化合物 2 黄色粉末(甲醇) $_{\rm mp}$: 210 ~ 212 $^{\circ}$ C , 盐酸镁粉反应呈阳性 $_{\rm c}$ 三氯化铝反应呈黄绿色荧光, 示为黄酮化合物。 1 H-NMR($^{\circ}$ DMSO-d₆ $_{\rm c}$ 500 MHz) $_{\rm c}$ 12. 61($^{\circ}$ 1 H $_{\rm c}$ 5-OH) $_{\rm c}$ 7. 74($^{\circ}$ 2 H $_{\rm cd}$ $_{\rm c}$ 7 = 8. 4 Hz $_{\rm c}$ H-2′ , 6′) $_{\rm c}$ 6. 90($^{\circ}$ 2H $_{\rm cd}$ $_{\rm c}$ 7 = 8. 4 Hz $_{\rm c}$ H-3′ 5′) $_{\rm c}$ 6. 40($^{\circ}$ 1 H $_{\rm cd}$ $_{\rm c}$ 7 = 1. 8 Hz $_{\rm c}$ H-6) 为 山柰酚质子氢信号; 5. 29($^{\circ}$ 1 H $_{\rm cd}$ $_{\rm c}$ 7 = 1. 2 Hz) 糖端基信号。鉴定为山柰酚-3- $^{\circ}$ - $^{\circ}$ - $^{\circ}$ - $^{\circ}$ - $^{\circ}$ - $^{\circ}$ 是章糖苷(廖立平等 2004)。

化合物 3 黄色粉末(甲醇) ,mp: 174~176 ℃。 盐酸镁粉反应呈阳性 ,三氯化铝反应呈黄绿色荧光 ,示为黄酮化合物。¹H-NMR(DMSO-d₆ ,500 MHz) δ: 6.11(1H ,d ,J=2.4 Hz ,H-6) ,6.31(1H ,d ,J=2.4 Hz ,H-8) ,6.78(2H ,d ,J=9.0 Hz ,H-3′ ,H-5′) ,7.98 (2H ,d ,J=9.0 Hz ,H-3′ ,H-5′) ,为山柰酚质子氢信

号; 5. 38 (d , J = 7. 8Hz) 为糖端基质子信号。 13 C-NMR (CD_3 OD) δ : 156. 4 (C-2) ,133. 2 (C-3) ,177. 5 (C-4) ,161. 2 (C-5) 98. 8 (C-6) ,164. 6 (C-7) 93. 7 (C-8) ,156. 3 (C-9) ,103. 8 (C-10) ,120. 9 (C-1′) ,131. 0 (C-2′) ,115. 1 (C-3′) ,160. 0 (C-4′) ,115. 4 (C-5′) ,131. 0 (C-6′) 为槲皮素的碳信号; δ 101. 7 (C-1′) ,71. 2 (C-2′) ,73. 1 (C-3′′ ,67. 9 (C-4′′) ,75. 7 (C-5′′) δ 0. 1 (C-6′′) 为 β -D 葡萄糖的碳信号。鉴定为山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷(廖立平等 2004)。

化合物 4 黄色粉末(甲醇) mp: 171~173 ℃。 盐酸镁粉反应显阳性 /三氯化铝反应呈黄绿色荧光 , 显示为黄酮化合物。¹H-NMR(CD₃OD 500 MHz)δ: 8.08(2H ,d J = 9.0Hz ,H-2′ ,H-6′) 6.89(2H ,d J =9.0Hz ,H-3' ,H-5') 6.39(1H ,s ,H-8) 6.21(1H ,s , H-6) 为山柰酚质子氢信号; 5.13(1H ,d ,J=7.45Hz, Glc H-1) $4.52(1 \text{H s ,Rha H-1}) 3.26 \sim 3.81(10 \text{H ,}$ m) 和 1.12(3H,d,J=6.6Hz,rha-H-6) 为糖的氢信 号。¹³C-NMR(CD₃OD,125 Hz),δ: 158. 59(C-2), 135.56(C-3) ,179.46(C-4) ,163.03(C-5) ,100.00 (C-6),166.02(C-7),94.94(C-8),159.45(C-9), 105.73(C-10) ,122.82(C-1') ,132.37(C-2') ,116. 16(C-3') ,161.49(C-4') ,116.16(C-5') ,132.37(C-6') ,104. 63 (C-1'') ,75. 80 (C-2'') ,78. 21 (C-3'') , 72.36(C-4'') ,77.27(C-5'') ,68.61(C-6'') ,102.44 (C-1''') ,72. 12 (C-2''') ,71. 50 (C-3''') ,73. 95 (C-4***) 69.74(C-5***) 17.90(C-6***)。确定为山 柰酚-3-0-β-D-芸香糖苷(方伟等 2008)。

化合物 5 黄色针状晶体 ,mp>300 °C (甲醇)。 盐酸镁粉反应显阳性 ,显示为黄酮化合物。 1 H-NMR (MeOD 500 MHz) δ : 6. 19(1H ,d ,J=1.5 Hz ,H-6) δ . 39(1H ,d ,J=1.5Hz ,H-8) ,7. 73(1H ,s ,H-2′) ,7. 63 (1H ,dd ,J=2.5 δ .5 Hz ,H-6′) δ . 89(1H ,d ,J=8.5 Hz ,H-5′) 为槲皮素的质子氢信号;5. 21(1H′′ ,brs) 糖端基氢信号 ,说明为槲皮素糖苷。确定为槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷(王开金等 2006)。

化合物 6 黄色粉末(甲醇) $_{\rm mp}$: $190 \sim 192 \, ^{\circ}{\rm C}$ 。 盐酸 镁粉 反应 阳性 ,三 氯 化 铝 反应 呈 黄 色 荧 光。 1 H-NMR(DMSO-d₆ 500MHz) δ : 12.58(1H $_{\it S}$ 5-OH) $_{\it J}$ 10.87(1H $_{\it S}$ 7-OH) $_{\it J}$ 10.18(1H $_{\it S}$ $_{\it A'}$ -OH) $_{\it S}$ 8.05($_{\it S}$ 14 $_{\it J}$ 3 $_{\it S}$ 15 $_{\it S}$ 16 $_{\it S}$ 16 $_{\it S}$ 17 $_{\it S}$ 18 $_{\it S}$ 18 $_{\it S}$ 18 $_{\it S}$ 18 $_{\it S}$ 19 $_{\it S}$ 19 $_{\it S}$ 19 $_{\it S}$ 10 $_{\it S}$ 19 $_{\it S}$ 10 $_{\it S}$ 11 $_{\it S}$ 12 $_{\it S}$ 11 $_{\it S}$ 12 $_{\it S}$ 11 $_{\it S}$ 12 $_{\it S}$ 13 $_{\it S}$ 13 $_{\it S}$ 14 $_{\it S}$ 15 $_{\it S}$ 15 $_{\it S}$ 16 $_{\it S}$ 16 $_{\it S}$ 16 $_{\it S}$ 17 $_{\it S}$ 17 $_{\it S}$ 18 $_{\it S}$ 18 $_{\it S}$ 18 $_{\it S}$ 18 $_{\it S}$ 19 $_{\it S}$ 10 $_{\it S}$ 19 $_{\it S}$ 10 $_{\it S}$

1´´) β . 40(1H β , H-1´´´) β . 00 ~ 3. 50(m 糖基氢) , 1. 06(3H β , β =6. 0Hz ,rha-H-6)。鉴定为山柰酚-3- θ -α-L-鼠李糖(6→1)- β -D-半乳糖苷(梁侨丽, 1996)。

化合物 7 黄色粉末,盐酸-镁粉反应显阳性, Molish 反应阳性 ,显示可能为黄酮化合物。 H-NMR $(CD_3OD 500 MHz) \delta: 6.37 (1H d J=2.0 Hz H=8)$, 6. 19(1H ,d J=2.0 Hz ,H-6) ,7. 71(1H ,d J=2.15Hz ,H-2') 7.58(1H ,dd ,J=2.15 ,8.5 Hz ,H-6') 6. 86(1H,d,J=8.5 Hz,H-5²) 为槲皮素氢信号; 5.22 (1H^{**},d₁,J=7.6 Hz) 为糖端基氢信号。¹³C-NMR (CD₃OD ,125 Hz) 8: 158. 5(C-2) ,135. 6(C-3) ,179. 3(C-4) 163.0(C-5) 100.2(C-6) 166.9(C-7) 94. 9(C-8) ,159.1(C-9) ,105.4(C-10) ,122.9(C-1') , 116.0(C-2') ,145.9(C-3') ,149.9(C-4') ,117.8(C-5′),123.2(C-6′)为槲皮素碳信号。104.5(C-1′′), 75.7(C-2"),78.1(C-3"),71.2(C-4"),78.4(C-5′′) 62.6(C-6′′) 为 D-葡萄糖碳信号 ,D-葡萄糖端 基氢 J₁₂=7.6 Hz ,可知糖构型为 β 构型。鉴定为槲 皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷(张雷红 2006)。

化合物 8 黄色粉末 ,mp: 196~198 ℃ ,盐酸镁 粉反应阳性,三氯化铝反应呈黄色荧光。1H-NMR (CD₃OD 500 MHz) δ: 12.60(1H ,s ,5-OH) ,10.83 (1H s 7-OH) 9.70(1H s 4'-OH) 9.15(1H s 3'-OH) 7.86(1H ,dd J=8.5 2.1Hz ,H-6') 7.60(1H , d J = 2.1 Hz ,H-2') 6.87 (1H ,d ,J = 8.5 Hz ,H-5') , 6. 40 (1H, d, J = 2. 0Hz, H-8), 6. 21 (1H, d J = 2.0Hz H - 6) 5.32(1H J = 7.6Hz H - 1), 4.42(1H,s,H-1***) 3.00-3.50(m,糖基氢),1.05 $(3H , d , J = 6. 3Hz , Rha-6) \circ ^{13}C-NMR (CD_3OD , 125)$ Hz) δ: 156. 6(C-2) ,133. 5(C-3) ,177. 5(C-4) ,161. 4 (C-5) 98.8(C-6) ,164.2(C-7) 93.7(C-8) ,156.7 (C-9) ,104. 2 (C-10) ,121. 3 (C-1') ,116. 4 (C-2') , 144.9(C-3') ,148.6(C-4') ,116.4(C-5') ,121.7(C-6′) 为槲皮素碳信号; 101. 4(C-1′′) ,74. 2(C-2′′) , 76.6(C-3'') ,70.2(C-4'') ,76.1(C-5'') ,67.1(C-6′′) 为 β-D-半乳糖碳信号; δ100.9(C-1′′′) ,70.5 (C-2''') ,70. 7 (C-3''') ,72. 0 (C-4''') ,68. 4 (C-5^(**) ,17.9(C-6^(**)) 为 α-L-鼠李糖的碳信号。鉴定 为槲皮素 $-3-0-\alpha-L$ -鼠李糖 $(6\rightarrow 1)$ - $\beta-D-半乳糖苷$ (梁侨丽 ,1996)。

化合物 9 黄色粉末(甲醇) ,mp>300 ℃。盐酸 镁粉反应显阳性,提示为黄酮类化合物;酸水解后检 测到葡萄糖和鼠李糖。H-NMR(CD₃OD 500MHz)δ:6. 19(1 H $_{\rm cl}$ J = 2.0 Hz $_{\rm c}$ H-6) 6.39(1 H $_{\rm cl}$ J = 2.0 Hz $_{\rm cl}$ H-8) 7.51(1 H $_{\rm cl}$ J=2.5 Hz $_{\rm H}$ -2 $^{\prime}$) 7.65(1 H $_{\rm cld}$ J=2.5 8.5 Hz H-2′) 6.80(1 H d J=8.5 Hz H-5′) 为 槲皮素中氢质子信号; 5. 15(1 H ,d ,J=7. 6 Hz ,H=11′′) 4.52(1 H ,d ,J=1.4 Hz ,H-1′′′) 为糖端基氢信 号: 1. 12 (3 H, d, J = 6. 2 Hz, rha-H-6) 13 C-NMR (CD₃OD ,125MHz) δ: 156. 7(C-2) ,133. 4(C-3) ,177. 5 (C-4) 161.3(C-5) 98.8(C-6) 164.2(C-7) 93.7(C-8) ,156.7 (C-9) ,104.1 (C-10) ,121.7 (C-1⁻) ,115.3 (C-2') ,144. 8 (C-3') ,148. 5 (C-4') ,116. 4 (C-5') , 121.3(C-6′) 为槲皮素的碳信号; δ 101.9(C-1′′) ,74. 2(C-2") 76.5(C-3") 70.6(C-4") 76.1(C-5") 67. 1(C-6") 为 β-D-葡萄糖的碳信号; δ100.8(C-1"), 70. 1 (C-2"') ,70. 5 (C-3"') ,71. 9 (C-4"') ,68. 5 (C-5′′′) ,17.8(C-6′′′) 为 α-L-鼠李糖的碳信号。确定为 芦丁(Markham et al. ,1976)。

化合物 10 无定形粉末(甲醇)。 ν_{max}(cm⁻¹): 3430 ,1613 ,1522 ,1452 ,1366 ,1284 ,1161 ,1075 和 828 ∘ ¹H-NMR(CD₃ OD ,500MHz) δ: 3. 37-3. 48 (4H , m ,H-2′ ,H-3′ ,H-4′ ,H-5′) β. 70 (1H ,dd ,H-6′a) β. 88 (1H ,dd ,H-6′b) β. 70 (1H ,d ,J=6. 9Hz ,H-1′) ξ. 96 (1H ,d ,H-4) β. 07 (2H ,d ,H-2 ,H-6) ∘ ¹³C-NMR (CD₃ OD ,125MHz) δ: 62. 5 (C-6′) 71. 3 (C-4′) 74. 9 (C-2′) 78. 0 (C-3′) 78. 1 (C-5′) 96. 7 (C-2 ,C-6) , 98. 0 (C-4) ,102. 1 (C-1′) ,160. 1 (C-3 ,C-5) ,160. 9 (C-1) ∘ 确定为间苯三酚-O-β-D-葡萄糖苷(Lai et al. ,1989) ∘

化合物 11 棕褐色油状物(甲醇)。¹H-NMR (CD₃OD 500MHz) 8:6.31(1H d J=15.8Hz) 6.82 (2H d J=8.5Hz) 7.46(2H d J=8.5Hz) 7.61 (1H d J=15.8Hz)。¹³C-NMR(CD₃OD 125MHz) 8:116.1 116.8 116.8 127.4 131.1 131.1 146.4 161.1 171.6。鉴定为对羟基桂皮酸(罗雄明等,2009)。

化合物 12 白色粉末 薄层检测紫外(254 nm)下有暗斑。Molish 反应呈阳性,证明其含糖基。薄层水解该化合物,并和葡萄糖标准品共薄层,化合物水解得到的糖单元与葡萄糖 Rf 一致,说明该化合物为葡萄糖苷。 1 H NMR(500MHz,DMSO-d₆) δ : 0.93, 0.91(均为 3H $_{\rm S}$,11-CH $_{\rm 3}$,12-CH $_{\rm 3}$)为两个角甲基信号; 1.20(3H $_{\rm A}$ d $_{\rm J}$ J = 6.3Hz $_{\rm A}$ H-I0) ,1.94(3H $_{\rm A}$ d $_{\rm J}$ J = 1Hz $_{\rm H}$ H-I3) 2.59(1H $_{\rm D}$ Rr d $_{\rm J}$ J = 16.7Hz $_{\rm H}$ H-2a) 2.18

化合物 13 黄色粉末(甲醇) ,mp 173~175 ℃。 [α] $_{D}^{20}$ =+13.0(CH $_{3}$ OH $_{C}$ =0.1)。 UV(MeOH) nm: 210 (4.96) 229(4.61) 276(4.51)。 H-NMR(CD $_{3}$ OD 500 MHz) δ : 4.51(1H $_{1}$ J=7.8Hz $_{1}$ H-2) 3.92(1H $_{2}$ dd $_{3}$ J=7.8 5.5Hz $_{3}$ H-3) 2.80(1H $_{3}$ dd $_{3}$ J=5.5 $_{3}$ 16.5 Hz $_{3}$ H-4a) 2.45(1H $_{3}$ dd $_{3}$ J=16.5 7.8Hz $_{3}$ H-4b) 5.80(1H $_{3}$ d $_{3}$ J=2.3Hz $_{3}$ H-6) 5.87(1H $_{3}$ d $_{3}$ J=2.3Hz $_{3}$ H-8) 6.78 (1H $_{3}$ d $_{3}$ J=2.0Hz $_{3}$ H-2) 6.70(1H $_{3}$ d $_{3}$ J=8.5Hz $_{3}$ H-5) 6.66(1H $_{3}$ dd $_{3}$ J=8.5 $_{3}$ 2.0Hz $_{3}$ H-6) $_{5}$ 18C-NMR (CD $_{3}$ OD $_{3}$ 125MHz) $_{5}$ 182.8(C-2) 68.8(C-3) 28.5(C-4) $_{3}$ 157.6(C-5) 96.3(C-6) $_{3}$ 157.8(C-7) 95.5(C-8) , 156.9(C-9) ,100.8(C-10) ,132.2(C-17) ,116.1(C-27) ,146.2(C-37) ,146.2(C-47) ,115.2(C-57) ,120.0 (C-67) $_{3}$ 6 确定为(2R 3S) -儿茶素(Foo et al. 1996) $_{5}$

参考文献:

中国科学院中国植物志编辑委员会. 1997. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, (41):62

Foo LY Newman R Waghorn G et al. 1996. Proanthocyanidins from Lotus corniculatus [J]. Phytochemistry 41(2):617-624

Fang W(方伟), Yuan JL(阮金兰), Wang Z(王仲), et al. 2008. Studies on chemical constituents of Arachniodes rhomboidea(斜方复叶耳蕨的化学成分研究 [J]. Chin J Chin Mat Med(中国中药杂志) 33(6):649-650

Lai YF Joseph JK. 1989. Polyphenolic glycosides from Douglas fir inner bark [J]. Phytochemistry 28(4): 1 237-1 240

Liang QL(梁侨丽) Ding LS(梁侨丽). 1996. Chemical study on the leaves of raisin tree (Hovenia acerba) (I) (枳椇叶的化学成分的研究) [J]. Chin Trad Herb Drugs(中草药) 27(10):580-583

Liao LP(廖立平) ,Li P(李萍). 2004. Compounds from leaf of *Ilex purpurea Hassk* (四季青叶化学成分研究) [J]. *J Chin Pharm Univ* (中国药科大学学报) 35(3):205-206

Luo XM(罗雄明), Qi SH(漆淑华), Tian XP(田新朋), et al. 2009. Studies on the chemical constituents of the fermentation liquid from marine actinomyces Salinispora pacifica (海洋放线菌 Salinispora pacifica 发酵液的化学成分研究 [J]. Chin Trad Herb Drugs(中草药) 40(11):1710-1712

Lii H Li Q Zhong J *et al.* 2008. Studies on flavonoids from *Heli*-(下转第 527 页 Continue on page 527)

23. Basidiospores subglobose H. sphaerospora
23. Basidiospores cylindrical H. legeri
24. Hyphal layer absent; setae $< 50~\mu m$ long; basidiospores
< 4.5 μm long H. minor
24. Hyphal layer present; setae $> 50~\mu m$ long; basidiospores
> 4.5 μm long
25. Basidiospores (4.8-6) μm×(2.3-3.3) μm ······
····· H. rhabarbarina
25. Basidiospores (6–7) μm×(4–5) μm ······ H. rhododendricola
26. Cortex present ····· H. fulva
26. Cortex absent
27. Basidiospores > 7 μm long
27. Basidiospores < 7 μm long
28. Crystals present in setal layer and subhymenium
····· H. contiformis
28. Crystals absent H. longispora
29. Setae (70-120) μm×(5-9) μm; basidiospores (4.5-6.5)
μm×(1.8-2.8) μm ······ H. cinnamomea
29. Setae (30-45) μ m×(5-7) μ m; basidiospores (3.2-4) μ m×
(1.8-2.3) μm ······ H. anomala

References:

- 张小青,戴玉成. 2005. 中国真菌志第 29 卷一锈革孔菌科[M]. 北京: 科学出版社: 1-205
- Cui BK ,Du P ,Dai YC. 2011. Three new species of *Inonotus* (Basidiomycota ,Hymenochaetaceae) from China [J]. *Mycol Prog* , 10: 107–114
- Cunningham GH. 1957. Thelephoraceae of New Zealand XIV-The genus Hymenochaete [J]. Trans Roy Soc New Zeal 85: 1-51

- Dai YC. 2010. Hymenochaetaceae (Basidiomycota) in China [J].
 Fung Div 45: 131-343
- Dai YC(戴玉成), Yang ZL(杨祝良). 2008. A revised checklist of medicinal fungi in China(中国药用真菌名录) [J]. Mycosystema(菌物学报) 27:801-824
- Dai YC, Cui BK, Yuan HS, Li BD. 2007. Pathogenic wood-decaying fungi in China [J]. For Path 37: 105-120
- He SH Dai YC. 2012. Taxonomy and phylogeny of *Hymenochaete* and allied genera of Hymenochaetaceae (Basidiomycota) in China [J]. Fung Div **56**: 77–93
- He SH ,Li HJ. 2011. Hymenochaete in China. 2. a new species and three new records from Yunnan Province [J]. Mycotaxon , 118: 411-422.
- He SH(何双辉), Li HJ(李海蛟). 2012. Two species of Hymenochaete new to China (锈革菌属两个中国新记录种) [J]. Guihaia (广西植物) 32: 19-22
- Imazeki R. 1940. Studies in the genus Hymenochaete of Japan [J].
 Bull Tokyo Sci Mus 2: 1-22
- Léger JC. 1998. Le genre Hymenochaete Léveillé [J]. Biblioth Mycol 171: 1-319
- Wei YL (魏玉莲), Dai YC (戴玉成). 2004. The ecological function of wood-inhabiting fungi in forest ecosystem (木材腐朽菌在森林生态系统中的功能 [J]. Chin J Appl Ecol (应用生态学报), 15:1 935-1 938
- Xu SZ(徐士忠) ,Zhou TX(周彤燊) ,Wang L(王琳) , et al. 2003. A note on the species and new records of Hymenochaete Lév in Yunnan(云南锈革菌属真菌及新记录种 [J]. J Southwest For Coll(西南林学院学报) 23:53-58
- Yuan HS Dai YC. 2008. Polypores from northern and central Yunnan Province southwestern China [J]. Sydowia 60: 147-159
- Zhao CL(赵长林) Cui BK(崔宝凯). 2011. Two species of lignicolous fungi new to China (中国木生真菌两新记录种) [J]. *Guihaia*(广西植物) **31**:721-724

(上接第 578 页 Continue from page 578)

chrysum arenarium [J]. Chin Pharm J 43(1):11-13

- Markham KR ,Ternai B. 1976. Flavonoids other then flavone and flavonol aglycones [J]. *Tetrahedron* 32(21):2 607-2 612
- Wang KJ(王开金) Chen LZ(陈烈中) Li N(李宁) et al. 2006. Antioxidant and radical-scavenging activity of flavonoids from Solidago canadensis(加拿大一只黄花黄酮成分及抗氧化与自由基消除活性研究 [J]. Chin Pharm J(中国药学杂志) A1(7): 493-496
- Wen DX(文东旭) Zheng XZ(郑学忠) "Shi JX(史剑侠) "et al. 1999. Studies on the chemical constituents of triquetrous tadehagi (Tadehagi triquetrum) (I) (葫芦茶化学成分的研究I) [J]. Chin Trad Herb Drugs(中草药) 30(4):252
- Wen DX(文东旭), Lu MY(陆敏仪), Tang RJ(唐人九), et al. 2000. Studies on the chemical constituents of *Triquetrous tadehagi* (*Tadehagi triquetrum*)(Ⅱ)(葫芦茶化学成分的研究Ⅱ [J].

- Chin Trad Herb Drugs(中草药) 31(1):3
- Wei X Rong TL ,Yun LM et al. 2005. Four new prenylated isoflavonoids in Tadehagi triquetrum [J]. J Agric Food Chem 53(2):267
- Yves C Gilles C Joseph V et al. 1999. Norterpenoid and sesquiterpenoid glucosides from Juniperus phoenicea and Galega officinalis [J]. Phytochemistry. 50: 1 219-1 223
- Zhang LH(张雷红) Zhang XT(张现涛) Ye WC(叶文才) et al. 2006. Chemical constituents from Euphorbia latifolia (宽叶大戟 化学成分的研究 [J]. Nat Prod Res Develop (天然产物研究与开发) 18:58-60
- Zhou XD(周旭东) "Shi LY(史丽颖) "Yu DY(于大永) , et al. 2010. Effect of active part extracted from *Tadehagi trquetrum* (Linn.) Ohashi on Type I allergy induced by IgE(葫芦茶抗 IgE介导 I 型抗过敏有效部位的研究) [J]. *Central South Pharm* (中南药学) 9(1):35-38