

金鸡脚化学成分研究

杨 宝, 范 真, 朱锦萍, 杨 滔, 彭光天, 谭庆龙, 赵钟祥*

广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006

摘 要: 目的 研究金鸡脚 *Phymatopteris hastate* 全草的化学成分。方法 应用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等方法分离纯化, 并根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从金鸡脚全草的甲醇提取物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为山柰酚-3-*O*- α -L-呋喃阿拉伯糖-7-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (1)、咖啡酸-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、山柰酚-7-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (3)、山柰酚-3, 7-二-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (4)、(-)-表阿夫儿茶精 (5)、山柰酚 (6)、槲皮素 (7)、(24*R*)-24-(2-hydroxyethyl)-20-hydroxyecdysone (8)、何帕-22(29)-烯 (9)、29-何帕烷醇乙酸酯 (10)、22-羟基何帕烷 (11)、东北贯众醇 (12)、 β -谷甾醇 (13)、富马酸 (14)、 β -胡萝卜苷 (15)。结论 化合物 5~15 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 金鸡脚; (-)-表阿夫儿茶精; 槲皮素; 22-羟基何帕烷; 东北贯众醇

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2014)21-3053-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.21.003

Chemical constituents from *Phymatopteris hastate*

YANG Bao, FAN Zhen, ZHU Jin-ping, YANG Tao, PENG Guang-tian, TAN Qing-long, ZHAO Zhong-xiang

School of Chinese Materia Medica, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the whole plants of *Phymatopteris hastate*. **Methods** The chemical constituents were isolated by repeated chromatography on silica gel column, ODS column, and Sephadex LH-20. Their structures were elucidated by physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Fifteen compounds were isolated from methanolic extract of *P. hastate* and identified as kaempferol-3-*O*- α -L-arabinofuranosyl-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (1), caffeic acid-4-*O*- β -D-glucopyranoside (2), kaempferol-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (3), kaempferol-3, 7-di-*O*- α -L-rhamnopyranoside (4), (-)-epiafzelechin (5), kaempferol (6), quercetin (7), (24*R*)-24-(2-hydroxyethyl)-20-hydroxyecdysone (8), hop-22 (29)-ene (9), hapan-29-ol acetate (10), 22-hydroxyhopane (11), dryocrassol (12), β -sitosterol (13), fumaric acid (14), and β -daucosterol (15). **Conclusion** Compounds 5—15 are isolated from the plants of *Phymatopteris* Pic. Serm. for the first time.

Key words: *Phymatopteris hastate* (Thunb.) Kitag.; (-)-epiafzelechin; quercetin; 22-hydroxyhopane; dryocrassol

金鸡脚 *Phymatopteris hastate* (Thunb.) Kitag. 来源于水龙骨科假瘤蕨属, 又名独脚鸡、鸭脚草、三角风、鸡脚叉, 以全草入药。其主要分布于长江流域以南及陕西、甘肃、河南等地; 味甘、微苦、微辛, 性凉。具有清热解毒、祛风镇惊、利水通淋的功效, 主治外感热病、肺热咳嗽等^[1]。为了探究金鸡脚发挥治疗作用的物质基础, 本课题组对金鸡脚全草的化学成分进行了系统的研究, 分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为山柰酚-3-*O*- α -L-呋喃阿拉伯糖-7-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (kaempferol-3-*O*- α -L-arabinofuranosyl-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside, 1)、咖

啡酸-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (caffeic acid-4-*O*- β -D-glucopyranoside, 2)、山柰酚-7-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (kaempferol-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside, 3)、山柰酚-3, 7-二-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (kaempferol-3, 7-di-*O*- α -L-rhamnopyranoside, 4)、(-)-表阿夫儿茶精 [(-)-epiafzelechin, 5]、山柰酚 (kaempferol, 6)、槲皮素 (quercetin, 7)、(24*R*)-24-(2-hydroxyethyl)-20-hydroxyecdysone (8)、何帕-22(29)-烯 [hop-22(29)-ene, 9]、29-何帕烷醇乙酸酯 (hapan-29-ol acetate, 10)、22-羟基何帕烷 (22-hydroxyhopane, 11)、东北贯众醇 (dryocrassol, 12)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol,

收稿日期: 2014-08-04

基金项目: 广东省高等学校优秀青年教师培养计划 (Yq2013045)

作者简介: 杨 宝 (1991—), 男, 湖北宜昌人, 硕士研究生在读, 从事中药活性成分及其代谢转化的研究。E-mail: yb58@live.com

*通信作者 赵钟祥 (1979—), 男, 教授。Tel: (020)39358072 E-mail: zzx37@163.com

13)、富马酸(fumaric acid, 14)、 β -胡萝卜素(β -daucosterol, 15)。化合物5~15为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV400、Bruker AVANCE III 500 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司); LC-20A 液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司); 分析色谱柱: Kromasil 100-5 C₁₈ 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μ m); LCQ FleetTM 离子阱质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); 薄层色谱和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂); CHP20 型大孔树脂(三菱化工); 反相硅胶和 Sephadex LH-20 (Fluka BioChemika 公司); 其他试剂均为分析纯。

金鸡脚药材购自亳州市华申药业有限公司, 经广州中医药大学中药学院彭光天博士鉴定为水龙骨科假瘤蕨属植物金鸡脚 *Phymatopteris hastate* (Thunb.) Kitag. 的全草, 标本(ZYXY-PH-2010-001)存放于广州中医药大学中药化学实验室。

2 提取与分离

金鸡脚干燥药材 5 kg, 粉碎, 用甲醇(60 L)进行渗漉提取, 将渗漉提取液进行减压浓缩得到浓缩液。然后将浓缩液混悬于 3.0 L 蒸馏水中, 依次用石油醚(3×3 L)、醋酸乙酯(3×3 L)、正丁醇(3×3 L)进行萃取, 减压回收得到萃取物。取正丁醇部分萃取物(102 g)经大孔树脂, 依次用水及 10%、30%、60%、90% 甲醇梯度洗脱, 60% 和 90% 甲醇洗脱部分分别经反复硅胶柱色谱及重结晶得到化合物 1(54 mg)、2(65 mg)、3(48 mg)、4(36 mg)、5(27 mg)、6(42 mg)。将所得醋酸乙酯部分萃取物(90 g)用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱等分离方法进行分离纯化, 得到化合物 7(53 mg)、8(21 mg)、14(51 mg)、15(82 mg)。石油醚部分萃取物(48 g)经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 薄层分析合并得到 7 个组分(Fr. 1~7), 再经反复纯化及重结晶得到化合物 9(71 mg)、10(45 mg)、11(153 mg)、12(25 mg)、13(60 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色针状结晶(甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 563 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 8.09 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.46 (1H, d, J = 1.0 Hz, H-6), 5.66 (1H, brs, H-1''), 5.57 (1H, brs, H-1'''), 1.14 (3H, J = 6.1 Hz,

H-6'''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.9 (C-4), 161.7 (C-7), 160.8 (C-5), 160.1 (C-4'), 157.3 (C-9), 155.9 (C-2), 133.7 (C-3), 130.9 (C-2', 6'), 120.6 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 108.2 (C-1''), 105.6 (C-10), 99.4 (C-1'''), 98.4 (C-6), 94.6 (C-8), 86.4 (C-4''), 82.1 (C-2''), 77.1 (C-3''), 71.6 (C-4'''), 70.3 (C-3'''), 70.1 (C-2'''), 69.8 (C-5'''), 60.9 (C-5''), 17.9 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[2], 故鉴定化合物 1 为山柰酚-3-*O*- α -L-呋喃阿拉伯糖-7-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 2: 白色针状结晶(甲醇)。ESI-MS m/z : 341 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.46 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 7.12 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-5), 6.31 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 4.77 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.7 (C-9), 147.2 (C-4), 146.8 (C-3), 143.9 (C-7), 128.9 (C-1), 120.6 (C-6), 117.2 (C-8), 116.2 (C-5), 114.8 (C-2), 101.6 (C-1'), 77.2 (C-3'), 75.8 (C-5'), 73.3 (C-2'), 69.8 (C-4'), 60.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 2 为咖啡酸-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 3: 黄色针状结晶(甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 431 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.47 (1H, s, 5-OH), 10.14 (1H, s, 4'-OH), 9.53 (1H, s, 3-OH), 8.08 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.43 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.55 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-1''), 1.13 (3H, d, J = 6.2 Hz, 6''-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 176.1 (C-4), 161.4 (C-7), 160.4 (C-5), 159.4 (C-4'), 155.7 (C-9), 147.5 (C-2), 136.0 (C-3), 129.7 (C-2', 6'), 121.5 (C-1'), 115.5 (C-3', 5'), 104.7 (C-10), 98.8 (C-6), 98.4 (C-1''), 94.4 (C-8), 71.6 (C-4''), 70.3 (C-3''), 70.1 (C-2''), 69.9 (C-5''), 18.0 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 3 为山柰酚-7-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 4: 淡黄色针状结晶(甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.79 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.46 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.50 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-1''), 5.30 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-1'''), 1.13 (3H, d, J = 6.1 Hz, 6'''-CH₃), 0.81 (3H, d, J = 5.6 Hz, 6''-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.9 (C-4), 161.7 (C-7), 160.9 (C-5), 160.1 (C-4'),

157.8 (C-2), 156.1 (C-9), 134.5 (C-3), 130.7 (C-2', 6'), 120.3 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 105.8 (C-10), 101.9 (C-1''), 99.4 (C-6), 98.4 (C-1'''), 94.6 (C-8), 71.6 (C-4''), 71.1 (C-5''), 70.6 (C-4'''), 70.3 (C-2''), 70.2 (C-2'''), 70.1 (C-3'', 3'''), 69.8 (C-5'''), 17.9 (C-6''), 17.4 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为山柰酚-3, 7-二-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **5**: 浅黄色针状结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 273 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.15 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.74 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.90 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 5.69 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 4.85 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-2), 4.53 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3), 2.71 (1H, dd, $J = 16.0, 5.5$ Hz, H-4), 2.36 (1H, dd, $J = 16.0, 8.4$ Hz, H-4); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.9 (C-5), 156.4 (C-7), 156.1 (C-9), 155.4 (C-4'), 129.9 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 114.8 (C-3', 5'), 99.1 (C-10), 95.2 (C-6), 93.9 (C-8), 81.0 (C-2), 66.3 (C-3), 28.2 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为 (-)-表阿夫儿茶精。

化合物 **6**: 黄色针状结晶 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 285 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.9 (C-4), 163.9 (C-7), 160.7 (C-5), 159.2 (C-4') 156.2 (C-9), 146.8 (C-2), 135.7 (C-3), 129.5 (C-2', 6'), 121.7 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 103.0 (C-10), 98.2 (C-6), 93.5 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 301 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 7.67 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.8 (C-4), 163.9 (C-7), 160.7 (C-9), 156.1 (C-5), 147.7 (C-4'), 146.8 (C-2), 145.0 (C-3'), 135.7 (C-3), 121.9 (C-1'), 120.0 (C-6'), 115.6 (C-5'), 115.0 (C-2'), 103.0 (C-10), 98.2 (C-6), 93.3 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **7** 为槲皮素。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 10%硫酸-乙醇显蓝色。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.63 (1H, s, H-7), 3.03 (1H, m, H-9), 2.25 (1H, m, H-17), 2.20 (1H, dd, $J = 13.1, 3.9$ Hz, H-5), 1.87 (1H, m, H-16), 1.08 (3H, s, 27-CH₃), 1.05 (3H, s, 26-CH₃), 0.83 (3H, s, 19-CH₃), 0.76 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 202.7 (C-6), 165.2 (C-8), 120.5 (C-7), 83.0 (C-14), 76.0 (C-22), 75.7 (C-20), 68.7 (C-25), 66.8 (C-3), 66.6 (C-2), 66.1 (C-29), 50.1 (C-5), 48.7 (C-17), 46.9 (C-13), 41.4 (C-28), 37.6 (C-10), 36.6 (C-1), 35.6 (C-24), 33.2 (C-9), 31.6 (C-4), 30.9 (C-15), 30.3 (C-12), 30.0 (C-27), 29.0 (C-26), 26.1 (C-23), 23.9 (C-19), 21.0 (C-21), 20.3 (C-16), 20.1 (C-11), 17.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **8** 为 (24R)-24-(2-hydroxyethyl)-20-hydroxyecdysone。

化合物 **9**: 白色无定形粉末 (氯仿), 10%硫酸-乙醇显紫红色。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.78 (2H, s, H-29), 1.75 (3H, s, 30-CH₃), 0.96 (3H, s, 26-CH₃), 0.94 (3H, s, 27-CH₃), 0.84 (3H, s, 23-CH₃), 0.82 (3H, s, 25-CH₃), 0.79 (3H, s, 24-CH₃), 0.72 (3H, s, 28-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 148.9 (C-22), 110.2 (C-29), 56.3 (C-5), 55.0 (C-17), 50.5 (C-9), 49.6 (C-13), 46.6 (C-21), 44.9 (C-18), 42.3 (C-3), 42.2 (C-14), 42.0 (C-8, 19), 40.5 (C-1), 37.5 (C-10), 33.8 (C-15), 33.6 (C-23), 33.4 (C-4, 7), 27.5 (C-20), 25.2 (C-30), 24.1 (C-12), 21.8 (C-16), 21.7 (C-24), 21.1 (C-11), 18.9 (C-2, 6), 16.9 (C-27), 16.8 (C-26), 16.2 (C-28), 16.0 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为何帕-22(29)-烯。

化合物 **10**: 白色片状结晶 (氯仿), 10%硫酸-乙醇显紫红色。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.07 (1H, dd, $J = 12.5, 3.7$ Hz, H-29b), 3.77 (1H, dd, $J = 10.7, 6.6$ Hz, H-29a), 2.04 (3H, s, CH₃COO-), 1.01 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, 30-CH₃), 0.95 (6H, s, 26, 27-CH₃), 0.84 (3H, s, 24-CH₃), 0.81 (3H, s, 25-CH₃), 0.79 (3H, s, 23-CH₃), 0.72 (3H, s, 28-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 171.6 (CH₃COO-), 69.6 (C-29), 56.3 (C-5), 54.4 (C-17), 50.6 (C-9), 49.4 (C-13), 44.5 (C-21), 43.1 (C-18), 42.2 (C-1), 42.0 (C-8), 41.9 (C-14), 41.8 (C-19), 40.5 (C-3), 37.5 (C-10), 36.9 (C-22), 33.8 (C-15), 33.5 (C-23), 33.4 (C-4, 12), 27.4 (C-20), 24.1 (C-11), 22.8 (C-16), 21.7 (C-24), 21.2

(CH₃COO-), 21.1 (C-7), 18.8 (C-2, 6), 18.7 (C-30), 16.7 (C-26, 27), 16.0 (C-25), 15.9 (C-28)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为 29-何帕烷醇乙酸酯。

化合物 **11**: 白色无定形粉末 (氯仿), 10%硫酸-乙醇显紫红色。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.20 (3H, s, 30-CH₃), 1.17 (3H, s, 29-CH₃), 0.95 (6H, s, 26, 27-CH₃), 0.84 (3H, s, 23-CH₃), 0.81 (3H, s, 25-CH₃), 0.79 (3H, s, 24-CH₃), 0.76 (3H, s, 28-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 74.1 (C-22), 56.2 (C-5), 54.1 (C-17), 51.3 (C-21), 50.5 (C-9), 50.0 (C-13), 44.2 (C-18), 42.2 (C-3), 42.0 (C-8, 14), 41.4 (C-19), 40.4 (C-1), 37.5 (C-10), 34.5 (C-15), 33.5 (C-7), 33.4 (C-4, 29), 31.0 (C-30), 28.9 (C-23), 26.7 (C-20), 24.3 (C-12), 22.1 (C-16), 21.7 (C-24), 21.0 (C-11), 18.8 (C-2, 6), 17.2 (C-27), 16.9 (C-26), 16.3 (C-28), 16.0 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为 22-羟基何帕烷。

化合物 **12**: 白色针状结晶 (氯仿), 10%硫酸乙醇显紫红色。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 3.96 (1H, dd, J =9.4, 1.2 Hz, H-30b), 3.63 (1H, dd, J =9.4, 7.2 Hz, H-30a), 0.99 (6H, s, 26, 27-CH₃), 0.90 (3H, s, 23-CH₃), 0.84 (6H, s, 24, 25-CH₃), 0.78 (3H, s, 28-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 67.3 (C-30), 56.7 (C-5), 55.0 (C-17), 51.1 (C-9), 49.9 (C-13), 45.0 (C-18), 43.8 (C-21), 42.6 (C-3), 42.4 (C-8, 14, 19), 41.1 (C-1), 40.8 (C-22), 37.9 (C-10), 34.3 (C-15), 33.9 (C-7, 23), 33.7 (C-4), 28.0 (C-20), 24.6 (C-12), 23.4 (C-16), 22.1 (C-24), 21.6 (C-11), 19.4 (C-6), 19.3 (C-2, 29), 17.2 (C-26), 17.1 (C-27), 16.5 (C-28), 16.3 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **12** 为东北贯众醇。

化合物 **13**: 无色针状结晶 (氯仿), mp 152~154 °C, 10%硫酸乙醇显紫红色。与 β -谷甾醇对照品混合熔点不降低, 薄层色谱 R_f 值与 β -谷甾醇对照品一致, 故鉴定化合物 **13** 为 β -谷甾醇。

化合物 **14**: 白色粉末状 (甲醇)。¹H-NMR (400

MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.03 (2H, brs, 1, 4-OH), 6.62 (2H, s, H-2, 3); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.1 (C-1, 4), 134.1 (C-2, 3)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **14** 为富马酸。

化合物 **15**: 白色粉末, mp 287~289 °C, 10%硫酸-乙醇显紫红色。与 β -胡萝卜素对照品共薄层 R_f 值相同, 且二者混合熔点不降低, 故鉴定化合物 **15** 为 β -胡萝卜素。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (第2卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 赵春超, 邵建华, 张玉伟, 等. 凤眼草化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(10): 800-802.
- [3] 尚振苹, 赵庆春, 谭菁菁, 等. 骨碎补的化学成分 [J]. 实用药物与临床, 2010, 13(4): 262-263.
- [4] 连冠, 初正云, 王添敏, 等. 刺槐花的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2011, 42(9): 1706-1708.
- [5] Marzouk M M, Kawashty S A, Saleh N A M, *et al.* A new kaempferol trioside from *Farsetia aegyptia* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(4): 483-486.
- [6] Waterman P G, Faulkner D F. (-)-Epiafzelechin from the root bark of *Cassia sieberiana* [J]. *J Med Plants Res*, 1979, 37: 178-179.
- [7] 路芳, 巴晓雨, 何永志. 仙鹤草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(5): 851-855.
- [8] Dai J Q, Cai Y J, Shi Y P, *et al.* Antioxidant activity of ecdysteroids from *Serratula strangulata* [J]. *Chin J Chem*, 2002, 20(5): 497-501.
- [9] Ageta H, Shiojima K, Suzuki H, *et al.* NMR spectra of triterpenoids I. Conformation of the side chain of hopane and isohopane, and their derivatives [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(11): 1939-1943.
- [10] 刘松青, 肖倬殷. 石莲姜槲蕨化学成分的研究 (I) [J]. 华西药理学杂志, 1991, 6(3): 125-128.
- [11] Toyota M, Asakawa Y. Sesqui- and triterpenoids of the liverwort *Conocephalum japonicum* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(5): 1235-1237.
- [12] Zhang H L, Zhang Q W, Zhang X Q, *et al.* Chemical constituents from the roots of *Morinda officinalis* [J]. *Chin J Nat Med*, 2010, 8(3): 192-195.