

黄蜀葵花化学成分研究

杨熟英^{1,2,3}, 李振麟^{1,2,4#}, 赵艳敏^{1,2}, 左其艳^{1,2}, 吕旭辉^{1,2}, 王新婕^{1,2}, 钱士辉^{1,2,4*}

1. 南京中医药大学附属中西医结合医院 中药质量研究室, 江苏 南京 210028

2. 江苏省中医药研究院 中药代谢组研究室, 江苏 南京 210028

3. 贵州省生物技术研究开发基地, 贵州 贵阳 550002

4. 江苏省农业种质资源保护与利用平台, 江苏 南京 210014

摘要: 目的 研究黄蜀葵 *Abelmoschus manihot* 花的化学成分。方法 采用色谱方法分离纯化, 并经过波谱方法和理化性质鉴定化合物结构。结果 从黄蜀葵花的 90% 甲醇提取物中分离得到 17 个化合物, 鉴定出黄酮及黄酮苷类化合物 11 个: 槲皮素 (1)、金丝桃苷 (2)、杨梅素-3'-O- β -D-葡萄糖苷 (3)、槲皮素-3'-葡萄糖苷 (4)、8-(2"-pyrrolidinone-5-yl)-quercetin (5)、杨梅素 (6)、floramanoside F (7)、isomyricitrin (8)、dihydromyricetin (9)、芦丁 (10)、3-O-kaempferol-3-O-acetyl-6-O-(p-coumaroyl)- α -D-glucopyranoside (11); 核苷类化合物 4 个: 腺嘌呤核苷 (12)、5'-deoxy-5'-methylsulphonyl adenosine (13)、尿嘧啶 (14)、烟酰胺 (15); 及有机酸类 2 个 (*E*)-9-octadecenoic acid (16)、没食子酸 (17)。结论 化合物 5、9、11~14 为首次从锦葵科植物中分离得到, 化合物 15、16 首次从黄蜀葵中分离得到。

关键词: 黄蜀葵花; 黄酮类化合物; 8-(2"-pyrrolidinone-5-yl)-quercetin; dihydromyricetin; 腺嘌呤核苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)14-2827-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.14.004

Chemical constituents from flowers of *Abelmoschus manihot*

YANG Shu-ying^{1,2,3}, LI Zhen-lin^{1,2,4}, ZHAO Yan-min^{1,2}, ZUO Qi-yan^{1,2}, LV Xu-hui^{1,2}, WANG Xin-jie^{1,2}, QIAN Shi-hui^{1,2,4}

1. Department of Pharmaceutical Analysis, Affiliated Hospital of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210028, China

2. Department of Metabolomics, Jiangsu Province Academy of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028, China

3. Guizhou Institute of Biotechnology Research and Development, Guiyang 550002, China

4. Jiangsu Provincial Platform for Conservation and Utilization of Agricultural Germplasm, Nanjing 210014, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the flower of *Abelmoschus manihot*. **Methods** The compounds were isolated and purified by chromatographic techniques and their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectral data. **Results** Seventeen compounds were isolated in the 90% methanol extract from *A. manihot* and their structures were identified as quercetin (1), hyperoside (2), cannabicitrin (3), quercetin-3'-glucoside (4), 8-(2"-pyrrolidinone-5-yl)-quercetin (5), myricetin (6), floramanoside F (7), isomyricitrin (8), dihydromyricetin (9), rutin (10), 3-O-kaempferol-3-O-acetyl-6-O-(p-coumaroyl)- α -D-glucopyranoside (11), adenosine (12), 5'-deoxy-5'-methylsulphonyl adenosine (13), uracil (14), nicotinamide (15), (*E*)-9-octadecenoic acid (16), and gallic acid (17). **Conclusion** Compounds 5, 9, and 11—14 are isolated from the Malvaceae family for the first time. Compounds 15 and 16 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Abelmoschus manihot* (Linn.) Medic; flavonoids; 8-(2"-pyrrolidinone-5-yl)-quercetin; dihydromyricetin; adenosine

黄蜀葵花为锦葵科秋葵属植物黄蜀葵 *Abelmoschus manihot* (Linn.) Medic 的干燥花冠。黄蜀葵始载于《嘉祐本草》, 全草皆可药用。《中国药

典》2015 年版一部将黄蜀葵花收录, 其味甘、性寒, 无毒。具有清利湿热、消肿解毒之功效。内服用于治疗湿热壅遏、淋浊水肿; 外敷可治痈疽肿毒、

收稿日期: 2017-03-20

基金项目: 江苏省科技基础设施建设计划 (BM2014047)

作者简介: 杨熟英 (1988—), 实习研究员, 研究方向为天然药物化学。Tel: 13765064517 E-mail: alei8879@163.com

*通信作者 钱士辉 Tel: (025)85639644 E-mail: njqsh2005@126.com

#并列第一作者 李振麟 Tel: (025)85639644 E-mail: lizhenlin_cpu@126.com

水火烫伤^[1]。历代医家多用黄蜀葵治“小便淋、水肿、痈疽肿毒”。现代研究表明,黄蜀葵花主要成分为黄酮、有机酸、挥发油等,其中黄酮类成分是黄蜀葵花的主要药理活性成分,具有抗炎、解热、镇痛、调血脂、降血压、促进血管生成,以及对心脑血管缺血、心肌缺血缺氧、肾小管损伤和肾小球的保护作用^[2]。

本实验对黄蜀葵花进行了较为系统的化学成分研究,为黄蜀葵花的深入研究提供依据。黄蜀葵用90%甲醇渗漉提取,浓缩后加适量水混悬,分别用不同溶剂萃取得石油醚、醋酸乙酯、正丁醇以及水4个部位。采用大孔树脂柱色谱、硅胶柱色谱、MCI柱色谱、Sephadex LH-20柱色谱、HPLC以及重结晶等方法对黄蜀葵花进行分离纯化,从中共分离17个化合物,通过测定化合物理化性质以及¹H-NMR、¹³C-NMR、MS、HMQC、HMBC、HR-ESI-MS等波谱鉴定出17个化合物,包括11个黄酮及黄酮苷:槲皮素(querctin, **1**)、金丝桃苷(hyperoside, **2**)、杨梅素-3'-O-β-D-葡萄糖苷(cannabiscitrin, **3**)、槲皮素-3'-葡萄糖苷(querctin-3'-glucoside, **4**)、8-(2"-pyrrolidinone-5-yl)-querctin(**5**)、杨梅素(myricetin, **6**)、floramanoside F(**7**)、isomyricitrin(**8**)、dihydromyricetin(**9**)、芦丁(rutin, **10**)、3-O-kaempferol-3-O-acetyl-6-O-(p-coumaroyl)-α-D-glucopyranoside(**11**); 4个核苷类:腺嘌呤核苷(adenosine, **12**)、5'-deoxy-5'-methylsulphanyl adenosine(**13**)、尿嘧啶(uracil, **14**)、烟酰胺(nicotinamide, **15**); 2个有机酸类:(E)-9-octadecenoic acid(**16**)、没食子酸(gallic acid, **17**)。化合物**5**、**9**、**11**~**14**为首次从锦葵科分离得到,化合物**15**、**16**首次从黄蜀葵中分离得到。

1 仪器与材料

Brucker AV-300 核磁共振仪(TMS 内标); Agilent 1100 系列 LC-MSD Trap 质谱仪; WRS-1B 型熔点测试仪; Buchi 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司); RE-206B 旋转蒸发器(南京科尔仪器设备有限公司); SHZ-III 型水式循环真空泵(南京科尔仪器设备有限公司); Waters 600 液相色谱仪, Waters 2487 检测器, Kromasil[®] C₁₈ 色谱柱(Waters 公司)。

黄蜀葵花是2014年6月由江苏苏中药业集团股份有限公司宜兴黄蜀葵基地提供,经江苏省中医药研究院钱士辉研究员鉴定为锦葵科秋葵属植物黄蜀葵 *Abelmoschus manihot* (Linn.) Medic 的干燥花冠。

2 提取与分离

干燥黄蜀葵花 9.6 kg, 分别用 10 倍量 90% 甲醇渗漉提取, 渗漉液经减压旋转蒸发, 浓缩至无醇味得总浸膏。总浸膏中加入适量水混悬, 用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇依次萃取, 回收溶剂后得到石油醚部位浸膏(212.0 g)、醋酸乙酯部位浸膏(170.0 g)、正丁醇部位浸膏(668.0 g)。

正丁醇部位浸膏 668.0 g 经 D101 型大孔树脂分离, 依次用纯水及 30%、50%、70%、95% 乙醇洗脱。50% 乙醇洗脱部分(90.0 g), 经 MCI 柱经纯水-50% 丙酮水洗脱得到 Fr. 1~8。Fr. 6 经 Sephadex LH-20(90% 甲醇-水)、重结晶得化合物 **1**(75.8 mg)。Fr. 3 经反复 Sephadex LH-20(90% 甲醇-水) 得化合物 **2**(12.6 mg)、**3**(7.2 mg)、**4**(8.4 mg)。Fr. 5 经硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 50:1→2:1)、Sephadex LH-20(90% 甲醇-水)、制备 HPLC、重结晶得化合物 **5**(6.1 mg)、**6**(8.4 mg)、**7**(3.9 mg)。

醋酸乙酯部位浸膏 170.0 g, 经硅胶柱色谱, 用二氯甲烷-甲醇(1:0、500:1、250:1、100:1、50:1、25:1、12.5:1、8:1、5:1、2:1、0:1) 梯度洗脱, 得到 12 个流分(Fr. 1~12)。Fr. 7 的母液经硅胶柱得 16 个流分(Fr. 7₁~7₁₆), Fr. 7₄ 凝胶后有黄棕色颗粒结晶析出, 即得化合物 **14**(13.5 mg); Fr. 7₅ 经 Sephadex LH-20 后得 8 个流分(Fr. 7₅₁~7₅₈), Fr. 7₅₂ 经硅胶柱色谱、HPLC 后得化合物 **15**(4.9 mg), Fr. 7₅₅ 经 Sephadex LH-20 后得化合物 **17**(5.2 mg), Fr. 7₅₆ 经 Sephadex LH-20 后得化合物 **11**(8.7 mg), Fr. 7₅₈ 经硅胶柱色谱、重结晶后得化合物 **9**(10.8 mg)。取 Fr. 9 经 MCI 柱(甲醇-水) 洗脱后得 6 个流分(Fr. 9₁~9₆), Fr. 9₂ 经反复 Sephadex LH-20、硅胶柱色谱得化合物 **12**(7.1 mg)、**13**(5.5 mg), Fr. 9₃ 重结晶得化合物 **8**(11.9 mg), Fr. 9₄ 经 C₁₈ 柱、Sephadex LH-20 后得化合物 **10**(13.7 mg)。

石油醚部位浸膏 212.0 g, 经硅胶柱色谱, 用石油醚-醋酸乙酯(1:0→0:1) 梯度洗脱得到 4 个流份(Fr. 1~4), 取 Fr. 2 约 5 g 经硅胶柱色谱得化合物 **16**(3.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应与三氯化铁试剂反应均显阳性; C₁₅H₁₀O₇, ESI-MS *m/z*: 325.1 [M+Na]⁺。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.48 (1H, brs, 5-OH), 10.78 (1H, brs, 7-OH), 9.56 (1H, brs,

3-OH), 9.30 (1H, brs, 4'-OH), 9.27 (1H, brs, 3'-OH), 7.68 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.56 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.1 (C-2), 135.7 (C-3), 175.8 (C-4), 160.7 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.3 (C-8), 147.7 (C-9), 103.0 (C-10), 122.0 (C-1'), 115.1 (C-2'), 145.0 (C-3'), 146.8 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为槲皮素。

化合物 **2**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应与三氯化铁试剂反应均显阳性; $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$, ESI-MS m/z : 463.3 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.59 (1H, brs, 5-OH), 6.42 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 7.56 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.82 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 5.37 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.18~3.58 (5H, m, H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.2 (C-2), 133.7 (C-3), 177.6 (C-4), 156.5 (C-5), 98.9 (C-6), 164.4 (C-7), 93.7 (C-8), 161.3 (C-9), 104.0 (C-10), 121.2 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.9 (C-3'), 148.6 (C-4'), 116.2 (C-5'), 122.0 (C-6'), 102.0 (C-1''), 71.4 (C-2''), 73.3 (C-3''), 68.1 (C-4''), 75.9 (C-5''), 60.3 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为金丝桃苷。

化合物 **3**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应与三氯化铁试剂反应均显阳性; $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$, ESI-MS m/z : 479.2 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.45 (1H, brs, 5-OH), 10.74 (1H, brs, 7-OH), 9.37 (1H, brs, 4'-OH), 9.27 (1H, brs, 3'-OH), 8.80 (1H, brs, 3-OH), 7.53 (2H, brs, H-2', 6'), 6.19 (1H, brs, H-6), 6.46 (1H, brs, H-8), 5.55 (1H, brs, H-1''), 3.58~4.56 (5H, m, H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.3 (C-2), 136.0 (C-3), 175.8 (C-4), 160.6 (C-5), 98.1 (C-6), 163.9 (C-7), 93.5 (C-8), 156.1 (C-9), 103.0 (C-10), 121.0 (C-1'), 107.5 (C-2'), 145.5 (C-3'), 137.3 (C-4'), 145.9 (C-5'), 110.7 (C-6'), 102.8 (C-1''), 73.3 (C-2''), 75.8 (C-3''), 69.5 (C-4''), 77.2 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 cannabicttrin。

化合物 **4**: 黄色颗粒结晶 (甲醇), 盐酸-镁粉反应与三氯化铁试剂反应均显阳性; $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$, ESI-MS m/z : 463.1 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,

DMSO- d_6) δ : 12.45 (1H, brs, 5-OH), 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.49 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 7.96 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.96 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 7.83 (1H, dd, $J = 1.8, 8.6$ Hz, H-6'), 4.77 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 3.55~5.10 (5H, m, H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.2 (C-2), 136.0 (C-3), 175.9 (C-4), 156.2 (C-5), 98.2 (C-6), 164.0 (C-7), 93.7 (C-8), 160.6 (C-9), 103.0 (C-10), 123.5 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.2 (C-3'), 148.8 (C-4'), 116.0 (C-5'), 122.2 (C-6'), 102.4 (C-1''), 73.3 (C-2''), 75.9 (C-3''), 69.5 (C-4''), 77.2 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为槲皮素-3'-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应与三氯化铁试剂反应均显阳性; $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_8$, ESI-MS m/z : 386.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.96 (1H, brs, 7-OH), 9.58 (1H, brs, 3-OH), 9.37 (1H, brs, 4'-OH), 9.21 (1H, brs, 3'-OH), 6.28 (1H, brs, H-6), 7.69 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.51 (1H, dd, $J = 1.9, 8.5$ Hz, H-6'), 2.32 (2H, m, H-4''), 2.40 (1H, m, H-3''a), 2.20 (1H, m, H-3''b), 5.39 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-5''), 7.76 (1H, brs, NH-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.0 (C-2), 135.5 (C-3), 176.0 (C-4), 159.5 (C-5), 98.1 (C-6), 162.1 (C-7), 106.3 (C-8), 153.8 (C-9), 103.0 (C-10), 122.0 (C-1'), 115.2 (C-2'), 145.0 (C-3'), 147.7 (C-4'), 115.7 (C-5'), 119.9 (C-6'), 176.8 (C-2''), 30.9 (C-3''), 25.8 (C-4''), 47.3 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为 8-(2''-pyrrolidinone-5-yl)-quercetin。

化合物 **6**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应与三氯化铁试剂反应均显阳性; $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8$, ESI-MS m/z : 341.0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.49 (1H, brs, 5-OH), 10.77 (1H, brs, 7-OH), 9.19 (1H, brs, 3-OH), 9.16 (1H, brs, 3'-OH), 9.11 (1H, brs, 5'-OH), 9.03 (1H, brs, 4'-OH), 7.24 (2H, brs, H-2', 6'), 6.18 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6), 6.36 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 107.1 (C-2), 135.8 (C-3), 175.7 (C-4), 160.7 (C-5), 98.1 (C-6), 163.8 (C-7), 93.1 (C-8), 156.0 (C-9), 102.9 (C-10), 120.7 (C-1'), 107.1 (C-2'), 145.7 (C-3'), 135.8 (C-4'), 146.8 (C-5'), 107.1 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为杨梅素。

化合物 **7**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应与三氯化铁试剂反应均显阳性; $C_{23}H_{22}O_{14}$, ESI-MS m/z : 521.3 $[M-H]^-$. 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.34 (1H, brs, 5-OH), 10.54 (1H, brs, 7-OH), 9.55 (1H, brs, 3-OH), 9.39 (1H, brs, 4'-OH), 9.09 (1H, brs, 3'-OH), 7.92 (1H, brs, H-2'), 7.59 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.26 (1H, brs, H-6), 4.80 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 4.02 (2H, m, 6''-OCH₂CH₃), 1.02 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, 6''-OCH₂CH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.1 (C-2), 135.5 (C-3), 175.8 (C-4), 156.4 (C-5), 98.2 (C-6), 156.2 (C-7), 124.7 (C-8), 148.2 (C-9), 102.8 (C-10), 121.9 (C-1'), 116.1 (C-2'), 144.5 (C-3'), 147.6 (C-4'), 115.6 (C-5'), 119.8 (C-6'), 106.1 (C-1''), 73.7 (C-2''), 75.1 (C-3''), 71.3 (C-4''), 75.6 (C-5''), 168.5 (C-6''), 13.7 (CH₃CH₂O-), 60.5 (CH₃CH₂O-). 以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为 floramanoside F.

化合物 **8**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应与三氯化铁试剂反应均显阳性; $C_{21}H_{20}O_{13}$, ESI-MS m/z : 479.0 $[M-H]^-$. 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.66 (1H, brs, 5-OH), 10.85 (1H, brs, 7-OH), 9.18 (1H, brs, 3', 5'-OH), 8.91 (1H, brs, 4'-OH), 7.21 (1H, brs, H-2'), 7.19 (1H, brs, H-6'), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.48 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 3.58~5.21 (5H, m, H-2''~6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.3 (C-2), 133.5 (C-3), 177.4 (C-4), 161.3 (C-5), 98.6 (C-6), 164.1 (C-7), 93.4 (C-8), 156.2 (C-9), 104.0 (C-10), 120.1 (C-1'), 108.6 (C-2'), 145.4 (C-3'), 136.7 (C-4'), 145.4 (C-5'), 108.6 (C-6'), 100.9 (C-1''), 73.9 (C-2''), 76.6 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.7 (C-5''), 61.1 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 isomyricitrin.

化合物 **9**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应与三氯化铁试剂反应均显阳性; $C_{15}H_{12}O_8$, ESI-MS m/z : 321.1 $[M+H]^+$. 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.88 (1H, brs, 5-OH), 10.78 (1H, brs, 7-OH), 8.86 (1H, brs, 3-OH), 8.17 (1H, brs, 3', 4', 5'-OH), 6.42 (1H, brs, H-8), 5.90 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.86 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 5.72 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6'), 4.89 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-2), 4.42 (1H, dd, $J = 6.0, 10.8$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 83.7 (C-2), 72.1 (C-3), 198.0 (C-4), 163.8 (C-5), 96.4 (C-6), 167.3

(C-7), 95.4 (C-8), 163.0 (C-9), 101.0 (C-10), 127.6 (C-1'), 107.4 (C-2', 6'), 146.2 (C-3', 5'), 133.9 (C-4'). 以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为 dihydromyricetin.

化合物 **10**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应与三氯化铁试剂反应均显阳性; $C_{27}H_{30}O_{16}$, ESI-MS m/z : 611.1 $[M+H]^+$. 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.59 (1H, brs, 5-OH), 10.80 (1H, brs, 7-OH), 9.63 (1H, brs, 3-OH), 9.60 (1H, brs, 4'-OH), 9.15 (1H, brs, 3'-OH), 7.56 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, brs, H-6'), 6.86 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.34 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H''-1); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.9 (C-2), 133.8 (C-3), 177.8 (C-4), 161.7 (C-5), 99.1 (C-6), 164.5 (C-7), 94.0 (C-8), 157.0 (C-9), 104.4 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.2 (C-3'), 148.8 (C-4'), 116.7 (C-5'), 122.0 (C-6'), Glu: 101.6 (C-1), 74.5 (C-2), 76.4 (C-3), 71.0 (C-4), 76.9 (C-5), 68.7 (C-6); Rha: 101.2 (C-1), 70.8 (C-2), 70.5 (C-3), 72.3 (C-4), 67.4 (C-5), 18.2 (C-6). 以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 芦丁.

化合物 **11**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应与三氯化铁试剂反应均显阳性; $C_{32}H_{28}O_{14}$, ESI-MS m/z : 636.0 $[M+H]^+$. 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.53 (1H, brs, 5-OH), 10.83 (1H, brs, 7-OH), 9.98 (1H, brs, 4'-OH), 8.00 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.40 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2'', 6''), 7.39 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H- β), 6.88 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3'', 5''), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.17 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H- α), 5.56 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1''), 4.87 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-3''), 4.26 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-6''), 4.11 (1H, m, H-6''), 3.55 (1H, m, H-5''), 3.43 (1H, m, H-4''), 3.40 (1H, m, H-2''), 2.08 (3H, s, acetyl); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.5 (C-2), 132.9 (C-3), 177.2 (C-4), 161.1 (C-5), 98.7 (C-6), 164.2 (C-7), 93.6 (C-8), 156.3 (C-9), 103.8 (C-10), 120.6 (C-1'), 130.8 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', C-5'), 160.0 (C-4'), 100.7 (C-1''), 71.9 (C-2''), 77.1 (C-3''), 67.8 (C-4''), 73.8 (C-5''), 62.5 (C-6''), 166.1 (C=O), 113.5 (α -CH), 144.6 (β -CH), 124.9 (C-1'''), 130.1 (C-2''', 6'''), 115.7 (C-3''', 5'''), 159.8 (C-4'''), 169.6 (COO-), 21.0 (CH₃). 以上数据与文献报道基

本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为 3-*O*-kaempferol-3-*O*-acetyl-6-*O*-(*p*-coumaroyl)- α -D-glucopyranoside。

化合物 **12**: 白色粉末, $C_{10}H_{13}N_5O_4$, ESI-MS m/z : 268.1 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, Pyridine- d_5) δ : 8.60 (1H, brs, H-8), 8.29 (2H, brs, H-2), 6.71 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-1'), 5.50 (1H, t, $J = 10.7$ Hz, H-2'), 5.06 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-3'), 4.75 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-4'), 4.33 (1H, dd, $J = 2.5, 12.3$ Hz, H-5'a), 4.16 (1H, dd, $J = 2.6, 12.3$ Hz, H-5'b); ^{13}C -NMR (75 MHz, Pyridine- d_5) δ : 153.2 (C-2), 150.2 (C-4), 123.2 (C-5), 157.7 (C-6), 140.6 (C-8), 90.8 (C-1'), 75.5 (C-2'), 72.4 (C-3'), 87.8 (C-4'), 63.0 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为腺嘌呤核苷。

化合物 **13**: 白色针状结晶(甲醇), $C_{11}H_{15}N_5O_4S$, ESI-MS m/z : 268.1 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, Pyridine- d_5) δ : 8.52 (1H, brs, H-8), 8.26 (1H, brs, H-2), 2.64 (3H, d, $J = 3.9$ Hz, CH_3); ^{13}C -NMR (75 MHz, Pyridine- d_5) δ : 153.6 (C-2), 150.2 (C-4), 121.3 (C-5), 157.5 (C-6), 140.7 (C-8), 90.9 (C-1'), 75.0 (C-2'), 74.4 (C-3'), 79.1 (C-4'), 59.3 (C-5'), 39.8 [$5'-S(=O)CH_3$]。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为 5'-deoxy-5'-methylsulphinylnadenosine。

化合物 **14**: 黄白色颗粒, $C_4H_4N_2O_2$, ESI-MS m/z : 113.3 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.98 (1H, brs, NH), 7.40 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-6) 5.47 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 152.0 (C-2), 164.8 (C-4), 100.7 (C-5), 142.7 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为尿嘧啶。

化合物 **15**: 白色固体, $C_6H_6N_2O$, ESI-MS m/z : 123.1 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.03 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 8.71 (1H, dd, $J = 1.6, 4.8$ Hz, H-6), 8.22 (1H, dt, $J = 7.9, 2.0$ Hz, H-4), 7.47 (1H, dd, $J = 4.8, 7.9$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 152.3 (C-2), 130.1 (C-3), 135.6 (C-4), 123.8 (C-5), 149.1 (C-6), 166.9 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为烟酰胺。

化合物 **16**: 白色蜡状固体, $C_{18}H_{34}O_2$, ESI-MS m/z : 305.0 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.34 (2H, brs, H-9, 10), 2.37 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2),

2.00 (2H, q, $J = 5.4$ Hz, H-17), 1.59~1.66 (2H, m, H-8a, 11a), 1.26~1.42 (22H, m, CH_2), 0.88 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 178.9 (C-1), 33.9 (C-2), 24.7 (C-3), 29.1 (C-4), 29.1 (C-5), 29.2 (C-6), 29.7 (C-7), 27.2 (C-8), 130.0 (C-9), 129.7 (C-10), 27.2 (C-11), 29.6 (C-12), 29.5 (C-13), 29.4 (C-14), 29.4 (C-15), 31.9 (C-16), 22.7 (C-17), 14.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为 (*E*)-9-octadecenoic acid。

化合物 **17**: 白色粉末, $C_7H_6O_5$, ESI-MS m/z : 171.1 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.92 (2H, brs, H-2, 6); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 121.0 (C-1), 109.2 (C-2), 145.8 (C-3), 139.4 (C-4), 145.8 (C-5), 109.2 (C-6), 167.9 (-COOH)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **17** 为没食子酸。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 温锐, 谢国勇, 李旭森, 等. 黄蜀葵化学成分与药理活性研究进展 [J]. 中国野生植物资源, 2015, 34(2): 37-44.
- [3] 李春梅, 王涛, 张祎, 等. 中药黄蜀葵花化学成分的分离与鉴定 (II) [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(10): 803-807.
- [4] 肖世基, 郭大乐, 何达海, 等. 猕猴桃藤山柳化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(3): 383-387.
- [5] 赖先银, 赵玉英, 梁鸿. 黄蜀葵化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(19): 1597-1600.
- [6] 王先荣, 周正华, 杜安全, 等. 黄蜀葵黄酮成分的研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(2): 91-93.
- [7] Li N, Shao L, Zhang C F, *et al.* Two new flavonoid alkaloids from *Senecio argunensis* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10(12): 1143-1146.
- [8] 彭财英, 李强根, 王加文, 等. 杨梅果实黄酮类成分研究 [J]. 亚太传统医药, 2012, 8(1): 35-37.
- [9] Zhang Y, He W, Li C M, *et al.* Anti-oxidative flavonoid glycosides from the flowers of *Abelmoschus manihot* [J]. *J Nat Med*, 2023, 67(1): 78-85.
- [10] 吴洪新, 魏孝义, 冯世秀, 等. 尖叶胡枝子黄酮类化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2009, 29(9): 1904-1908.
- [11] Zhang Y S, Zhang Q Y, Wang B, *et al.* Chemical constituents from *Ampelopsis grossedentata* [J]. *J Chin*

(下转第2842页)

(2H, m, H-2), 1.26 (18H, brs, H-2~10), 0.83 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-11)。根据以上波谱数据鉴定化合物 **8** 为正十二烷醇。

化合物 **9**: 白色粉末, 在 10%硫酸乙醇溶液中显紫红色, 与 β -谷甾醇对照品对照, TLC 检测 Rf 值一致, 且混合后熔点不降低。故化合物 **9** 鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 **10**: 白色粉末, 在 10%硫酸乙醇溶液中显紫红色, 与 β -胡萝卜素对照品对照, TLC 检测 Rf 值一致, 且混合后熔点不降低。故化合物 **10** 鉴定为 β -胡萝卜素。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 赵永灵. 兜唇石斛多糖的研究 [J]. 云南植物研究, 1994, 16(4): 392-396.
- [3] 张朝凤, 邵 莉, 黄卫华, 等. 兜唇石斛酚类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(24): 2922-2925.
- [4] 邵 莉, 黄卫华, 张朝凤, 等. 兜唇石斛的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(14): 1693-1695.
- [5] 李来明, 李国强, 吴 霞, 等. 黄药子芪类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2014, 45(3): 328-332.
- [6] Wu B, Qu H, Cheng Y. Cytotoxicity of new stilbenoids from *Pholidota chinensis* and their spin-labeled derivatives [J]. *Chem Biodiver*, 2008, 5(9): 1803-1810.
- [7] Lin Y, Wang F, Yang L J, et al. Anti-inflammatory phenanthrene derivatives from stems of *Dendrobium Denneanum* [J]. *Phytochemistry*, 2013, 95(1): 242-251.
- [8] 王 瑞, 童 玲, 师彦平. 芫花中 1 个新的四氢呋喃型木脂素 [J]. 中草药, 2016, 47(14): 2408-2411.
- [9] 嵇金丽, 杨始刚. 丁香酚和异丁香酚- β -D-葡萄糖苷的合成 [J]. 上海应用技术学院学报: 自然科学版, 2011, 11(1): 46-50.
- [10] Massow F, Smith M A R. Indirect carbon-13-hydrogen coupling in asymmetrically trisubstituted benzenes: a carbon-13 nuclear magnetic resonance study [J]. *ChemInform*, 1976, 7(44): 977-980.
- (上接第 2831 页)
- Pharm Sci*, 2006, 15(4): 211-214.
- [12] 王雪晶, 罗 鑫, 周建明, 等. 大株红景天化学成分及其心肌细胞保护活性研究 [J]. 中草药, 2016, 47(16): 2822-2826.
- [13] Wu Y Q, Li S, Li Y, et al. A new acylated flavonoid from *Anaphalis aureo-punctata* [J]. *Chin Chem Lett*, 2003, 14(1): 66-67.
- [14] 杜文鹏, 徐 彭, 刘 波, 等. 毛竹笋化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2015, 46(3): 334-338.
- [15] Wang P H, Lee S S. Active chemical constituents from *Sauropus androgynous* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2013, 44(44): 145-149.
- [16] 周淑梅, 周 琨, 肖定军. 南海小东海绵中的天然含氮化合物 [J]. 中国海洋药物, 2005, 24(4): 31-35.
- [17] 杜子伟, 刘吉开, 向 晨, 等. 虎皮小牛肝菌的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(5): 618-621.
- [18] Kim D H, Kim S I, Chang K S, et al. Repellent activity of constituents identified in *Foeniculum vulgare* fruit against *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae) [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(24): 6993-6996.
- [19] 赵焕新, 白 虹, 李 巍, 等. 头花蓼化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(2): 262-266.