

见血清化学成分分析

殷启蒙, 张雨昇, 季楠, 刘量*

(扬州大学医学院, 江苏扬州 225001)

[摘要] **目的:**研究见血清中的化学成分并进行分离鉴定。**方法:**将见血清药材粉碎,用 95% 乙醇在 85 °C 下回流提取,所得提取物减压浓缩回收溶剂得总浸膏,再将其用蒸馏水分散,然后依次用等体积石油醚、乙酸乙酯和正丁醇进行萃取,得到石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取部位。运用硅胶柱色谱, LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20) 柱色谱和半制备高效液相色谱对石油醚和乙酸乙酯萃取部位进行分离纯化,获得单体化合物。并根据单体化合物理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。**结果:**从见血清 95% 提取物的石油醚和乙酸乙酯萃取部位中分离得到 12 个化合物,分别是对羟基苯甲酸(1),原儿茶酸(2),对羟基肉桂酸(3),反式阿魏酸二十二烷酯(4),顺式阿魏酸二十二烷酯(5),豆甾-4-烯-3-酮(6),橙皮内酯水合物(7),花椒毒酚(8),橙皮油内酯烯(9),豆甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(10),香草酸(11)和对羟基苯甲醛(12)。**结论:**化合物 1~10 为首次从羊耳蒜属植物中分离得到,化合物 11 为首次从脉羊耳兰中分离得到。

[关键词] 见血清; 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]** 1005-9903(2017)22-0065-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017220065

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170906.1429.080.html>

[网络出版时间] 2017-09-06 14:29

Chemical Constituents from Whole Plant of *Liparis nervosa*

YIN Qi-meng, ZHANG Yu-sheng, JI Nan, LIU Liang*

(Medical School, Yangzhou University, Yangzhou 225001, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of the whole plant of *Liparis nervosa*. **Method:** The herb *L. nervosa* was crushed into powders and then extracted with 95% EtOH at 85 °C. After removal of EtOH under reduced pressure, the solvent was recovered to obtain total extract. The extract was then suspended in distilled water and partitioned successively with petroleum ether (PE), EtOAc, and *n*-BuOH to get corresponding fractions. Silica gel column chromatography (CC), Sephadex LH-20 gel CC and semi-preparation HPLC were used for the separation and purification of PE and EtOAc fractions. The structures of the obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectra data. **Result:** Twelve compounds were isolated from PE and EtOAc extracts of *L. nervosa* and their structures were identified as *p*-hydroxybenzoic acid (1), protocatechuate (2), 3-(4-hydroxyphenyl)-2-propenoic acid (3), (*E*)-ferulic acid docosyl ester (4), (*Z*)-ferulic acid docosyl ester (5), stigmast-4-ene-3-one (6), meranzin hydrate (7), xanthotoxol (8), auraptanol (9), stigmastrol-3-O-β-D-glucoside (10), vanillic acid (11) and *p*-hydroxybenzaldehyde (12). **Conclusion:** Compounds 1-10 were obtained from the genus *Liparis* for the first time, and compound 11 was obtained from *L. nervosa* for the first time.

[Key words] *Liparis nervosa*; chemical constituents; structure identification

[收稿日期] 20170520(007)

[基金项目] 江苏省中西医结合老年病防治重点实验室开放课题重点项目(2015LNB001);江苏省中医药管理局项目(YB2015182);扬州大学交叉学科建设项目(JCXX201520);扬州大学大学生学术科技创新基金项目(X2017854)

[第一作者] 殷启蒙,在读硕士,从事天然药物化学研究,Tel:0514-87992233,E-mail:596649661@qq.com

[通讯作者] *刘量,博士,副教授,硕士生导师,从事天然产物化学成分与生物活性研究,Tel:0514-87992233,E-mail:enjoyyz@163.com

脉羊耳兰以干燥全草入药,为中药见血清基源植物^[1]。脉羊耳兰生长于海拔 850 ~ 1 000 m 潮湿的山坡阔叶下,主要分布在江西、湖南、福建、台湾、广东、广西等地区^[1]。见血清常用于治疗各种出血性疾病如创伤出血、胃热吐血、咳嗽咯血等^[1],近期研究表明见血清还具有抗肿瘤作用^[2],但药效物质基础尚不明确。目前,见血清中已报道的化学成分主要有黄酮^[3-4]、有机酸^[5-6]及生物碱^[7-8],本课题组前期从见血清中分离得到了香豆素和菲类成分,并通过体外活性筛选发现其中的二聚体菲类成分具有肿瘤细胞毒活性^[9-10]。为了进一步对见血清的化学成分进行深入的研究,笔者运用硅胶柱色谱, LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20) 柱色谱和半制备高效液相色谱对见血清 95% 乙醇提取物中石油醚和乙酸乙酯部位的化学成分进行了分离纯化,从中分离得到了 12 个化合物,分别鉴定为对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, **1**), 原儿茶酸 (protocatechuate, **2**), 对羟基肉桂酸 [3-(4-hydroxyphenyl)-2-propenoic acid, **3**], 反式阿魏酸二十二烷酯 [(*E*)-ferulic acid docosyl ester, **4**], 顺式阿魏酸二十二烷酯 [(*Z*)-ferulic acid docosyl ester, **5**], 豆甾-4-烯-3-酮 (stigmast-4-ene-3-one, **6**), 橙皮内酯水合物 (meranzin hydrate, **7**), 花椒毒酚 (xanthotoxol, **8**), 橙皮油内酯烯 (auraptanol, **9**), 豆甾醇-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (stigmasterol-3-*O*- β -D-glucoside, **10**), 香草酸 (vanillic acid, **11**) 和对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, **12**)。化合物 **1** ~ **10** 为首次从羊耳蒜属植物中分离得到, 化合物 **11** 为首次从脉羊耳兰中分离得到。

1 材料

HPLC 3000 型高效液相色谱仪 (北京创新通恒科技有限公司); Cosmosil 5 C₁₈-MS-II (10 mm × 250 mm, 5 μ m) 半制备色谱柱 (日本 Nacalai Tesque 公司); AVANCE 600 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Trace DSQ II 气质联用仪, LCQ Deca XP max 型液质联用仪 (美国 Thermo 公司); Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia Biotech 公司); 100 ~ 200 目, 200 ~ 300 目硅胶 (青岛海洋化工厂); 色谱甲醇、乙腈 (国药集团化学试剂有限公司); 其他试剂均为分析纯 (国药集团化学试剂有限公司)。

见血清药材于 2014 年 2 月采购自重庆市黔江区, 由扬州大学生物科学与技术学院淮虎银教授鉴定为兰科植物脉羊耳兰 *Liparis nervosa* 的带根全草, 凭证标本 (JXQ20140218) 存于扬州大学医学院药学

系中药标本馆。

2 提取与分离

取见血清药材 10 kg, 粉碎, 用 95% 乙醇 85 $^{\circ}$ C 回流提取 5 次, 每次 2 h, 提取液减压浓缩回收溶剂, 得黑色浸膏 837 g, 用 10 倍的蒸馏水分散, 再分别用石油醚 (30 ~ 60 $^{\circ}$ C), 乙酸乙酯, 正丁醇萃取。石油醚部位浸膏 152.0 g, 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-乙酸乙酯 (50:1 ~ 0:100) 梯度洗脱, 得到 18 个流分 (Fr. 1 ~ Fr. 18); Fr. 7 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 (20:1 ~ 0:100) 梯度洗脱, 得到 6 个流分 (Fr. 7-1 ~ Fr. 7-6), Fr. 7-3 经凝胶柱色谱分离, 以三氯甲烷-甲醇 (2:1) 洗脱, 得到 6 个流分 (Fr. 7-3-1 ~ Fr. 7-3-6), Fr. 7-3-3 经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-乙酸乙酯 (20:1) 洗脱, 得到 5 个流分 (Fr. 7-3-3-1 ~ Fr. 7-3-3-5), Fr. 7-3-3-2 为化合物 **6** (24.6 mg); Fr. 7-5 经凝胶柱色谱分离, 以三氯甲烷-甲醇 (2:1) 洗脱, 得到 3 个流分 (Fr. 7-5-1 ~ Fr. 7-5-3), Fr. 7-5-2 经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-乙酸乙酯 (15:1) 洗脱, 得到 6 个流分 (Fr. 7-5-2-1 ~ Fr. 7-5-2-6), Fr. 7-5-2-2 为化合物 **5** (36.3 mg), Fr. 7-5-2-4 为化合物 **4** (108.4 mg); Fr. 10 经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-丙酮 (15:1 ~ 0:100) 梯度洗脱, 得到 12 个流分 (Fr. 10-1 ~ Fr. 10-12), Fr. 10-11 经凝胶柱色谱分离, 以三氯甲烷-甲醇 (2:1) 洗脱, 得到 4 个流分 (Fr. 10-11-1 ~ Fr. 10-11-4), Fr. 10-11-3 经半制备 HPLC 纯化, 以 65% 甲醇洗脱, 得化合物 **7** (5.2 mg)。乙酸乙酯部位浸膏 193.1 g, 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (50:1 ~ 0:100) 梯度洗脱, 得到 16 个流分 (Fr. 1 ~ Fr. 16); 流分 Fr. 3 经硅胶柱色谱分离, 用正己烷-乙酸乙酯 (8:1 ~ 0:100) 梯度洗脱, 得到 12 个流分 (Fr. 3-1 ~ Fr. 3-12), Fr. 3-7 经凝胶柱色谱分离, 以三氯甲烷-甲醇 (2:1) 洗脱, 得到 7 个流分 (Fr. 3-7-1 ~ Fr. 3-7-7), Fr. 3-7-3 经半制备 HPLC 纯化, 以 40% 乙腈洗脱, 得化合物 **8** (6.8 mg); Fr. 3-9 经凝胶柱色谱分离, 以三氯甲烷-甲醇 (2:1) 洗脱, 得到 5 个流分 (Fr. 3-9-1 ~ Fr. 3-9-5), Fr. 3-9-4 经 ODS 柱色谱分离, 以甲醇-水 (4:1 ~ 100:0) 梯度洗脱, 得到 8 个流分 (Fr. 3-9-4-1 ~ Fr. 3-9-4-8), Fr. 3-9-4-2 经制备薄层分离纯化, 以三氯甲烷-乙酸乙酯 (2:1) 展开, 得到 8 个流分 (Fr. 3-9-4-2-1 ~ Fr. 3-9-4-2-8), Fr. 3-9-4-2-1 经半制备 HPLC 纯化, 以 65% 甲醇洗脱, 得化合物 **9** (5.3 mg); Fr. 3-12 经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-乙酸乙酯 (10:1 ~ 0:100) 梯度洗脱, 得到 5 个流分 (Fr. 3-12-1 ~ Fr. 3-12-5), Fr. 3-12-3 经凝胶柱色谱

分离,以三氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱,得到 3 个流分(Fr. 3-12-3-1 ~ Fr. 3-12-3-3),Fr. 3-12-3-3 经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水(13:7 ~ 100:0)梯度洗脱,得到 10 个流分(Fr. 3-12-3-3-1 ~ Fr. 3-12-3-3-10),Fr. 3-12-3-3-1 经硅胶柱色谱分离,用石油醚-乙酸乙酯(10:1 ~ 0:100)梯度洗脱,得到 6 个流分(Fr. 3-12-3-3-1-1 ~ Fr. 3-12-3-3-1-6),Fr. 3-12-3-3-1-2 经半制备 HPLC 纯化,以 55% 甲醇洗脱,得化合物 **12**(7.2 mg),Fr. 3-12-3-3-1-5 经半制备 HPLC 纯化,以 53% 甲醇洗脱,得化合物 **11**(2.7 mg);Fr. 5 经凝胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱,得到 3 个流分(Fr. 5-1 ~ Fr. 5-3),Fr. 5-3 经硅胶柱色谱分离,用石

油醚-乙酸乙酯(2:1 ~ 0:100)梯度洗脱,得到 13 个流分(Fr. 5-3-1 ~ Fr. 5-3-13),Fr. 5-3-3 有结晶析出,用三氯甲烷洗涤,得到黄色结晶,甲醇溶解后经半制备 HPLC 纯化,以 15% 乙腈洗脱,其中峰 1 为化合物 **1**(2.2 mg),峰 2 为化合物 **3**(23.6 mg);Fr. 7 经硅胶柱色谱分离,用二氯甲烷-甲醇(50:1 ~ 0:100)梯度洗脱,得到 8 个流分(Fr. 7-1 ~ Fr. 7-8),Fr. 7-6 经凝胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱,得到 9 个流分(Fr. 7-6-1 ~ Fr. 7-6-9),Fr. 7-6-9 经半制备 HPLC 纯化,以 20% 乙腈洗脱,得化合物 **2**(6.3 mg);Fr. 7-7 有沉淀析出,用甲醇洗涤得到化合物 **10**(35.4 mg)。各化合物结构见图 1。

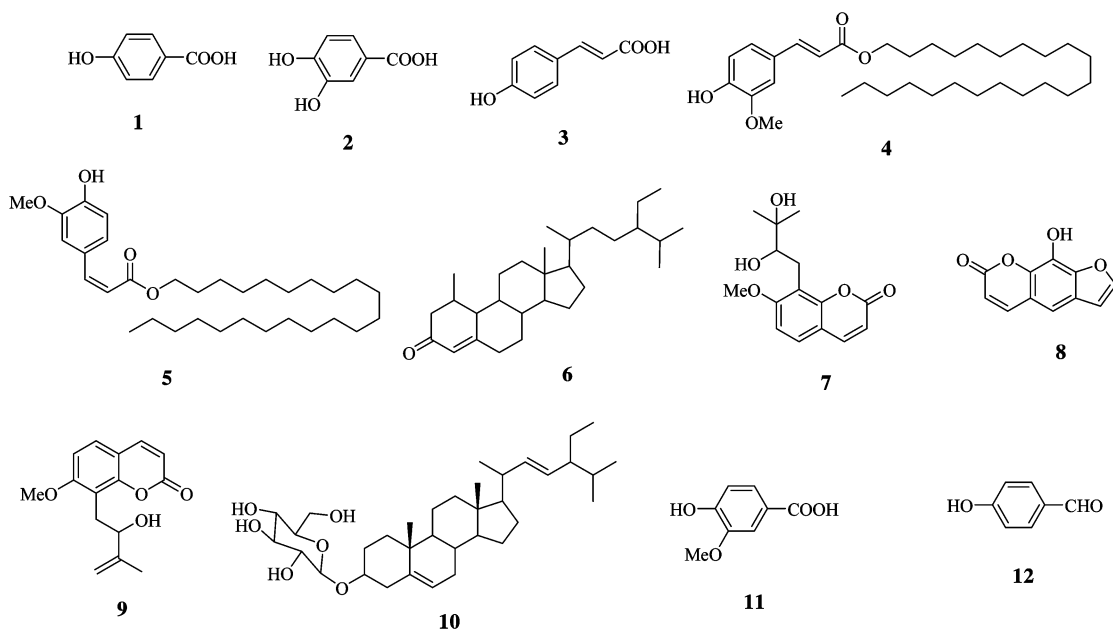


图 1 化合物 1 ~ 12 的结构

Fig.1 Structure of compound 1-12

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色固体;ESI-MS m/z 137 [M - H]⁻; ¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.87 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 116.1 (C-3, 5), 122.7 (C-1), 133.1 (C-2, 6), 163.3 (C-4), 170.3 (COOH)。以上数据与文献[11]报道的对羟基苯甲酸基本一致。

化合物 **2** 白色针晶;ESI-MS m/z 153 [M - H]⁻; ¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.44 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 7.42 (1H, dd, J = 7.8, 1.8 Hz, H-6), 6.80 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 115.9 (C-5), 117.9 (C-2), 123.5 (C-1), 124.0 (C-6), 146.1 (C-3), 151.6 (C-

4)。以上数据与文献[11]报道的原儿茶酸基本一致。

化合物 **3** 白色针晶;ESI-MS m/z 165 [M + H]⁺; ¹H-NMR (Acetone-*d*₆, 600 MHz) δ : 7.65 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7), 7.55 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.90 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 6.36 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8); ¹³C-NMR (Acetone-*d*₆, 150 MHz) δ : 115.6 (C-8), 116.8 (C-3, 5), 127.1 (C-1), 131.0 (C-2, 6), 146.0 (C-7), 160.6 (C-4), 169.1 (COOH)。以上数据与文献[12-13]报道的对羟基肉桂酸基本一致。

化合物 **4** 白色蜡状固体;EI-MS m/z 502 [M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 7.62 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-7), 7.08 (1H, dd, J = 8.4, 1.8 Hz,

H-6), 7.04 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.92 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.30 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 4.20 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1'), 3.94 (3H, s, 3-OCH₃), 1.71 (2H, m, H-2'), 1.27 (40H, br s, H-3' ~ H-21'), 0.89 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-22'); ¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 14.3 (C-22'), 22.9 (C-21'), 26.2 (C-3'), 29.0 (C-2'), 29.9 (C-4' ~ 19'), 32.1 (C-20'), 56.1 (3-OCH₃), 64.8 (C-1'), 109.5 (C-2), 114.9 (C-8), 115.9 (C-5), 123.2 (C-6), 127.3 (C-1), 144.8 (C-7), 147.0 (C-4), 148.1 (C-3), 167.6 (C-9)。以上数据与文献[14-15]报道的反式阿魏酸二十二烷酯基本一致。

化合物 5 白色蜡状固体; EI-MS m/z 502 [M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 7.78 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.11 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6), 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.80 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-8), 5.82 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-7), 4.12 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1'), 3.94 (3H, s, 3-OCH₃), 1.65 (2H, m, H-2'), 1.27 (40H, br s, H-3' ~ H-21'), 0.89 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, H-22'); ¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 14.3 (C-22'), 22.9 (C-21'), 26.2 (C-3'), 28.9 (C-2'), 29.9 (C-4' ~ 19'), 32.1 (C-20'), 56.2 (3-OCH₃), 64.7 (C-1'), 113.0 (C-2), 114.0 (C-8), 117.1 (C-5), 125.8 (C-6), 127.5 (C-1), 143.8 (C-7), 146.1 (C-4), 147.2 (C-3), 166.9 (C-9)。以上数据与文献[15]报道的顺式阿魏酸二十二烷酯基本一致。

化合物 6 白色针晶; EI-MS m/z 412 [M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 5.72 (1H, s, H-4), 1.18 (3H, s, 19-CH₃), 0.92 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 21-CH₃), 0.85 (3H, t, $J = 7.8$ Hz, 29-CH₃), 0.83 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 26-CH₃), 0.80 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 27-CH₃), 0.71 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 12.2 (C-18), 12.2 (C-29), 17.6 (C-19), 19.0 (C-21), 19.3 (C-27), 20.1 (C-26), 21.3 (C-11), 23.3 (C-28), 24.4 (C-15), 26.4 (C-23), 28.4 (C-16), 29.4 (C-25), 32.3 (C-7), 33.2 (C-6), 34.2 (C-2), 34.2 (C-22), 35.9 (C-8), 36.0 (C-1), 36.4 (C-20), 38.9 (C-10), 39.9 (C-12), 42.7 (C-13), 46.1 (C-24), 54.1 (C-9), 56.1 (C-14), 56.3 (C-17), 124.0 (C-4), 171.9 (C-5), 199.8 (C-3)。以上数据与文献[16]报道的豆甾-4-烯-3-酮基本一致。

化合物 7 白色针晶; ESI-MS m/z 279 [M +

H]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 7.64 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-4), 7.36 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.88 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 6.26 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 3.95 (3H, s, 7-OCH₃), 3.66 (1H, dd, $J = 10.2, 2.4$ Hz, H-2'), 3.06 (2H, m, H-1'), 1.35 (3H, s, 4'-CH₃), 1.34 (3H, s, 5'-CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 24.2 (C-5'), 25.8 (C-1'), 26.3 (C-4'), 56.5 (7-OCH₃), 73.2 (C-3'), 78.6 (C-2'), 107.6 (C-6), 113.4 (C-3), 113.4 (C-10), 115.8 (C-8), 127.2 (C-5), 144.0 (C-4), 153.6 (C-9), 160.7 (C-7), 161.2 (C-2)。以上数据与文献[17]报道的橙皮内酯水合物基本一致。

化合物 8 黄色针晶; EI-MS m/z 202 [M]⁺; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 8.10 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 8.05 (1H, s, H-2'), 7.40 (1H, s, H-5), 7.02 (1H, s, H-3'), 6.38 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 107.0 (C-3'), 109.6 (C-5), 113.7 (C-3), 116.2 (C-10), 125.2 (C-6), 129.9 (C-8), 139.9 (C-9), 145.2 (C-7), 145.6 (C-4), 147.3 (C-2'), 160.1 (C-2)。以上数据与文献[18]报道的花椒毒酚基本一致。

化合物 9 白色固体; ESI-MS m/z 261 [M + H]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 7.64 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.36 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.26 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.91 (1H, s, H-4'a), 4.82 (1H, s, H-4'b), 4.35 (1H, m, H-2'), 3.94 (3H, s, 7-OCH₃), 3.20 (1H, dd, $J = 13.2, 4.2$ Hz, H-1'a), 3.10 (1H, dd, $J = 13.2, 8.4$ Hz, H-1'b), 1.90 (3H, s, 5'-CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 18.3 (C-5'), 29.7 (C-1'), 56.4 (7-OCH₃), 75.5 (C-2'), 107.6 (C-6), 110.7 (C-4'), 113.3 (C-3), 113.4 (C-10), 115.3 (C-8), 127.2 (C-5), 144.0 (C-4), 147.5 (C-3'), 153.7 (C-9), 160.9 (C-7), 161.2 (C-2)。以上数据与文献[19]报道的橙皮油内酯烯基本一致。

化合物 10 白色固体; ESI-MS m/z 597 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (C₅D₅N, 600 MHz) δ : 0.69 (3H, d, $J = 9.6$ Hz, H-18), 0.96 (3H, s, H-19), 2.48 (2H, t, $J = 12.0$ Hz, H-2), 2.73 (2H, d, $J = 12.6$ Hz, H-4), 3.98 (1H, m, H-3), 4.29 (3H, t, $J = 7.8$ Hz), 4.42 (2H, q, $J = 11.4, 4.2$ Hz), 4.57 (1H, d, $J = 12.0$), 5.06 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-23), 5.24 (1H, dd, $J = 15.0, 9.0$ Hz, H-22), 5.37 (1H, s, H-6); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 150 MHz) δ : 12.4 (C-18), 12.9 (C-

29), 19.5 (C-19), 19.5 (C-27), 21.7 (C-11), 21.7 (C-21), 21.7 (C-26), 24.9 (C-15), 26.1 (C-28), 29.7 (C-16), 29.9 (C-2), 32.5 (C-8), 32.6 (C-7), 32.6 (C-25), 37.3 (C-10), 37.3 (C-1), 39.7 (C-4), 40.2 (C-12), 41.2 (C-20), 42.7 (C-13), 50.7 (C-9), 51.8 (C-24), 56.5 (C-14), 56.7 (C-17), 63.2 (C-6'), 72.1 (C-4'), 75.6 (C-2'), 78.5 (C-3), 78.5 (C-5'), 78.8 (C-3'), 103.0 (C-1'), 122.3 (C-6), 129.9 (C-23), 139.2 (C-22), 141.3 (C-5)。以上数据与文献[20-21]报道的豆甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷基本一致。

化合物 11 白色针晶;ESI-MS m/z 167 [M-H]⁻; ¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ: 7.56 (1H, dd, $J=9.0, 1.8$ Hz, H-6), 7.55 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 6.84 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-5), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ: 56.6 (3-OCH₃), 113.9 (C-1), 116.0 (C-2), 123.2 (C-5), 125.4 (C-6), 145.8 (C-3), 152.8 (C-4), 170.2 (COOH)。以上数据与文献[22]报道的香草酸基本一致。

化合物 12 白色固体;ESI-MS m/z 121 [M-H]⁻; ¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ: 9.76 (1H, s, CHO), 7.77 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3, 5), 6.91 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2, 6); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ: 117.0 (C-2, 6), 130.3 (C-4), 133.6 (C-3, 5), 165.4 (C-1), 193.0 (CHO)。以上数据与文献[23]报道的对羟基苯甲醛基本一致。

4 讨论

本实验采用多种色谱分离技术对中药见血清的化学成分进行进一步研究,从中分离得到12个化合物,包括3个香豆素类化合物,4个有机酸类化合物和5个其他类化合物,其中化合物1~10从羊耳蒜属植物中首次分离得到,化合物11为脉羊耳兰中首次分离得到。该研究丰富了见血清的化学成分,也为后续药效物质的阐明提供了理论依据。

[参考文献]

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海:上海科学技术出版社,1997:736-737.
[2] 苟小军,宋芹,陈封政,等. 富含二萜酚类化合物的见血清提取物及其制备方法和用途:中国,103463443[P]. 2013-12-25.
[3] 赵颖,胡少南,王昌华,等. 见血清化学成分研究[J]. 中草药,2013,44(21):2955-2959.
[4] 赵颖,胡少南,王昌华,等. 兰科药用植物见血清乙酸乙酯部位化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(22):111-113.

[5] HUANG S, ZHOU X L, WANG C J, et al. New nervogenic acid derivatives from *Liparis nervosa* [J]. *Planta Med*, 2013,79(3/4):281-287.
[6] HUANG S, PAN M F, ZHOU X L, et al. Five new nervogenic acid derivatives from *Liparis nervosa* [J]. *Chin Chem Lett*, 2013,24(8):734-736.
[7] HUANG S, ZHOU X L, WANG C J, et al. Pyrrolizidine alkaloids from *Liparis nervosa* with inhibitory activities against LPS-induced NO production in RAW264.7 macrophages [J]. *Phytochemistry*, 2013, 93(1):154-161.
[8] HUANG S, ZHANG D X, SHAN L H, et al. Three new pyrrolizidine alkaloids derivatives from *Liparis nervosa* [J]. *Chin Chem Lett*, 2016,47(5):757-760.
[9] 刘量,殷启蒙,李佳,等. 见血清石油醚部位化学成分研究[J]. 世界科学技术—中医药现代化,2015,17(9):1917-1920.
[10] LIU L, YIN Q M, ZHANG X W, et al. Bioactivity-guided isolation of biphenanthrenes from *Liparis nervosa* [J]. *Fitoterapia*, 2016,115:15-18.
[11] 邓雪红,郑承剑,吴宇,等. 爬岩红化学成分研究[J]. 中国药学杂志,2013,48(10):777-781.
[12] 刘明生,何泉泉,靳德军,等. 海南裂叶山龙眼的化学成分研究[J]. 中国药学杂志,2005,40(12):893-894.
[13] 魏健,杨小生,朱海燕,等. 短尾越橘化学成分研究[J]. 广西植物,2008,28(4):558-560.
[14] 杨阳,蔡飞,杨琦,等. 头花蓼化学成分的研究(I)[J]. 第二军医大学学报,2009,30(8):937-940.
[15] 王晓娟. 云南独蒜兰乙酸乙酯部位的化学成分研究[D]. 北京:北京协和医学院,2014.
[16] 邵泰明,宋小平,陈光英,等. 大果榕茎化学成分研究[J]. 中草药,2013,44(16):2208-2212.
[17] 刘群娣,徐新军,万金志,等. 高速逆流色谱法分离制备化橘红中的柚皮苷、橙皮内酯水合物和异橙皮内酯[J]. 药物分析杂志,2011,31(5):831-834.
[18] 白钢钢,袁斐,毛坤军,等. 明党参根皮化学成分研究[J]. 中草药,2014,45(12):1673-1676.
[19] 刘玉红,张文玉,蒋海强. 茺蔚子中神经营养活性成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2015,21(8):67-69.
[20] 高辉,马小军,温学森,等. 巴西人參的化学成分研究[J]. 中草药,2009,40(4):522-525.
[21] 赵志勇. 长药隔重楼化学成分的研究[D]. 天津:天津大学,2010.
[22] 张维库,杨国恩,李茜,等. 对叶大戟化学成分的研究[J]. 中国中药杂志,2006,31(20):1694-1696.
[23] 刘清茹,李娟,赵小芳,等. 芦竹根化学成分的研究[J]. 中草药,2016,47(7):1084-1089.

[责任编辑 顾雪竹]