

壮药三角泡黄酮类化学成分研究

韦建华, 西庆男, 曾艳婷, 李 兵, 李 云, 钱信怡, 卢汝梅*

广西中医药大学药学院, 广西 南宁 530001

摘 要: **目的** 研究壮药三角泡(倒地铃 *Cardiospermum halicacabum* 干燥全草)的化学成分。**方法** 通过硅胶、聚酰胺、凝胶等柱色谱及重结晶方法进行分离和纯化,根据理化性质和波谱数据对化合物结构进行鉴定。**结果** 从三角泡正丁醇部位分离 13 个化合物,分别鉴定为金圣草黄素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷丁酯(1)、金圣草黄素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷乙酯(2)、金圣草黄素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷甲酯(3)、金圣草黄素(4)、芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷丁酯(5)、芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷乙酯(6)、芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷甲酯(7)、芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(8)、芹菜素(9)、木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷甲酯(10)、木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷(11)、木犀草素(12)、槲皮素(13)。**结论** 化合物 1~3 为新的黄酮类化合物,分别命名为倒地铃苷 D、倒地铃苷 B 和倒地铃苷 A;化合物 5~8、10、11 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 三角泡; 黄酮类; 倒地铃苷 D; 倒地铃苷 B; 倒地铃苷 A; 金圣草黄素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)11-2502-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.11.003

Flavonoids of Zhuang medicine *Cardiospermum halicacabum*

WEI Jian-hua, XI Qing-nan, ZENG Yan-ting, LI Bing, LI Yun, QIAN Xin-yi, LU Ru-mei

College of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of Zhuang medicine *Cardiospermum halicacabum*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel, polyamide gel, and Sephadex LH-20 chromatography. The structures of the compounds were identified on the basis of chemical and spectral methods. **Results** Thirteen compounds were isolated from the butanol extracts of *C. halicacabum* and identified as chrysoeriol-7-*O*- β -D-glucuronide butyl ester (1), chrysoeriol-7-*O*- β -D-glucuronide ethyl ester (2), chrysoeriol-7-*O*- β -D-glucuronide methyl ester (3), chrysoeriol (4), apigenin-7-*O*- β -D-glucuronide butyl ester (5), apigenin-7-*O*- β -D-glucuronide ethyl ester (6), apigenin-7-*O*- β -D-glucuronide methyl ester (7), apigenin-7-*O*- β -D-glucuronide (8), apigenin (9), luteolin-7-*O*- β -D-glucuronide methyl ester (10), luteolin-7-*O*- β -D-glucuronide (11), luteolin (12), and quercetin (13). **Conclusion** Compounds 1, 2, and 3 are new flavonoids named as cardiosperoside D, cardiosperoside B, and cardiosperoside A. Compounds 5—8, 10, and 11 are isolated from this genus for the first time.

Key words: *Cardiospermum halicacabum* L.; flavonoids; cardiosperoside D; cardiosperoside B; cardiosperoside A; chrysoeriol

三角泡为无患子科植物倒地铃 *Cardiospermum halicacabum* L. 的干燥全草,又名裸灯笼、假苦瓜、风船舸。其主要分布在我国广东、广西、福建、台湾等地,具有清热、利尿、凉血、祛瘀、解毒等功效,多用于治疗肺炎、黄疸、淋病、疔疮、风湿、跌打损伤、蛇虫咬伤等病症^[1-2]。现代药理研究表明,三角泡具有抗炎、抗氧化、镇痛、解热、抗疟疾、止泻、利尿、抗糖尿病、抗惊厥、抗焦虑等作用^[3-6]。作为广西特色药材,民间常单方用于防治糖尿病^[7]。

但关于三角泡抗糖尿病活性成分研究较少,本课题组在三角泡药理研究的基础上,发现三角泡乙醇总提物能显著降低四氧嘧啶性糖尿病小鼠和肾上腺素糖尿病小鼠的血糖值^[8]。本研究对其抗 2 型糖尿病活性有效部位正丁醇部位进行化学成分研究,从中分离得到 13 个黄酮类化合物,分别鉴定为金圣草黄素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷丁酯(chrysoeriol-7-*O*- β -D-glucuronide butyl ester, 1)、金圣草黄素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷乙酯(chrysoeriol-7-*O*- β -D-glucuronide

收稿日期: 2017-12-15

基金项目: 广西自然科学基金项目(2014GXNSFAA118213); 广西高校科学技术研究项目(ZD2014071); 广西高校中药提取纯化与质量分析重点实验室(桂教科研[2014]6号); 广西中医药大学 2017 年杨世林教授团队人才培养建设项目(YSL17017)

作者简介: 韦建华(1972—), 硕士, 副教授, 从事中药及天然药物化学成分研究。E-mail: 237619535@qq.com

*通信作者 卢汝梅(1969—), 博士, 教授, 从事中药及天然药物化学成分研究。E-mail: lrm1969@163.com

ethyl ester, 2)、金圣草黄素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸苷甲酯(chrysoeriol-7-*O*- β -*D*-glucuronide methyl ester, 3)、金圣草黄素(chrysoeriol, 4)、芹菜素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸苷丁酯(apigenin-7-*O*- β -*D*-glucuronide butyl ester, 5)、芹菜素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸苷乙酯(apigenin-7-*O*- β -*D*-glucuronide ethyl ester, 6)、芹菜素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸苷甲酯(apigenin-7-*O*- β -*D*-glucuronide methyl ester, 7)、芹菜素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(apigenin-7-*O*- β -*D*-glucuronide, 8)、芹菜素(apigenin, 9)、木犀草素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸苷甲酯(luteolin-7-*O*- β -*D*-glucuronide methyl ester, 10)、木犀草素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸苷(luteolin-7-*O*- β -*D*-glucuronide, 11)、木犀草素(luteolin, 12)、槲皮素(quercetin, 13)。其中化合物1~3为新的黄酮类化合物,分别命名为倒地铃苷D、倒地铃苷B和倒地铃苷A;化合物5~8、10、11为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Waters Autospec Premier 776 质谱仪(Waters 公司, 美国); Bruker Drx-800 MHz、Bruker Drx-600 MHz 核磁共振仪(Bruker 公司, 瑞士); TD 电子分析天平(德国赛多利斯公司), XT4-100A 控温型显微熔点测定仪(北京科仪光电仪器厂); Agilent 1100 高效液相色谱仪(安捷伦公司, 美国); Sephadex LH-20 (pharmacia 公司, 美国); MCI (日本三菱化学公司); 聚酰胺(30~60、80~100 目, 国药集团化学试剂有限公司); 柱色谱硅胶(100~200、200~300 目, 青岛海洋化工厂); 所有试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。

三角泡药材于 2015 年 10 月采于南宁市郊区, 经广西中医药大学大学中药鉴定教研室廖月葵高级实验师鉴定为无患子科倒地铃属植物倒地铃 *Cardiospermum halicacabum* L. 的干燥全草。植物标本(SJP201510)保存于广西中医药大学中药化学教研室。

2 提取与分离

三角泡药材粗粉 15.0 kg, 依次用 95%乙醇和 60%乙醇渗漉提取, 收集、合并提取液, 减压回收溶剂至无醇味, 得到乙醇总提取物流浸膏约 2 922 g, 加适量水混悬后依次用石油醚(60~90 °C)、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压回收溶剂, 分别得到石油醚部位 299 g、醋酸乙酯部位 261 g、正丁醇部位 417 g 和水部位 1 892 g。

正丁醇部位 330 g, 经聚酰胺柱色谱分离, 以水-

乙醇(水→30%乙醇→50%乙醇→80%乙醇→95%乙醇)梯度洗脱, 回收溶剂, 得 5 个组分, 分别为 A₁ 组分(76.20 g)、A₂ 组分(29.31 g)、A₃ 组分(18.95 g)、A₄ 组分(17.01 g)、A₅ 组分(3.30 g)。

取 A₃ 组分(18.95 g), 用聚酰胺柱色谱分离, 以水-甲醇(100:0→100:20→100:40→100:60→100:80→0:100)进行梯度洗脱, 回收溶剂, 得到 6 个组分 B₁~B₆。B₄ 组分水-甲醇(100:20→100:40→100:60→甲醇)梯度洗脱, 回收溶剂, 得到 4 个流分 C₁~C₄; 流分 C₂ 经硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱分离得到化合物 1(2 mg)、2(3 mg)和 3(10 mg)。流分 C₃ 经硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱分离得到化合物 5(5 mg)、6(5 mg)和 7(7 mg); 流分 C₁ 经硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱分离得到化合物 8(5 mg)和 9(10 mg); 流分 C₄ 经 MCI 柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱分离得到化合物 11(8 mg)和 12(11 mg)。

A₄ 组分(17.01 g)经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇(30:1→20:1→15:1→10:1→5:1→3:1→1:1→甲醇)梯度洗脱。氯仿-甲醇(15:1)洗脱部分经聚酰胺柱色谱和葡聚糖凝胶色谱分离得到化合物 4(29 mg)和 9(11 mg); 合并氯仿-甲醇(3:1)和氯仿-甲醇(1:1)2 部分, 经聚酰胺柱色谱、葡聚糖凝胶色谱分离得到化合物 10(3 mg)和 13(5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色粉末(甲醇), HR-ESI-MS m/z : 555.156 7 $[M+Na]^+$ (计算值为 555.147 9), 给出分子式为 C₂₆H₂₈O₁₂。¹H-NMR (800 MHz, CD₃OD) δ : 7.55 (1H, brd, J = 8.3 Hz), 7.51 (1H, d, J = 1.4 Hz), 6.94 (1H, d, J = 8.3 Hz) 提示应为 B 环 3',4'含氧二取代的黄酮类化合物。 δ 6.81 (1H, brs) 和 6.48 (1H, d, J = 1.8 Hz) 为 H-8、H-6 信号, 提示 A 环为 5,7-二取代; 6.71 (1H, s) 为 H-3 信号; δ 3.96 (3H, s) 为 -OCH₃ 信号。¹³C-NMR (200 MHz, CD₃OD) δ : 56.2 (-OCH₃), 166.7 (C-2), 104.6 (C-3), 184.1 (C-4), 163.0 (C-5), 101.1 (C-6), 164.4 (C-7), 96.0 (C-8), 159.0 (C-9), 107.3 (C-10), 123.5 (C-1'), 110.8 (C-2'), 149.6 (C-3'), 152.4 (C-4'), 116.8 (C-5'), 122.0 (C-6') 为黄酮母核的碳信号。以上数据与文献报道^[9]对比可知, 化合物苷元部分结构应为金圣草黄素。碳谱中 δ_c 101.4, 74.4, 77.1, 72.7, 76.8, 170.3 为 1 组葡萄糖醛酸信号; 氢谱中 δ_H 5.20 (1H, d, J = 6.9 Hz) 为葡萄糖醛酸端基氢的信号, 从其偶合常数可知, 苷键

为 β 构型, δ_{H} 3.40~4.20 处为糖基上其他 4 个质子信号; 碳谱中 δ 66.4 (t), 31.7 (t), 20.1 (t), 14.0 (q) 和氢谱中 δ 4.16~4.23 (2H, m), 1.64 (2H, m), 1.39 (2H, m), 0.87 (3H, t, $J = 7.4$ Hz) 都表明分子中存在与氧相连的正丁基。

HMBC (图 1) 和 HSQC 谱显示, H-2'/C-2, 4', 6' 相关, H-5'/C-1', 3' 相关, H-6'/C-2, 4' 相关, 以及 H-3/C-1' 的相关证实该化合物为黄酮类; 由甲氧基氢 δ_{H} 3.97 与 C-3' 相关, 证实 C-4' 存在酚羟基取代; 由 H-1''/C-7 相关, 证实苷元 7 位上连有葡萄糖醛酸基; H-1'''/C-6'' 相关, 证实 C-6'' 上有酯基。综上所述, 确定了化合物 1 的结构为金圣草黄素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷丁酯, 经 Scifinder 检索, 确定为新化合物, 命名为倒地铃苷 D, 结构见图 2, 其 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱数据归属见表 1。

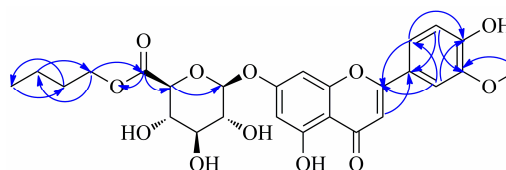


图 1 化合物 1 的重要 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlations of compound 1

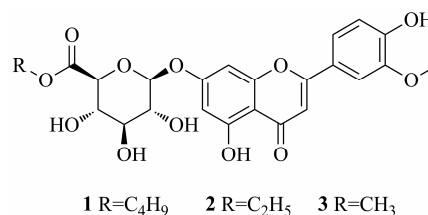


图 2 化合物 1~3 的结构

Fig. 2 Structure of compounds 1—3

表 1 化合物 1~3 的 ^1H NMR (800 MHz) 和 ^{13}C NMR (200 MHz) 数据

Table 1 ^1H -NMR (800 MHz) and ^{13}C -NMR (200 MHz) spectroscopic data for compounds 1—3

碳位	1		2		3	
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}
2	166.7 (s)	—	165.5 (s)	—	166.8 (s)	—
3	104.6 (d)	6.71 (1H, s)	104.6 (d)	6.71 (1H, s)	104.6 (d)	6.71 (1H, s)
4	184.1 (s)	—	183.3 (s)	—	184.1 (s)	—
5	163.0 (s)	—	163.0 (s)	—	163.0 (s)	—
6	101.1 (d)	6.48 (1H, d, $J = 1.8$ Hz)	101.1 (d)	6.48 (1H, d, $J = 1.8$ Hz)	101.0 (d)	6.48 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)
7	164.4 (s)	—	163.9 (s)	—	164.4 (s)	—
8	96.0 (d)	6.81 (1H, brs)	95.8 (d)	6.81 (1H, brs)	96.0 (d)	6.82 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)
9	159.0 (s)	—	158.6 (s)	—	159.0 (s)	—
10	107.3 (s)	—	106.9 (s)	—	107.3 (s)	—
1'	123.5 (s)	—	123.4 (s)	—	123.5 (s)	—
2'	110.8 (d)	7.51 (1H, d, $J = 1.4$ Hz)	110.6 (d)	7.51 (1H, d, $J = 1.4$ Hz)	110.7 (d)	7.52 (1H, d, $J = 1.9$ Hz)
3'	149.6 (s)	—	148.9 (s)	—	149.5 (s)	—
4'	152.4 (s)	—	151.6 (s)	—	152.3 (s)	—
5'	116.8 (d)	6.94 (1H, d, $J = 8.3$ Hz)	116.9 (d)	6.94 (1H, d, $J = 8.3$ Hz)	116.8 (d)	6.94 (1H, d, $J = 8.3$ Hz)
6'	122.0 (d)	7.55 (1H, brd, $J = 8.3$ Hz)	121.4 (d)	7.55 (1H, brd, $J = 8.3$ Hz)	122.0 (d)	7.56 (1H, dd, $J = 8.3, 1.9$ Hz)
1''	101.4 (d)	5.19 (1H, d, $J = 7.0$ Hz)	101.2 (d)	5.19 (1H, d, $J = 7.0$ Hz)	101.3 (d)	5.20 (1H, d, $J = 7.0$ Hz)
2''	74.4 (d)	3.52 (overlapped)	74.2 (d)	3.52 (overlapped)	74.4 (d)	3.52 (overlapped)
3''	77.1 (d)	3.53 (overlapped)	76.9 (d)	3.53 (overlapped)	77.0 (d)	3.52 (overlapped)
4''	72.7 (d)	3.65 (1H, dd, $J = 9.6, 9.0$ Hz)	72.5 (d)	3.65 (1H, dd, $J = 9.6, 9.0$ Hz)	72.8 (d)	3.63 (1H, dd, $J = 9.6, 9.0$ Hz)
5''	76.8 (d)	4.14 (1H, d, $J = 9.6$ Hz)	76.5 (d)	4.14 (1H, d, $J = 9.6$ Hz)	76.7 (d)	4.17 (1H, d, $J = 9.6$ Hz)
6''	170.3 (s)	—	169.1 (s)	—	170.8 (s)	—
1'''	66.4 (t)	4.16~4.23 (2H, m)	61.7 (t)	4.16~4.23 (2H, m)	53.1 (q)	3.78 (3H, s)
2'''	31.7 (t)	1.64 (2H, m)	14.3 (q)	0.87 (3H, t, $J = 7.4$ Hz)		
3'''	20.1 (t)	1.39 (2H, m)				
4'''	14.0 (q)	0.87 (3H, t, $J = 7.4$ Hz)				
OCH ₃	56.7 (q)	3.96 (3H, s)	56.5 (q)	4.00 (3H, s)	56.8 (q)	3.98 (3H, s)

化合物 **2**: 淡黄色粉末 (甲醇), HR-EI-MS m/z : 504.126 1 $[M]^+$ (计算值为 504.439 2), 给出分子式为 $C_{24}H_{24}O_{12}$ 。 1H -NMR (800 MHz, CD_3OD) δ : 7.55 (1H, dd, $J = 8.3, 1.4$ Hz), 7.51 (1H, d, $J = 1.4$ Hz), 6.94 (1H, d, $J = 8.3$ Hz) 提示应为 B 环 3',4' 含氧二取代的黄酮类化合物。 δ 6.81 (1H, brs) 和 6.48 (1H, d, $J = 1.8$ Hz) 为 H-8、6 信号, 提示 A 环为 5,7-二取代; δ 6.71 (1H, s) 为 H-3 信号; δ 3.96 (3H, s) 为 $-OCH_3$ 信号。 ^{13}C -NMR (200 MHz, CD_3OD) δ : 56.5 ($-OCH_3$); 165.5 (C-2), 104.6 (C-3), 183.3 (C-4), 163.0 (C-5), 101.1 (C-6), 163.9 (C-7), 95.8 (C-8), 158.6 (C-9), 106.9 (C-10), 123.4 (C-1'), 110.6 (C-2'), 148.9 (C-3'), 151.6 (C-4'), 116.9 (C-5'), 121.4 (C-6') 为黄酮母核的碳信号。以上数据与文献报道^[9]对比可知, 化合物苷元部分结构应为金圣草黄素。碳谱中 δ_C 101.2, 74.2, 76.9, 72.5, 76.5, 169.1 为 1 组葡萄糖醛酸信号; 氢谱中 δ_H 5.19 (1H, d, $J = 6.9$ Hz) 为葡萄糖醛酸端基氢的信号, 从其偶合常数可知, 苷键为 β 构型, δ_H 3.52~4.14 处为糖基上其他 4 个质子信号; 碳谱中 δ 61.7 (t), 14.3 (q) 和氢谱中 δ 4.16~4.23 (2H, m), 0.87 (3H, t, $J = 7.4$ Hz) 都表明分子中存在与氧相连的乙基。

HMBC (图 3) 和 HSQC 显示: H-2'/C-2, 4', 6' 相关, H-5'/C-1', 3' 相关, H-6'/C-2, 4' 相关, 以及 H-3 和 C-1' 的相关证实该化合物为黄酮类; 由甲氧基氢 δ_H 3.97 与 C-3' 相关, 可证实 C-4' 存在酚羟基取代; 由 H-1''/C-7 相关, 可证实苷元 7 位上连有葡萄糖醛酸基; H-1'''/C-6'' 相关, 可证实 C-6'' 上有酯基。综上所述, 确定了化合物 **2** 的结构为金圣草黄素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷乙酯, 经 Scifinder 文献检索, 确定为新化合物, 命名为倒地铃苷 B, 结构见图 2, 其 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱数据归属见表 1。

化合物 **3**: 淡黄色粉末 (甲醇), HR-EI-MS m/z : 490.111 6 $[M]^+$ (计算值为 490.412 7), 给出分子式为 $C_{23}H_{22}O_{12}$ 。 1H -NMR (800 MHz, CD_3OD) δ : 7.56

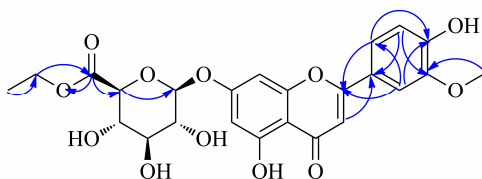


图 3 化合物 2 的重要 HMBC 相关

Fig. 3 Key HMBC correlations of compound 2

(1H, dd, $J = 8.3, 1.9$ Hz), 7.52 (1H, d, $J = 1.9$ Hz), 6.94 (1H, d, $J = 8.3$ Hz) 提示应为 B 环 3',4' 含氧二取代的黄酮类化合物。 δ 6.82 (1H, d, $J = 2.0$ Hz) 和 6.48 (1H, d, $J = 2.0$ Hz) 为 H-8、6 信号, 提示 A 环为 5,7-二取代; δ 6.71 (1H, s) 为 H-3 信号; δ 3.98 (3H, s) 为 $-OCH_3$ 信号。 ^{13}C -NMR (200 MHz, CD_3OD) δ : 56.8 ($-OCH_3$); 166.8 (C-2), 104.6 (C-3), 184.1 (C-4), 163.0 (C-5), 101.1 (C-6), 164.4 (C-7), 96.0 (C-8), 159.0 (C-9), 107.3 (C-10), 123.5 (C-1'), 110.8 (C-2'), 149.6 (C-3'), 152.4 (C-4'), 116.8 (C-5'), 122.0 (C-6') 为黄酮母核的碳信号。以上数据与文献报道^[9]对比可知, 化合物苷元部分结构应为金圣草黄素。碳谱中 δ_C 101.3, 74.4, 76.7, 72.5, 77.0, 170.8 为一组葡萄糖醛酸信号; 氢谱中 δ 5.2.0 (1H, d, $J = 7.0$ Hz) 为葡萄糖醛酸端基氢的信号, 从其偶合常数可知, 苷键为 β 构型, δ 3.52~4.17 处为糖基上其他 4 个质子信号; 碳谱中 δ 53.1 (q) 和氢谱中 δ 3.78 (3H, s) 表明分子中存在与氧相连的甲基。

HMBC (图 4) 和 HSQC 显示: H-2'/C-2, 4', 6' 相关, H-5'/C-1', 3' 相关, H-6'/C-2, 4' 相关, 以及 H-3 和 C-1' 的相关证实该化合物为黄酮类; 由甲氧基氢 δ_H 3.97 与 C-3' 相关, 可证实 C-4' 存在酚羟基取代; 由 H-1''/C-7 相关, 可证实苷元 7 位上连有葡萄糖醛酸基; H-1'''/C-6'' 相关, 可证实 C-6'' 上连有酯基。综上所述, 确定了化合物 **3** 的结构为金圣草黄素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷甲酯, 经 Scifinder 文献检索为新化合物, 命名为倒地铃苷 A, 结构见图 2, 其 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱数据归属见表 1。

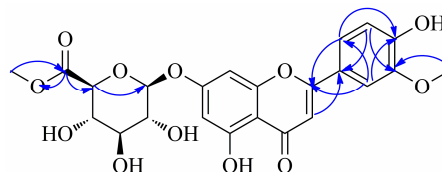


图 4 化合物 4 的重要 HMBC 相关

Fig. 4 Key HMBC correlations of compound 3

化合物 **4**: 黄色粉末 (氯仿+甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。EI-MS m/z : 300 $[M]^+$, 285 $[M-CH_3]^+$, 272 $[M-CO]^+$, 257, 229, 相对分子质量为 300, 分子式为 $C_{16}H_{12}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.48 (1H, dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, H-6'), 7.41 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.95 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.56 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8),

6.23 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 3.96 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 165.5 (C-2), 104.1 (C-3), 183.3 (C-4), 162.7 (C-5), 100.1 (C-6), 165.8 (C-7), 95.1 (C-8), 159.2 (C-9), 105.2 (C-10), 123.4 (C-1'), 110.2 (C-2'), 149.1 (C-3'), 149.6 (C-4'), 116.5 (C-5'), 121.5 (C-6'), 56.6 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为金圣草黄素。

化合物 **5**: 浅黄色片状结晶 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应阳性。EI-MS m/z : 502 [M]⁺, 270, 相对分子质量为 502, 分子式 C₂₅H₂₆O₁₁。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.78 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.84 (1H, s, H-3), 6.65 (1H, s, H-8), 6.45 (1H, s, H-6), 5.06 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 4.17~4.22 (4H, m, sugar-H), 3.04 (2H, m, H-1'''), 1.64 (2H, m, H-2'''), 1.38 (2H, m, H-3'''), 0.87 (3H, t, $J = 7.3$ Hz, -CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 163.6 (C-2), 104.1 (C-3), 183.1 (C-4), 162.2 (C-5), 100.1 (C-6), 163.2 (C-7), 95.9 (C-8), 158.3 (C-9), 107.1 (C-10), 120.9 (C-1'), 129.2 (C-2', 6'), 116.8 (C-3', 5'), 162.3 (C-4'), 101.1 (C-1''), 73.6 (C-2''), 76.2 (C-3''), 72.0 (C-4''), 76.5 (C-5''), 169.8 (C-6''), 66.4 (C-1'''), 31.1 (C-2'''), 19.7 (C-3'''), 13.9 (C-4''')。以上光谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷丁酯。

化合物 **6**: 微黄色絮状结晶 (丙酮), 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应阳性。EI-MS m/z : 474 [M]⁺, 相对分子质量为 474, 分子式为 C₂₃H₂₂O₁₁, ¹H-NMR (800 MHz, acetone-*d*₆) δ : 7.97 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.05 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, s, H-8), 6.71 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, s, H-6), 5.35 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1''); ¹³C-NMR (200 MHz, acetone-*d*₆) δ : 165.6 (C-2), 104.3 (C-3), 183.3 (C-4), 158.3 (C-5), 101.1 (C-6), 163.8 (C-7), 95.6 (C-8), 162.1 (C-9), 106.9 (C-10), 123.1 (C-1'), 129.3 (C-2', 6'), 116.8 (C-3', 5'), 162.9 (C-4'), 100.3 (C-1''), 74.2 (H-2''), 76.9 (H-3''), 72.5 (C-4''), 76.5 (C-5''), 169.6 (C-6''), 61.7 (C-1'''), 14.3 (C-2''')。以上光谱数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷乙酯。

化合物 **7**: 淡黄色絮状结晶 (丙酮), 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应阳性。EI-MS m/z : 460 [M]⁺, 相对分子质量为 460, 分子式为 C₂₂H₂₀O₁₁。

¹H-NMR (800 MHz, CD₃OD) δ : 7.79 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.66 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8), 6.56 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6), 5.06 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.78 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (200 MHz, CD₃OD) δ : 164.5 (C-2), 102.3 (C-3), 181.8 (C-4), 160.5 (C-5), 99.3 (C-6), 161.8 (C-7), 94.1 (C-8), 156.5 (C-9), 105.4 (C-10), 120.8 (C-1'), 127.4 (C-2', 6'), 115.0 (C-3', 5'), 161.8 (C-4'), 99.1 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.4 (C-3''), 71.8 (C-4''), 75.5 (C-5''), 168.3 (C-6''), 51.5 (-OCH₃)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷甲酯。

化合物 **8**: 淡黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应阳性。EI-MS m/z : 432 [M]⁺, 相对分子质量为 432, 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₀。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.81 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.87 (1H, s, H-3), 6.66 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.46 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.08 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.36~4.21 (4H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 162.8 (C-2), 102.3 (C-3), 181.8 (C-4), 160.5 (C-5), 102.1 (C-6), 161.9 (C-7), 94.1 (C-8), 156.5 (C-9), 108.4 (C-10), 120.8 (C-1'), 127.4 (C-2', 6'), 115.0 (C-3', 5'), 161.8 (C-4'), 99.1 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.7 (C-3''), 69.8 (C-4''), 77.6 (C-5''), 60.7 (C-6'')。以上光谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色粉末 (丙酮)。盐酸-镁粉反应呈阳性。EI-MS m/z : 270 [M]⁺, 相对分子质量 270, 分子式为 C₁₅H₁₀O₅。 ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃ + CD₃OD) δ : 7.78 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.51 (1H, s, H-3), 6.42 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.23 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃ + CD₃OD) δ : 165.0 (C-2), 103.6 (C-3), 183.3 (C-4), 161.7 (C-5), 99.9 (C-6), 165.6 (C-7), 94.9 (C-8), 158.7 (C-9), 105.1 (C-10), 122.8 (C-1'), 128.9 (C-2', 6'), 116.6 (C-3', 5'), 162.3 (C-4')。以上光谱数据与文献报道基本一致^[14], 鉴定化合物 **9** 为芹菜素。

化合物 **10**: 淡黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应阳性。EI-MS m/z : 476 [M]⁺, 445 [M - OCH₃]⁺。相对分子质量为 476, 分子式为 C₂₂H₂₀O₁₂。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.45 (1H,

dd, $J = 8.6, 2.0$ Hz, H-6'), 7.40 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.92 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 6.76 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.65 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.30 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''), 3.78 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 164.5 (C-2), 102.9 (C-3), 181.8 (C-4), 157.5 (C-5), 99.5 (C-6), 161.8 (C-7), 94.1 (C-8), 161.2 (C-9), 105.4 (C-10), 120.1 (C-1'), 113.7 (C-2'), 145.0 (C-3'), 149.6 (C-4'), 115.9 (C-5'), 121.6 (C-6'), 98.6 (C-1''), 72.8 (C-2''), 74.7 (C-3''), 71.8 (C-4''), 75.2 (C-5''), 168.3 (C-6''), 51.5 (-OCH₃)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为木犀草素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷甲酯。

化合物 **11**: 淡黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 463 [M + H]⁺, 相对分子质量为 462, 分子式为 C₂₁H₁₈O₁₂。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.48 (1H, dd, $J = 2.3, 8.3$ Hz, H-6'), 7.43 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2'), 6.92 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.90 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.81 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.31 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 4.18~3.42 (4H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.5 (C-2), 103.1 (C-3), 181.7 (C-4), 160.8 (C-5), 99.8 (C-6), 161.8 (C-7), 94.6 (C-8), 158.0 (C-9), 105.5 (C-10), 119.3 (C-1'), 113.6 (C-2'), 145.9 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.2 (C-6'), 99.5 (C-1''), 72.8 (C-2''), 75.6 (C-3''), 71.4 (C-4''), 75.6 (C-5''), 169.3 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为木犀草素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷。

化合物 **12**: 黄色粉末 (丙酮), 盐酸-镁粉反应呈阳性。EI-MS m/z : 285 [M - H]⁺, 相对分子质量为 286, 分子式为 C₁₅H₁₀O₆。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.48 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 7.42 (1H, s, H-2'), 6.92 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.73 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.2 (C-2), 103.3 (C-3), 181.8 (C-4), 160.9 (C-5), 99.3 (C-6), 161.8 (C-7), 94.1 (C-8), 156.5 (C-9), 105.1 (C-10), 120.8 (C-1'), 113.6 (C-2'), 145.8 (C-3'), 148.0 (C-4'), 116.2 (C-5'), 120.3 (C-6')。以上光谱数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为木犀草素。

化合物 **13**: 黄色粉末, mp 310~313 °C, 盐酸-

镁粉反应呈阳性。与槲皮素对照品共薄层, 以 3 种系统进行检视, UV 下观察均为黄色单斑: 氯仿-甲醇-甲酸 (7:1:0.1), R_f=0.47; 氯仿-丙酮-甲酸 (3:1:0.1), R_f=0.21; 石油醚-丙酮-甲酸 (1:1:0.1), R_f=0.34。二者 R_f 值相同, 鉴定化合物 **13** 为槲皮素。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [2] 中华本草编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [3] Govindarajan M, Sivakumar R. Adulticidal properties of *Cardiospermum halicacabum* plant extracts against three important vector mosquitoes [J]. *Eur Rev Med Pharmacol*, 2012, 16(3): 95-104.
- [4] Parameshappa B, Basha M S A, Sen S, et al. Acetaminophen-induced nephrotoxicity in rats: Protective role of *Cardiospermum halicacabum* [J]. *Pharmaceutical Biology*, 2012, 50(2): 247-253.
- [5] Sadique J, Chandra T, Thenmozhi V, et al. Biochemical modes of action of *Cassia occidentalis* and *Cardiospermum halicacabum* in inflammation [J]. *J Ethnopharmacol*, 1987, 19(2): 201-212.
- [6] Kasi M, Venkatesh P R, Shanmugasamy S, et al. Antiviral activity of *Cardiospermum halicacabum* L. extract against coinfecting agents HIV and HBV [J]. *J Herbs*, 2011, 17(4): 403-418.
- [7] 广西植物研究所. 广西植物志 [M]. 南宁: 广西科学技术出版社, 1991.
- [8] 陈 君, 韦建华, 苗伟生, 等. 倒地铃急性毒性及降血糖作用的初步研究 [J]. *时珍国医国药*, 2012, 23(5): 1083-1085.
- [9] 韦建华, 陈 君, 蔡少芳, 等. 倒地铃化学成分研究 (I) [J]. *中草药*, 2011, 40(8): 1509-1511.
- [10] 靳 鑫, 时圣明, 张东方, 等. 穿心莲化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(1): 47-50.
- [11] 徐 燕, 梁敬钰. 苦苣菜的化学成分 [J]. *中国药科大学学报*, 2005, 36(5): 411-413.
- [12] 吴 娟, 周先礼, 周小丽, 等. 藏角蒿花的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(1): 55-59.
- [13] 黄 婕, 王国才, 李 桃, 等. 黄荆的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2013, 44(10): 1237-1240.
- [14] 冯卫生, 陈文静, 郑晓珂, 等. 怀菊花中黄酮类化学成分研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2017, 52(17): 1497-1502.
- [15] Feng X Z, Xu S X, Dong M. Two novel flavonoids from *Ixeris sonchifolia* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2000, 9(3): 134-136.
- [16] 石萍萍, 李晓霞, 韩丽雯, 等. 北葶苈子中黄酮苷类成分的分离与鉴定 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2015, 32(10): 767-771.
- [17] 舒任庚, 蔡 慧, 王晓敏, 等. 连钱草化学成分研究 [J]. *中草药*, 2017, 48(20): 4215-4218.