

多枝雾水葛化学成分(I)

刘旭阳¹, 谢郁峰², 张慧¹, 刘天竹¹, 文畅², 郭丽冰^{1*}

(1. 广东药学院中药学院, 广州 510006; 2. 广东药学院药科学院, 广州 510006)

[摘要] 目的: 研究多枝雾水葛 *Pouzolzia zeylanica* (L.) Benn. var. *microphylla* (Wedd.) W. T. Wang. 的化学成分。方法: 采用多种柱色谱方法进行分离纯化, 通过波谱解析和理化性质进行化学结构鉴定。结果: 从多枝雾水葛的三氯甲烷和正丁醇部位分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇(1), 二十二酸十三烷酯(2), 正三十四烷醇(3), 正三十四烷酸(4), 正二十八烷醇(5), 木栓酮(6), 表木栓醇(7), 豆甾醇(8), 22,23-二氢波甾醇(9), 胡萝卜苷(10), 胡萝卜苷棕榈酸酯(11), 邻苯二甲酸二辛酯(12), 山奈酚-7-O- α -L-吡喃鼠李糖苷(13), 槲皮素-7-O-吡喃鼠李糖苷(14), 槲皮素-3,7-2-O- α -L-吡喃鼠李糖苷(15), 牡荆苷(16)。结论: 所有化合物均首次从该植物中分离得到, 其中化合物 2~5, 7~9, 11~12 为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 多枝雾水葛; 化学成分; 三萜; 甾醇; 黄酮苷

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)06-0043-05

[doi] 10.11653/syfy2014060043

Chemical Constituents from *Pouzolzia zeylanica* (L.) Benn. Var. *microphylla* (Wedd.) W. T. Wang.

LIU Xu-yang¹, XIE Yu-feng², ZHANG Hui¹, LIU Tian-zhu¹, WEN Chang², GUO Li-bing^{1*}

(1. Department of Traditional Chinese Medicine, Guangdong College of Pharmacy, Guangzhou 510006, China;
2. Medicine Academy of Sciences, Guangdong College of Pharmacy, Guangzhou 510006, China)

[收稿日期] 20130523(010)

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(81073045)

[第一作者] 刘旭阳, 硕士, E-mail: lxy5611@126.com

[通讯作者] * 郭丽冰, 本科, 教授, 硕士研究生导师, 从事中药化学成分研究与开发, Tel: 020-39352179, E-mail: guolibing512@126.com

[参考文献]

- [1] 周华, 杨婧. 鹿红方治疗充血性心力衰竭合并心绞痛临床研究[J]. 中西医结合心脑血管病杂志, 2007, 5(4): 286.
- [2] 朱燕辉, 严丰祥. 黄芪甲苷及其生物学活性[J]. 现代生物医学进展, 2008, 8(4): 781.
- [3] 秦华珍, 柳俊辉. 黄芪治疗心血管疾病药理研究进展[J]. 广西中医学院学报, 2008, 11(2): 69.
- [4] 金鸣, 朴永哲, 吴伟, 等. 红花黄色素缓解心肌缺血大鼠心功能下降作用的研究[J]. 北京中医药大学学报, 2005, 28(2): 43.
- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 283.
- [6] 聂颖兰, 范斌, 郭娜, 等. HPLC-ELSD 法测定健脾益肾胶囊中黄芪甲苷的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(17): 130.

- [7] 田景奎, 吴丽敏, 刘建建, 等. HPLC-ELSD 测定芪体颗粒中黄芪甲苷的含量[J]. 中成药, 2004, 26(10): 812.
- [8] 陈祖云, 石凌云, 黄勇, 等. HPLC-ELSD 法测定脑通颗粒中黄芪甲苷和人参皂苷 Rb₁ 的含量及稳定性[J]. 中国药房, 2011, 22(23): 2164.
- [9] 桑育黎, 郝延军. 通窍鼻炎颗粒质量标准研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(17): 83.
- [10] 雷志丹, 雷志钧, 夏新华, 等. HPLC 测定红花中羟基红花黄色素 A 的含量[J]. 药品鉴定, 2011, 18(7): 45.
- [11] 戴闰柱. 2005 年美国慢性收缩性心力衰竭治疗指南浅析[J]. 中华心血管病杂志, 2005, 33(12): 1065.
- [12] 欧阳春华. 黄芪甲苷含量测定几种常用方法的比较[J]. 中国现代药物应用, 2009, 3(15): 139.

[责任编辑 全燕]

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Pouzolzia zeylanica* (L.) Benn. Var. *Microphylla* (Wedd.) W. T. Wang. **Method:** Several chromatographic methods were applied to isolate and purify compounds. Their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectroscopic data. **Result:** Sixteen compounds were isolated and identified as β -sitosterol (**1**), tridecyl docosanoate (**2**), tetratriacontanol (**3**), tetratriacontanoic acid (**4**), octacosanol (**5**), fiedelin (**6**), epifriedelinol (**7**), stigmasterol (**8**), 22, 23-dihydrospinasterol (**9**), daucosterol (**10**), daucosterol palmitate (**11**), Bis (2-ethylhexyl) phthalate (**12**), kaempferol-7-O- α -L-rhamnopyranoside (**13**), quercetin-7-O- α -L-rhamnoside (**14**), quercetin-3, 7-2-O- α -L-rhamnoside (**15**), Vitexin (**16**). **Conclusion:** All the compounds were isolated from *P. zeylanica* (L.) Benn. Var. *microphylla* (Wedd.) W. T. Wang for the first time. Compounds **2-5**, **7-9**, **11-12** were isolated from this genus for the first time.

[Key words] *Pouzolzia zeylanica* (L.) Benn. Var. *microphylla* (Wedd.) W. T. Wang; chemical constituents; triterpenoid; sterol; flavonoid glycoside

多枝雾水葛又名石株、石株仔,主要分布于我国江西、福建、台湾、广东、广西和云南等地,是雾水葛属药用植物在中国分布较广、使用较多的一种。雾水葛主要功效为解毒消肿、接骨,常用于治疗痈肿、梅毒、骨折等^[1]。本课题组前期药理学研究发现,多枝雾水葛提取物具有显著的抗炎镇痛和消肿拔脓作用,有效部位为三氯甲烷和正丁醇部位^[2-3],因此笔者对这两个部位进行化学成分研究,从中分离得到16个化合物,分别为 β -谷甾醇(**1**),二十二酸十三烷酯(**2**),三十四烷醇(**3**),正三十四烷酸(**4**),二十八烷醇(**5**),木栓酮(**6**),表木栓醇(**7**),豆甾醇(**8**),22,23-二氢菠甾醇(**9**),胡萝卜苷(**10**),胡萝卜苷棕榈酸酯(**11**),邻苯二甲酸二辛酯(**12**),山奈酚-7-O- α -L-吡喃鼠李糖苷(**13**),槲皮素-7-O-吡喃鼠李糖苷(**14**),槲皮素-3,7-2-O- α -L-吡喃鼠李糖苷(**15**),牡荆苷(**16**),所有化合物均首次从该植物中分离得到,其中化合物**2~5**,**7~9**,**11~12**为首次从该属植物中分离得到。

1 材料

Bruker AVANCE 500 型超导核磁共振谱仪(德国 Bruker), Waters AQUITYUPLC/Q-TOF micro 型液-质联用质谱仪(美国 Waters)。葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20, 美国 GE 公司),柱色谱硅胶(100~200, 200~300, 300~400 目,青岛海洋化工厂),薄层色谱用硅胶板(GF₂₅₄, 山东烟台江友硅胶开发有限公司), AB-8 型大孔型吸附树脂(南开大学化工厂), ODS(50~70 μ m, 天津键合相色谱有限公司)。除药材提取使用工业乙醇外,其他试剂均为分析纯。

多枝雾水葛药材于2011年7月采于广州,经广东药学院中药标本馆刘基柱副教授鉴定为荨麻科雾

水葛属植物多枝雾水葛 *Pouzolzia zeylanica* (L.) Benn. Var. *microphylla* (Wedd.) W. T. Wang., 阴干备用。

2 提取与分离

取多枝雾水葛全草10 kg,去杂,剪碎,加15倍量的75%乙醇加热回流提取3次,每次2 h,减压回收乙醇,得到粗浸膏2 kg。浸膏加适量水混悬,依次用石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取,减压回收各部位溶剂。取三氯甲烷部位浸膏(100 g),经硅胶柱色谱分离,用三氯甲烷-甲醇梯度洗脱,薄层色谱检识,合并相同组分,得到各组分再反复经 Sephadex LH-20 柱色谱和反相硅胶柱色谱及溶剂重结晶纯化,得到化合物**1**(123 mg),**2**(88 mg),**3**(15 mg),**4**(22 mg),**5**(12 mg),**6**(8 mg),**7**(21 mg),**8**(80 mg),**9**(28 mg),**10**(26 mg),**11**(35 mg)和**12**(28 mg)。取正丁醇部位浸膏(302 g),经过 AB-8 大孔吸附树脂纯化,收集30%乙醇和60%乙醇洗脱部位,再分别经过硅胶柱色谱分离,三氯甲烷-甲醇梯度洗脱,薄层色谱检识,合并相同组分,得到各组分再反复经 Sephadex LH-20 柱色谱和反相硅胶柱色谱及溶剂重结晶纯化,得到化合物**13**(21 mg),**14**(134 mg),**15**(68 mg),**16**(15 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1** 白色针晶(乙酸乙酯),易溶于三氯甲烷。mp 130~132 $^{\circ}$ C, 8%浓硫酸香草醛显紫红色斑点, Libermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阴性,与 β -谷甾醇对照品共薄层, Rf 值一致,且斑点颜色相同,混合熔点不下降,确定化合物为 β -谷甾醇。

化合物**2** 白色脂肪状固体,溶于三氯甲烷,难溶于甲醇。EI-MS(m/z): 522(M^+), 341, 323, 252。¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ : 0.88(6H, t, J = 7 Hz, 2 \times

CH₃), 1.25 [nH, -(CH₂)_n-], 1.58 (2H, t, *J* = 7 Hz, H-3), 1.61 (2H, t, *J* = 7 Hz, H-2'), 2.29 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, CH₂COO), 4.05 (2H, *J* = 7 Hz, COOCH₂), 提示含有脂肪链;¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 174.43 (C=O), 64.41 (COOCH₂), 34.4 (CH₂COO), 31.9 (C-2'), 25.0 (C-3), 29.1 ~ 29.7 (C-4 ~ C-20, C-3' ~ C-11'), 22.7 (C-21, C-12'), 14.1 (C-22, C-13'), 在NMR谱中无支链相连接的氢和碳信号,推测该化合物是直链饱和脂肪酸酯,结合相对分子质量和碎片离子峰,推断化合物为二十二酸十三烷酯。

化合物 3 白色粉末,易溶于三氯甲烷。EI-MS (*m/z*): 476 [M-H₂O]⁺, 448, 420, 125, 111, 97, 85, 71, 57, 呈现长链脂肪醇的裂解特征。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ: 3.90 (2H, brs, -CH₂OH), 1.53 (2H, brs), 1.29 [nH, -(CH₂)_n-], 0.87 (3H, brs, CH₃)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ: 62.5 (-CH₂OH), 34.2 (C-2), 32.5 (C-3), 30.3 (C-4 ~ C-31), 26.9 (C-32), 23.3 (C-33), 14.6 (C-34)。以上数据与文献[4]报道一致,故鉴定该化合物为三十四烷醇。

化合物 4 白色粉末,易溶于三氯甲烷, mp 76 ~ 78 °C。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.88 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.26 [nH, brs, -(CH₂)_n-], 1.63 (2H, m), 2.34 (2H, t, *J* = 7.4 Hz) 提示含有脂肪链;¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 179.5 (C=O), 34.6 (C-2), 33.5 ~ 22.6 (C-3 ~ C-32), 20.7 (C-33), 14.1 (C-34)。EI-MS (*m/z*): 508 [M]⁺, 480 [M-CO]⁺, 452, 424, 353, 241, 185, 129 以及连续失去 *m/z* 14 的碎片离子峰,是长链脂肪一元酸的特征碎片离子,根据分子离子峰,推出该化合物分子式为 C₃₄H₆₈O₂。以上数据与文献[5]报道一致,故鉴定该化合物为正三十四烷酸。

化合物 5 白色粉末,易溶于三氯甲烷。EI-MS (*m/z*): 392 [M-H₂O]⁺, 364, 334, 320, 306。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 3.64 (2H, t, *J* = 6.5 Hz, -CH₂OH), 1.56 (2H, m), 1.25 [nH, -(CH₂)_n-], 0.88 (3H, t, *J* = 7 Hz, CH₃);¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 63.14 (C-1), 32.8 (C-2), 25.7 ~ 31.9 (C-3 ~ C-26), 22.7 (C-27), 14.1 (C-28)。以上数据与文献[6]报道一致,故鉴定该化合物为正二十八烷醇。

化合物 6 白色晶体,易溶于三氯甲烷。mp 231 ~ 233 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性,8% 浓硫酸香草醛加热显红色。EI-MS (*m/z*): 426 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 2.38 (1H, m), 2.25 (1H, q, *J* = 6.4 Hz), 1.95 (1H, m), 1.18 (3H,

s), 1.15 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.00 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.87 (3H, s), 0.73 (H, s), 0.88 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, CH₃);¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 22.2 (C-1), 41.5 (C-2), 213.3 (C-3), 58.2 (C-4), 42.1 (C-5), 41.3 (C-6), 18.2 (C-7), 53.1 (C-8), 37.4 (C-9), 59.5 (C-10), 35.6 (C-11), 31.7 (C-12), 39.7 (C-13), 38.3 (C-14), 32.0 (C-15), 36.0 (C-16), 30.5 (C-17), 42.8 (C-18), 35.0 (C-19), 28.1 (C-20), 32.4 (C-21), 39.2 (C-22), 7.1 (C-23), 14.7 (C-24), 17.9 (C-25), 20.6 (C-26), 18.6 (C-27), 29.9 (C-28), 35.8 (C-29), 32.8 (C-30)。以上数据与文献[7]报道一致,故鉴定该化合物为木栓酮。

化合物 7 白色结晶, Liebermann-Burchard 反应阳性,8% 浓硫酸香草醛显红色。EI-MS (*m/z*): 428 [M]⁺。其碳谱数据与化合物 6 相比较,仅 A 环碳化学位移有变动,羰基信号(δ 213.3)消失,而在 δ 73.0 处出现一连氧碳信号,故推测化合物 7 为木栓酮的还原产物。氢谱 δ 3.74 (1H, d, *J* = 2.5 Hz) 为连氧质子信号,根据相邻质子偶合常数判断 3 位质子位于 e 键,即 3 位羟基位于 a 键,为 β 构型。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 3.74 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-3), 1.17, 1.05, 0.99, 0.96, 0.86 (each 3H, s, 5 × CH₃), 1.00 (6H, s, 2 × CH₃), 0.94 (3H, H-23)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 19.6 (C-1), 35.8 (C-2), 73.0 (C-3), 49.4 (C-4), 38.2 (C-5), 41.5 (C-6), 17.5 (C-7), 53.4 (C-8), 38.1 (C-9), 61.6 (C-10), 35.6 (C-11), 30.9 (C-12), 38.4 (C-13), 39.6 (C-14), 32.4 (C-15), 36.1 (C-16), 30.0 (C-17), 43.0 (C-18), 35.4 (C-19), 28.2 (C-20), 32.7 (C-21), 39.5 (C-22), 10.8 (C-23), 16.6 (C-24), 18.3 (C-5), 18.7 (C-26), 19.9 (C-27), 32.0 (C-28), 35.2 (C-29), 32.3 (C-30)。以上数据与文献[8]报道一致,故鉴定该化合物为表木栓醇。

化合物 8 白色针状结晶(乙酸乙酯), mp 161 ~ 163 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.36 (1H, s, H-6), 5.15 (1H, dd, *J* = 15.2 Hz, 8.8 Hz, H-22), 5.02 (1H, dd, *J* = 15.2 Hz, 8.4 Hz, H-23), 3.53 (1H, m, H-3)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 37.2 (C-1), 31.9 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.7 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.0 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.8 (C-17), 12.0 (C-18), 19.4 (C-19), 40.5 (C-20), 19.0 (C-21),

138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 51.2 (C-24), 23.0 (C-25), 21.1 (C-26), 11.9 (C-27), 26.0 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献[9]报道一致,故鉴定该化合物为豆甾醇。

化合物9 白色粉末,易溶于三氯甲烷,mp 154~156℃,8%硫酸香草醛显蓝色斑点。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.19 (1H, s, OH), 3.64 (1H, m, H-3), 0.74~1.90 (nH, m), 0.53 (3H, s, CH₃)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 37.4 (C-1), 31.0 (C-2), 71.2 (C-3), 34.9 (C-4), 40.3 (C-5), 31.1 (C-6), 117.5 (C-7), 139.1 (C-8), 49.7 (C-9), 34.7 (C-10), 21.9 (C-11), 39.6 (C-12), 43.4 (C-13), 55.0 (C-14), 23.0 (C-15), 28.9 (C-16), 56.0 (C-17), 11.9 (C-18), 14.1 (C-19), 36.2 (C-20), 22.0 (C-21), 33.8 (C-22), 25.8 (C-23), 46.7 (C-24), 29.0 (C-25), 19.8 (C-26), 18.8 (C-27), 25.2 (C-28), 14.1 (C-29)。以上数据与文献[10]报道一致,故鉴定该化合物为22,23-二氢蒎甾醇。

化合物10 白色粉末(甲醇),mp 290~292℃,Liebermann-Burchard反应阳性,Molish反应阳性,示为甾体苷类;与胡萝卜苷对照品共薄层,Rf值相同,混合后熔点不下降,鉴定化合物为胡萝卜苷。

化合物11 白色粉末,易溶于三氯甲烷。ESI-MS(*m/z*): 813 [M - H]⁺, 427, 410, 396, 257, 174。其氢谱、碳谱数据与β-胡萝卜苷相似,多了长链脂肪酸酯的特征信号,葡萄糖的C-6'信号与β-胡萝卜苷C-6'信号相比,向低场移动了δ 1.9,说明脂肪链连接在C-6'位上。结合相对分子质量,推断化合物11为胡萝卜苷棕榈酸酯。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.36 (1H, t, *J* = 7.5 Hz, H-6), 3.54 (1H, m, 3-H), 4.40 (1H, d, *J* = 8.0, glu-H-1'), 1.22~1.30 (brs, n × CH₂), 7个CH₃质子信号在δ 0.67~1.1附近。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 37.3 (C-1), 28.5 (C-2), 78.5 (C-3), 39.1 (C-4), 140.3 (C-5), 122.1 (C-6), 32.2 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 37.0 (C-10), 21.0 (C-11), 40.0 (C-12), 42.3 (C-13), 56.7 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 11.9 (C-18), 19.0 (C-19), 36.1 (C-20), 18.9 (C-21), 34.1 (C-22), 23.5 (C-23), 46.2 (C-24), 29.5 (C-25), 19.7 (C-26), 19.2 (C-27), 29.8 (C-28), 11.9 (C-29), 101.2 (C-1'), 79.7 (C-2'), 76.1 (C-3'), 73.9 (C-4'), 73.3 (C-5'), 63.4 (C-6'), 173.2 (C = O), 34.2 (C-2''), 25.5 (C-3''), 29.2~29.8 (C-4''~13''), 32.0 (C-14''), 22.5 (C-15''), 14.3 (C-16'')。以上数据与文献[11]报道一

致,故鉴定该化合物为胡萝卜苷棕榈酸酯。

化合物12 白色胶状物,该化合物只有12个碳信号,包含一个酯碳(δ 167.0)和3个芳香碳信号(δ 131.7, 131.6, 128.7),对应于氢谱中δ 7.67~7.72的一组对称的多重峰,结合相对分子质量,推断该化合物存在高度对称结构,有邻位二取代苯特征。EI-MS(*m/z*): 390 [M]⁺, 279, 167, 149 (100%), 113, 71, 57。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 0.84~0.89 (12H, q, *J* = 7.5 Hz, H-8, 10, 8', 10'), 1.23~1.38 (16H, m, H-5, 6, 7, 9, 5', 6', 7', 9'), 1.63 (2H, m, H-4, 4'), 4.14 (4H, H-3, 3'), 7.68 (2H, H-13, 13'), 7.72 (2H, m, H-12, 12')。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 167.0 (C = O), 67.4 (C-3, 3'), 38.1 (C-4, 4'), 29.8 (C-5, 5'), 28.4 (C-6, 6'), 22.4 (C-7, 7'), 13.9 (C-8, 8'), 23.2 (C-9, 9'), 10.8 (C-10, 10'), 131.7 (C-11, 11'), 131.6 (C-12, 12'), 128.7 (C-13, 13')。以上数据与文献[12]报道一致,故鉴定该化合物为邻苯二甲酸二辛酯。

化合物13 黄色晶体(甲醇),盐酸-镁粉反应呈阳性,AlCl₃反应显黄色。ESI-MS(*m/z*): 431 [M - H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.09 (2H, d, *J* = 7 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, *J* = 7 Hz, H-3', H-5'), 6.82 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.42 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.54 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-1''), 3.16~5.14 (糖上质子), 1.23 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-6'')。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表1。以上数据与文献[13]报道一致,故鉴定该化合物为山奈酚-7-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖苷。

化合物14 黄色结晶(甲醇),AlCl₃反应显黄色。ESI-MS(*m/z*): 447.1 [M - H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.72 (H, d, *J* = 2 Hz, H-2'), 7.58 (2H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-6'), 6.89 (H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.42 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.54 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-1''), 3.16~5.14 (糖上质子), 1.23 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-6'')。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表1。以上数据与文献[14]报道一致,故鉴定该化合物为槲皮素-7-*O*-吡喃鼠李糖苷。

化合物15 黄色结晶(甲醇),AlCl₃反应显黄色。ESI-MS(*m/z*): 593.1 [M - H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.72 (H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.58 (2H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-6'), 6.89 (H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.42 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.54 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-

1") , 3.16 ~ 5.14 (糖上质子) , 1.23 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-6") ; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) 数据见表1。以上数据与文献[15]报道一致,故鉴定该化合物为槲皮素-3,7-O-2- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 16 黄色粉末,易溶于甲醇,mp 260 ~ 263 $^{\circ}\text{C}$, HCl-Mg 粉反应阳性, $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 271, 333, 初步推断为黄酮类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.18 (1H, s, 5-OH) , 8.02 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', H-6') , 6.88 (2H, d, $J = 9$ Hz, H-3', H-5') , 6.79 (1H, s, H-3) , 6.27 (1H, s, H-6) , 4.67 (1H, d, $J = 10$ Hz, H-1") , 3.83 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-2") , 3.77 ~ 3.25 (H-3", H-4", H-5", H-6") ; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) 数据见表1。以上数据与文献[16]报道一致,故鉴定该化合物为牡荆苷。

表1 化合物 13 ~ 16 的 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) 核磁共振数据

C 原子	化合物			
	13	14	15	16
2	148.4	148.9	156.11	163.9
3	137.5	137.5	134.60	102.4
4	177.4	177.4	178.00	182.1
5	161.7	161.7	160.98	160.4
6	99.8	99.8	101.95	98.1
7	162.8	162.8	161.72	162.6
8	95.7	95.5	94.50	104.6
9	157.1	157.1	157.92	156.0
10	106.1	106.0	105.80	104.0
1'	123.0	123.2	121.30	121.6
2'	131.0	116.6	115.54	129.0
3'	116.8	146.5	145.29	115.8
4'	160.7	149.3	148.67	161.1
5'	116.8	117.0	115.78	115.8
6'	131.0	121.5	120.62	129.0
1"	100.2	100.2	98.46	73.4
2"	71.4	71.6	70.69	70.8
3"	71.6	71.4	70.28	78.6
4"	73.0	73.0	71.65	70.5
5"	71.2	71.2	70.10	81.9
6"	19.3	19.3	17.96	61.3
1"			99.51	
2"			71.23	
3"			70.40	
4"			70.14	
5"			69.86	
6"			17.56	

4 讨论

多枝雾水葛作为雾水葛药用植物来源之一,在南方民间有“拔脓草”之称,尚未见其化学成分研究报道,有很大的研究开发价值。本研究从中分离并鉴定出 16 个化合物,分别属于脂肪族、三萜、甾醇和

黄酮苷类,所有化合物均首次从该种植物中分离得到。所分离三萜化合物木栓酮、表木栓醇和黄酮化合物牡荆苷均有较好抗炎作用^[17-19],但是否为其药效物质,还有待进一步的深入研究。

[参考文献]

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴: 补编第 1 册[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 205.
- [2] 刘旭阳, 杜清涛, 李开莹, 等. 多枝雾水葛不同提取部位的抗炎镇痛作用研究[J]. 现代药物与临床, 2012, 27(4): 356.
- [3] 李开莹, 谢郁峰, 陈艳芬, 等. 多枝雾水葛不同提取物对小鼠皮下脓肿的作用[J]. 广东药学院学报, 2012, 28(5): 540.
- [4] 朱志详, 赵吉华, 陈海生. 药用狗牙花茎叶部分化学成分[J]. 第二军医大学学报, 2011, 32(9): 996.
- [5] 梁侨丽, 闵知大. 咸虾花有效部位的化学成分研究[J]. 南京中医药大学学报, 2008, 24(3): 192.
- [6] 林静, 黄明玉, 张建钢, 等. 红树植物厦门老鼠簕的化学成分研究[J]. 中国海洋药物杂志, 2012, 31(6): 23.
- [7] 崔正华, 刘卫, 张英华, 等. 土庄绣线菊五环三萜类化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(3): 61.
- [8] 袁久志, 孙启时. 麻栎叶的化学成分研究[J]. 沈阳药科大学报, 1999, 16(1): 60.
- [9] 段秀君, 马宏伟. 百合有效部位的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(9): 56.
- [10] 丁立生, 陈耀祖, 吴凤镠. 岩筋菜的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 1991, 16(5): 290.
- [11] 袁涛, 华会明, 裴月湖. 三棱的化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2005, 36(11): 1067.
- [12] GENG Chang-an, LIU Xi-kui. New macocyclic diamide from rauwolfia yunnanensis tsiang[J]. Chem Res Chin Uni, 2008, 24(3): 303.
- [13] 夏新中, 李万江. 细梗胡枝子化学成分的研究 III [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(18): 127.
- [14] 张杨, 赵毅民. 软荚藜的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(9): 679.
- [15] 尚小雅. 红绒毛羊蹄甲、五脉绿绒蒿和药用真菌桑黄化学成分研究[D]. 北京: 中国协和医科大学, 2006.
- [16] 沈杰, 杨峻山, 周思祥. 版纳藤黄果实的化学成分[J]. 中国天然药物, 2006, 4(6): 440.
- [17] 何兰, 岳祥军, 陈耀祖, 等. 木栓酮化学结构修饰及其抗炎活性[J]. 应用化学, 1996, 13(5): 67.
- [18] 孙文基, 绳金房. 天然活性成分简明手册[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1998.
- [19] Bano H, Kumar I, Shamsi M A, et al. Pharmacological investigations on vitexin [J]. Planta Medica, 1981, 43(3): 396.

[责任编辑 邹晓翠]