

头花蓼地上部分的化学成分研究

王洪平¹, 曹芳², 杨秀伟^{1*}

1. 北京大学药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191

2. 黔南民族医学高等专科学校, 贵州 都匀 558000

摘要: 目的 研究头花蓼 *Polygonum capitatum* 地上部分的化学成分。方法 采用多种色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定其结构。结果 从头花蓼地上部分的 70%乙醇提取物中分离得到 25 个化合物, 分别鉴定为 1-[(12E, 16E)-12, 16-二十碳二烯酰基]-2-[(E, E)-7, 11-十八碳二烯酰基]-3-硬脂酰基甘油 (1)、24-亚甲基环阿尔廷醇 (2)、植醇 (3)、β-谷甾醇 (4)、山柰酚 (5)、原儿茶酸乙酯 (6)、对羟基苯甲酸 (7)、没食子酸乙酯 (8)、5, 7-二羟基色原酮 (9)、3-甲氧基槲皮素 (10)、没食子酸 (11)、N-反式咖啡酰酪氨酸 (12)、β-胡萝卜苷 (13)、槲皮苷 (14)、山柰酚-3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷 (15)、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (16)、2"-O-没食子酰基槲皮苷 (17)、槲皮素 (18)、2"-O-没食子酰基陆地棉苷 (19)、杨梅苷 (20)、短叶苏木酚酸乙酯 (21)、短叶苏木酚 (22)、槲皮素-3-O-(6"-O-反式阿魏酰基)-β-D-吡喃半乳糖苷 (23)、酒渣碱 (24)、鞣花酸 (25)。结论 化合物 1~3、7、12、21~25 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 头花蓼; 3-甲氧基槲皮素; 短叶苏木酚酸乙酯; 短叶苏木酚; 酒渣碱; 鞣花酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253 - 2670(2013)01 - 0024 - 07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.01.006

Chemical constituents in aerial parts of *Polygonum capitatum*

WANG Hong-ping¹, CAO Fang², YANG Xiu-wei¹

1. State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China

2. Qiannan Medical College for Nationalities, Duyun 558000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the aerial parts of *Polygonum capitatum*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by various column chromatographic methods. Their chemical structures were identified by physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Twenty-five compounds were isolated from the 70% ethanolic extract and identified as {1-[(12E, 16E)-12, 16-eicosadienoyl]-2-[(E, E)-7, 11-octadecadienoyl]-3-stearoylglycerol} (1), 24-methylenecycloartenol (2), phytol (3), β-sitosterol (4), kaempferol (5), ethyl protocatechuate (6), p-hydroxybenzoic acid (7), ethyl gallate (8), 5, 7-dihydroxychromone (9), 3-O-methylquercetin (10), gallic acid (11), N-trans-caffeoyletyramine (12), β-daucosterol (13), quercitrin (14), kaempferol-3-O-α-L-rhamnopyranoside (15), kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside (16), 2"-O-galloylquercitrin (17), quercetin (18), 2"-O-galloylhirsutrin (19), myricitrin (20), ethyl brevifolin carboxylate (21), brevifolin (22), quercetin-3-O-[(6"-O-trans-feruloyl)-β-D-galactopyranoside] (23), flazine (24), and ellagic acid (25), respectively. **Conclusion** Compounds 1—3, 7, 12, 21—25 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Polygonum capitatum* Buch. -Ham. ex D. Don; 3-O-methylquercetin; ethyl brevifolin carboxylate; brevifolin; flazine; ellagic acid

头花蓼 *Polygonum capitatum* Buch. -Ham. ex D. Don, 又名太阳草、石芒草、水绣球、红酸杆、四季红, 系蓼科 (Polygonaceae) 莼属 *Polygonum* L. 多年生草本植物, 主要分布于贵州、云南、四川、

江西、湖南、湖北等地, 为著名的贵州苗药之一。全草入药, 味苦、辛, 性凉, 归肾、膀胱经, 具有清热利湿、解毒止痛、和血散瘀、利尿通淋之功效。民间常用头花蓼全草或地上部分治疗泌尿系统感

收稿日期: 2012-08-24

作者简介: 王洪平, 女, 山东人, 博士研究生, 从事天然产物活性成分的研究。

*通信作者 杨秀伟 Tel: (010)82802176 E-mail: xwyang@bjmu.edu.cn

网络出版时间: 2012-11-26 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20121126.1746.001.html>

染、血尿、湿疹、肾盂肾炎、膀胱炎、尿路结石、风湿痛、跌打损伤、痄腮、疮疡、腹泻、痢疾等症^[1]，尤其对泌尿系统有独特疗效。

迄今，头花蓼挥发油^[2-3]和非挥发性成分^[4-12]的研究结果已有报道，本实验较全面系统地分析了头花蓼的化学成分。采用硅胶、聚酰胺、MCI 以及葡聚糖凝胶等柱色谱方法从头花蓼地上部分的 70% 乙醇提取物中分离得到了 25 个化合物，分别鉴定为 1-[(12E, 16E)-12, 16-二十碳二烯酰基]-2-[(E, E)-7, 11-十八碳二烯酰基]-3-硬脂酰基甘油 {1-[(12E, 16E)-12, 16-eicosadienoyl]-2-[(E, E)-7, 11-octadecadienoyl]-3-stearoylglycerol, 1}、24-亚甲基环阿尔廷醇 (24-methylenecycloartenol, 2)、植醇 (phytol, 3)、β-谷甾醇 (β-sitosterol, 4)、山柰酚 (kaempferol, 5)、原儿茶酸乙酯 (ethyl protocatechuate, 6)、对羟基苯甲酸 (p-hydroxybenzoic acid, 7)、没食子酸乙酯 (ethyl gallate, 8)、5, 7-二羟基色原酮 (5, 7-dihydroxy chromone, 9)、3-甲氧基槲皮素 (3-O-methylquercetin, 10)、没食子酸 (gallic acid, 11)、N-反式咖啡酰酪氨酸 (N-trans-caffeoyletryamine, 12)、β-胡萝卜苷 (β-daucosterol, 13)、槲皮苷 (quercitrin, 14)、山柰酚-3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷 (kaempferol-3-O-α-L-rhamnopyranoside, 15)、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside, 16)、2"-O-没食子酰基槲皮苷 (2"-O-galloylquercitrin, 17)、槲皮素 (quercetin, 18)、2"-O-没食子酰基陆地棉苷 (2"-O-galloylhirsutrin, 19)、杨梅苷 (myricitrin, 20)、短叶苏木酚酸乙酯 (ethyl brevifolincarboxylate, 21)、短叶苏木酚 (brevifolin, 22)、槲皮素-3-O-(6"-O-反式阿魏酰基)-β-D-吡喃半乳糖苷 [quercetin-3-O-(6"-O-trans-feruloyl)-β-D-galactopyranoside, 23]、酒渣碱 (flazine, 24)、鞣花酸 (ellagic acid, 25)。其中化合物 1~3、7、12、21~25 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Lab-Tech 半制备型高效液相色谱仪, P600 型高压泵, UV 600 Ultra 型紫外检测器, LC 2005 工作站 (LabTech Inc., 中国), Phenomenex Prodigy ODS 色谱柱 (250 mm×21.2 mm, 10 mm)。柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为 Merck 公司产品; 柱色谱聚酰胺 (200 目) 为江苏省无锡县电化教具厂产品; D-101 大孔吸附树脂为天津市海光化工有限公司产品。乙醇、甲醇、环己

烷、丙酮、三氯甲烷、醋酸乙酯、甲酸等溶剂均为北京化工厂产品。

头花蓼地上部分于 2010 年 10 月采于贵州省黔东南州施秉县, 由北京大学医学部药学院天然药物及仿生药物国家重点实验室杨秀伟教授鉴定为头花蓼 *Polygonum capitatum* Buch.-Ham. ex D. Don.。

2 提取与分离

头花蓼地上部分粗粉 10 kg, 用 8 倍量的 70% 乙醇回流提取 6 次, 第 1 次 2 h, 以后每次 1 h, 合并提取液, 回收乙醇得干膏 1 800 g (收率为 18%)。取干膏 1 300 g, 加适量的水制成混悬液, 依次用环己烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂, 分别得环己烷萃取物 140 g (收率为 1.4%), 醋酸乙酯萃取物 150 g (收率为 1.5%), 正丁醇萃取物 270 g (收率为 2.7%)。

将环己烷萃取物 (140 g) 经硅胶柱色谱, 依次用环己烷和环己烷-醋酸乙酯 (60:1、20:1、10:1、5:1) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同组分, 共得到 5 个流分 (Fr. 1~5)。Fr. 2 经反复硅胶柱色谱纯化, 环己烷-醋酸乙酯 (60:1、20:1) 洗脱, 得到化合物 1 (11 mg)、2 (8 mg)、3 (8 mg); Fr. 4 经硅胶柱色谱纯化, 环己烷-醋酸乙酯 (10:1) 洗脱, 得到化合物 4 (30 mg)。

将醋酸乙酯萃取物 (150 g) 经硅胶柱色谱, 依次用三氯甲烷-甲醇 (30:1、20:1、10:1、5:1、2:1) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同组份, 共得到 8 个流分 (Fr. 1~8)。Fr. 3 依次经硅胶 (三氯甲烷-甲醇 20:1 洗脱)、MCI (90% 甲醇水溶液洗脱) 等柱色谱以及制备高效液相色谱 (甲醇-水 45:55 洗脱) 纯化, 得到化合物 5 (10 mg)、6 (3 mg)、7 (2 mg)、8 (50 mg)、9 (2 mg); Fr. 4 依次经 MCI (90% 甲醇洗脱) 和 Sephadex LH-20 凝胶 (甲醇洗脱) 等柱色谱纯化, 得到化合物 10 (10 mg); Fr. 5 依次经聚酰胺柱色谱 (甲醇-水 30:70、50:50、70:30 梯度洗脱) 以及制备高效液相色谱 (甲醇-水 40:60 洗脱) 纯化, 得到化合物 11 (15 mg)、12 (6 mg); Fr. 6 依次经聚酰胺 (甲醇-水 50:50、70:30、100:0 梯度洗脱)、MCI (50% 和 70% 甲醇水溶液梯度洗脱) 以及 Sephadex LH-20 凝胶 (甲醇洗脱) 等柱色谱纯化, 得到化合物 13 (8 mg)、14 (330 mg)、15 (25 mg)、16 (50 mg)、17 (487 mg)、18 (20 mg); Fr. 7 依次经 MCI (60% 甲醇水溶液洗脱)、聚酰胺 (三氯甲烷-甲醇 2:1 洗脱) 以

及 Sephadex LH-20 凝胶(甲醇洗脱)等柱色谱纯化, 得到化合物 **19**(200 mg)、**20**(105 mg)、**21**(70 mg)、**22**(80 mg); Fr. 8 依次经聚酰胺(三氯甲烷-甲醇 2 : 1 洗脱)和 Sephadex LH-20 凝胶(甲醇洗脱)等柱色谱纯化, 得到化合物 **23**(4 mg)。

将正丁醇萃取物(270 g)加水溶解, 经大孔吸附树脂柱色谱, 依次用水, 10%、30%、50%、70%、95%的乙醇水溶液洗脱, 得到 6 个流分。50%乙醇水溶液流分经聚酰胺柱色谱, 依次用三氯甲烷-甲醇(2 : 1、1 : 1)梯度洗脱, 得到 2 个流分(Fr. 1 和 Fr. 2)。Fr. 1 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化, 用甲醇洗脱, 得到化合物 **24**(6 mg); Fr. 2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化, 甲醇洗脱, 得到化合物 **25**(15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色油状物; EI-MS m/z : 910.1 [M]⁺(5), 879.8(58), 855.7(100)。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 5.34(8H, m, 4×CH=CH), 5.27(1H, m, H-2), 4.31(2H, dd, J =4.3, 11.9 Hz, H-1 或 H-3), 4.14(2H, dd, J =4.3, 11.9 Hz, H-3 或 H-1), 2.77(2H, t, J =5.9 Hz, C=C-CH₂-C=C), 2.30(6H, m, 3× α -CH₂), 2.04(12H, m, 6×C=C-CH₂), 1.61(6H, brs, 3× β -CH₂), 1.27(58H, m, 29×-CH₂), 0.89(9H, m, 3×-CH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 173.2, 173.1, 172.7, 130.1, 130.1, 130.0, 129.9, 129.9, 128.1, 128.0, 127.9, 68.9(C-1, 3), 62.1(C-2), 34.2, 34.0, 34.0, 31.9, 31.9, 31.5, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.3, 29.2, 29.2, 29.1, 29.1, 29.0, 27.2, 27.2, 27.2, 25.6, 24.9, 24.8, 22.7, 22.6, 14.1, 14.0。以上数据与文献报道一致^[13], 故化合物**1** 鉴定为 1-[(12E, 16E)-12, 16-二十碳二烯酰基]-2-[(E, E)-7, 11-十八碳二烯酰基]-3-硬脂酰基甘油。

化合物 2: 白色粉末; EI-MS m/z : 440.3 [M]⁺(3), 422.4(5), 407.4(10), 379.4(6), 69.1(100)。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 0.35(1H, d, J =4.1 Hz, H-19a), 0.57(1H, d, J =4.1 Hz, H-19b), 0.83(3H, s, H-30), 0.92(3H, s, H-28), 0.91(3H, d, J =6.2 Hz, H-21), 0.99(6H, s, H-18, 29), 1.04(3H, d, J =2.3 Hz, H-27), 1.06(3H, d, J =2.3 Hz, H-26), 3.30(1H, m, H-3), 4.69(1H, brs, H-31a), 4.74(1H, brs, H-31b); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 156.9(C-24), 105.9(C-31), 78.8(C-3), 52.3(C-17), 48.8(C-14), 48.0(C-8), 47.1(C-5), 45.3(C-13), 40.5(C-4), 36.1

(C-20), 35.6(C-12), 35.0(C-22), 33.8(C-25), 32.9(C-15), 32.0(C-1), 31.3(C-23), 30.4(C-2), 29.9(C-19), 28.2(C-7), 26.5(C-16), 26.1(C-11), 26.0(C-10), 25.4(C-29), 22.0(C-27), 21.9(C-26), 21.1(C-6), 20.0(C-9), 19.3(C-28), 18.3(C-21), 18.0(C-18), 14.0(C-30)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物**2** 为 24-亚甲基环阿尔廷醇。

化合物 3: 白色粉末; EI-MS m/z : 296.2 [M]⁺(5), 278.3(7), 71.0(100)。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 5.40(1H, m, H-2), 4.13(2H, d, J =6.8 Hz, H-1), 1.99(2H, d, J =7.8 Hz, H-4), 1.66(3H, s, H-17), 0.88(6H, d, J =6.4 Hz, H-16, 20), 0.87(3H, d, J =2.8 Hz, H-18), 0.85(3H, d, J =2.8 Hz, H-19); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 140.0(C-3), 123.2(C-2), 59.3(C-1), 39.9(C-4), 39.4(C-14), 37.4(C-6), 37.4(C-8), 37.3(C-10), 36.7(C-12), 32.8(C-7), 32.7(C-11), 28.0(C-15), 25.1(C-5), 24.8(C-9), 24.5(C-13), 22.7(C-16), 22.6(C-20), 19.7(C-18), 19.7(C-19), 16.1(C-17)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物**3** 为植醇。

化合物 4: 无色针晶, 136~138 °C, 与 β -谷甾醇对照品共薄层色谱, 在多种溶剂系统中展开, Rf 值相同, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物**4** 为 β -谷甾醇。

化合物 5: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 285.0 [M-H]⁻(47), 309.1 [M+Na]⁺(26); ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ : 9.42(1H, brs, 3-OH), 12.49(1H, brs, 5-OH), 10.12(1H, brs, 7-OH), 10.80(1H, brs, 4'-OH), 6.19(1H, d, J =2.0 Hz, H-6), 6.44(1H, d, J =2.0 Hz, H-8), 8.04(2H, d, J =9.0 Hz, H-2', 6'), 6.92(2H, d, J =9.0 Hz, H-3', 5'); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) δ : 147.3(C-2), 136.1(C-3), 176.4(C-4), 161.2(C-5), 98.7(C-6), 164.3(C-7), 93.9(C-8), 156.6(C-9), 103.5(C-10), 122.1(C-1'), 130.0(C-2'), 115.9(C-3'), 159.7(C-4'), 115.9(C-5'), 130.0(C-6')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物**5** 为山柰酚。

化合物 6: 无色针晶(甲醇); EI-MS m/z : 184.3 [M]⁺(1), 182.2(30), 137.1(100)。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ : 7.45(1H, brs, H-2), 7.43(1H, brd, J =8.0 Hz, H-6), 6.81(1H, d, J =8.0 Hz, H-5), 4.29(2H, q, J =7.1 Hz, -CH₂), 1.36(3H, t, J =7.1 Hz, -CH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物**6** 为原儿茶酸乙酯。

化合物 7: 无色针晶(甲醇); EI-MS m/z : 138.2

$[M]^+$ (77), 121.2 (100)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.89 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.83 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD₃OD) δ : 168.8 (CO), 161.9 (C-4), 131.6 (C-2, 6), 121.4 (C-1), 114.6 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物**7**为对羟基苯甲酸。

化合物8: 无色针晶(甲醇); EI-MS m/z : 198.2 $[M]^+$ (42), 153.1 (100)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.06 (2H, s, H-2, 6), 4.28 (2H, q, J = 7.3 Hz, -CH₂), 1.36 (3H, t, J = 7.3 Hz, -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD₃OD) δ : 167.2 (CO), 145.1 (C-3, 5), 138.3 (C-4), 120.4 (C-1), 108.6 (C-2, 6), 60.3 (-CH₂), 13.2 (-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物**8**为没食子酸乙酯。

化合物9: 黄色粉末; EI-MS m/z : 178.2 $[M]^+$ (100)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.98 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-2), 6.35 (1H, brs, H-8), 6.22 (1H, brs, H-6), 6.21 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD₃OD) δ : 182.0 (C-4), 164.8 (C-7), 162.0 (C-5), 158.5 (C-9), 156.7 (C-2), 110.2 (C-3), 105.2 (C-10), 98.9 (C-6), 93.7 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物**9**为5,7-二羟基色原酮。

化合物10: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 315.0 $[M-\text{H}]^-$ (18), 317.1 $[M+\text{H}]^+$ (26)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.71 (1H, s, 5-OH), 10.86, 9.79, 9.41 (3H, s, 3×-OH), 7.55 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.45 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.78 (3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 178.4 (C-4), 164.6 (C-7), 161.7 (C-5), 156.8 (C-9), 156.1 (C-2), 149.2 (C-4'), 145.7 (C-3'), 138.1 (C-3), 121.2 (C-1'), 121.0 (C-6'), 116.2 (C-2'), 115.3 (C-5'), 104.6 (C-10), 99.0 (C-6), 94.0 (C-8), 60.1 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物**10**为3-甲氧基槲皮素。

化合物11: 无色针晶(甲醇); EI-MS m/z : 170.1 $[M]^+$ (100)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.07 (2H, brs, H-2, 6)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物**11**为没食子酸。

化合物12: 白色粉末; EI-MS m/z : 299 $[M]^+$ (5), 163.2 (100)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.33 (1H, s, 3-OH), 9.18 (2H, s, 4', 4-OH), 8.02 (1H, t, J = 5.5 Hz, -NH), 7.22 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-7), 7.01

(2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.94 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.83 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6), 6.74 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.68 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.31 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-8), 3.31 (2H, q, J = 7.6 Hz, H-8'), 2.64 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-7'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 165.8 (C=O), 156.1 (C-4'), 147.7 (C-4), 146.0 (C-3), 139.4 (C-7), 130.0 (C-1'), 129.9 (C-2', 6'), 126.9 (C-1), 120.8 (C-6), 119.0 (C-8), 116.2 (C-5), 115.6 (C-3', 5'), 114.3 (C-2), 41.1 (C-8'), 34.9 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物**12**为N-反式咖啡酰基酪氨酸。

化合物13: 白色粉末, 287~288 °C, 与β-胡萝卜苷对照品共薄层色谱, 在多种溶剂系统中展开, R_f值相同, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物**13**为β-胡萝卜苷。

化合物14: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 447.0 $[M-\text{H}]^-$ (17), 471.1 $[M+\text{Na}]^+$ (57)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.67 (1H, s, 5-OH), 10.89 (1H, s, 7-OH), 9.73 (1H, s, 4'-OH), 9.37 (1H, s, 3'-OH), 7.31 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 7.25 (1H, dd, J = 2.1, 8.3 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6), 5.26 (1H, brs, H-1"), 4.97 (1H, d, J = 3.6 Hz, 4"-OH), 4.75 (1H, d, J = 4.0 Hz, 3"-OH), 4.64 (1H, d, J = 5.2 Hz, 2"-OH), 3.98 (1H, m, H-2"), 3.51 (1H, m, H-3"), 3.22 (1H, ddd, J = 9.4, 9.0, 6.1 Hz, H-5"), 3.16 (1H, ddd, J = 9.4, 9.0, 3.6 Hz, H-4"), 0.82 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-6"); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 178.2 (C-4), 164.6 (C-7), 161.8 (C-5), 157.8 (C-9), 156.9 (C-2), 148.9 (C-4'), 145.7 (C-3'), 134.7 (C-3), 121.6 (C-6'), 121.2 (C-1'), 116.1 (C-2'), 115.9 (C-5'), 104.5 (C-10), 102.3 (C-1"), 99.1 (C-6), 94.1 (C-8), 71.6 (C-4"), 71.0 (C-3"), 70.8 (C-2"), 70.5 (C-5"), 18.0 (C-6")。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物**14**为槲皮苷。

化合物15: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 431.1 $[M-\text{H}]^-$ (13), 455.1 $[M+\text{Na}]^+$ (63)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.63 (1H, brs, 5-OH), 7.75 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.30 (1H, d, J = 1.4 Hz, H-1"), 4.97 (1H, brs, 4"-OH), 4.75 (1H, brs, 3"-OH), 4.65 (1H, brs, 2"-OH), 3.97 (1H, brdd, J = 3.0, 1.4 Hz, H-2"), 3.46 (1H, dd,

$J = 9.0, 3.0$ Hz, H-3''), 3.10 (1H, ddd, $J = 9.0, 6.0, 3.0$ Hz, H-5''), 3.10 (1H, ddd, $J = 9.0, 9.0, 3.0$ Hz, H-4''), 0.78 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.1 (C-4), 164.9 (C-7), 161.7 (C-5), 160.5 (C-4'), 157.7 (C-9), 157.0 (C-2), 134.6 (C-3), 131.0 (C-2', C-6'), 121.0 (C-1'), 115.8 (C-3', C-5'), 104.5 (C-10), 102.2 (C-1''), 99.2 (C-6), 94.2 (C-8), 71.6 (C-4''), 71.1 (C-3''), 70.8 (C-2''), 70.5 (C-5''), 17.9 (C-6'')。

以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 15 为山柰酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 16: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 447.0 [M-H]⁻ (15), 471.1 [M+Na]⁺ (62)。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.62 (1H, brs, 5-OH), 8.04 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.47 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 5.37 (1H, brs, 6''-OH), 5.08 (1H, brs, 4''-OH), 4.97 (1H, brs, 3''-OH), 4.29 (1H, brs, 2''-OH), 3.57 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-6'a), 3.42 (1H, m, H-6'b), 3.21 (1H, brdd, $J = 9.0, 8.5$ Hz, H-5''), 3.19 (1H, dd, $J = 9.0, 8.5, 5.0$ Hz, H-3''), 3.09 (1H, ddd, $J = 9.0, 8.5, 5.0$ Hz, H-4''), 3.07 (1H, ddd, $J = 9.0, 7.6, 5.0$ Hz, H-2''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.9 (C-4), 164.7 (C-7), 161.7 (C-5), 160.4 (C-4'), 156.9 (C-9), 156.7 (C-2), 133.6 (C-3), 131.4 (C-2', C-6'), 121.4 (C-1'), 115.6 (C-3', C-5'), 104.4 (C-10), 101.3 (C-1''), 99.2 (C-6), 94.1 (C-8), 78.0 (C-5''), 76.9 (C-3''), 74.7 (C-2''), 70.4 (C-4''), 61.3 (C-6'')。

以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 16 为山柰酚-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 17: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 599.0 [M-H]⁻ (18), 623.1 [M+Na]⁺ (16)。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.54 (1H, s, 5-OH), 9.00~10.00 (3H, brs, 3×-OH), 7.35 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 7.32 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.96 (2H, brs, H-2'', 6''), 6.90 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.51 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-1''), 5.48 (1H, dd, $J = 3.1, 1.5$ Hz, H-2''), 5.14 (1H, brs, 4''-OH), 3.78 (1H, dd, $J = 8.8, 3.1$ Hz, H-3''), 3.53 (1H, brs, 3''-OH), 3.28 (1H, dd, $J = 9.0, 8.8$ Hz, H-4''), 3.25 (1H, dd, $J = 9.0, 5.8$ Hz, H-5''), 0.93 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.9 (C-4), 165.4 (C-7''), 164.8 (C-7), 161.7 (C-5), 157.8 (C-2), 156.9 (C-9), 149.0 (C-4'),

145.9 (C-3'', 5''), 145.7 (C-3'), 139.0 (C-4''), 133.8 (C-3), 121.6 (C-6'), 121.0 (C-1'), 119.7 (C-1''), 116.1 (C-2'), 116.0 (C-5'), 109.3 (C-2'', 6''), 104.5 (C-10), 99.3 (C-1''), 98.8 (C-6), 94.2 (C-8), 72.2 (C-2''), 72.1 (C-4''), 71.2 (C-5''), 69.0 (C-3''), 18.0 (C-6'')。

以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 17 为 2''-O-没食子酰基槲皮苷。

化合物 18: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 301.0 [M-H]⁻ (11), 303.1 [M+H]⁺ (12)。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, brs, 3-OH), 9.59 (1H, brs, 3'-OH), 9.35 (1H, brs, 2'-OH), 7.68 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2''), 7.54 (1H, dd, $J = 8.5, 2.1$ Hz, H-6''), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。

以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 18 为槲皮素。

化合物 19: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 615.0 [M-H]⁻ (42), 617.1 [M+H]⁺ (5), 639.1 [M+Na]⁺ (35)。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.58 (1H, s, 5-OH), 10.85 (1H, brs, -OH), 9.77 (1H, brs, -OH), 9.26 (1H, brs, -OH), 7.61 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-6''), 7.54 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2''), 7.04 (2H, s, H-2'', 6''), 6.85 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.80 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1''), 5.43 (1H, brs, 6''-OH), 5.23 (1H, brs, 4''-OH), 4.99 (1H, dd, $J = 9.4, 8.4$ Hz, H-2''), 4.38 (1H, brs, 3''-OH), 3.64 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-6'a), 3.53 (1H, dd, $J = 11.2, 5.2$ Hz, H-6'b), 3.44 (1H, dd, $J = 9.4, 8.5$ Hz, H-3''), 3.37 (1H, dd, $J = 9.4, 8.5$ Hz, H-5''), 3.25 (1H, dd, $J = 9.4, 8.5$ Hz, H-4''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.5 (C-4), 165.5 (C-7''), 164.6 (C-7), 161.7 (C-5), 156.7 (C-2, 9), 149.1 (C-4'), 145.9 (C-3'', 5''), 145.4 (C-3'), 138.8 (C-4''), 133.1 (C-3), 122.4 (C-6'), 121.4 (C-1'), 120.1 (C-1''), 116.4 (C-5'), 115.7 (C-2'), 109.4 (C-2'', 6''), 104.4 (C-10), 99.1 (C-6), 98.7 (C-1''), 93.9 (C-8), 78.3 (C-3''), 74.8 (C-5''), 74.6 (C-2''), 70.6 (C-4''), 61.3 (C-6'')。

以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 19 为 2''-O-没食子酰基陆地棉苷。

化合物 20: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 463.0 [M-H]⁻ (13), 487.1 [M+Na]⁺ (31)。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.69 (1H, s, 5-OH), 10.75 (1H, brs, OH), 9.25 (3H, brs, 3×-OH), 6.89 (2H, s, H-2', 6'), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz,

H-6), 5.20 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1'), 4.97 (1H, brs, 4"-OH), 4.75 (1H, brs, 3"-OH), 4.65 (1H, brs, 2"-OH), 3.99 (1H, dd, $J = 3.1, 1.6$ Hz, H-2'), 3.56 (1H, dd, $J = 9.3, 3.1$ Hz, H-3'), 3.36 (1H, dq, $J = 9.4, 6.2$ Hz, H-5'), 3.16 (1H, t, $J = 9.4$ Hz, H-4'), 0.85 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.2 (C-4), 164.7 (C-7), 161.8 (C-5), 157.9 (C-9), 156.9 (C-2), 146.2 (C-2', 6'), 136.9 (C-4'), 134.7 (C-3), 120.1 (C-1'), 108.4 (C-3', 5'), 104.5 (C-10), 102.4 (C-1'), 99.1 (C-6), 94.0 (C-8), 71.7 (C-4'), 71.0 (C-3'), 70.8 (C-2'), 70.5 (C-5'), 18.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 20 为杨梅苷。

化合物 21: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 319.0 [M-H]⁻ (66), 321.1 [M+H]⁺ (26), 343.1 [M+Na]⁺ (25)。

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.29 (1H, s, H-7), 6.00~8.00 (3H, brs, 3×-OH), 4.40 (1H, dd, $J = 7.8, 1.7$ Hz, H-9), 4.09 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, -CH₂-CH₃), 2.98 (1H, dd, $J = 18.7, 7.8$ Hz, H-10a), 2.45 (1H, dd, $J = 18.7$ Hz, $J = 1.7$ Hz, H-10b), 1.18 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, -CH₂-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 193.5 (C-11), 172.5 (C-12), 160.6 (C-8), 150.2 (C-6), 146.2 (C-2), 144.2 (C-4), 140.9 (C-5), 139.0 (C-3), 115.3 (C-3a), 113.3 (C-7a), 108.5 (C-7), 61.1 (-CH₂-CH₃), 41.2 (C-9), 37.5 (C-10), 14.3 (-CH₂-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 21 为短叶苏木酚酸乙酯。

化合物 22: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 247.0 [M-H]⁻ (2)。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.29 (1H, s, H-7), 3.18 (2H, d, $J = 3.6$ Hz, H-9), 2.52 (2H, d, $J = 3.6$ Hz, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 196.0 (C-11), 161.0 (C-8), 149.8 (C-6), 145.4 (C-2), 144.7 (C-4), 141.9 (C-5), 140.9 (C-3), 115.9 (C-3a), 113.5 (C-7a), 108.4 (C-7), 33.5 (C-10), 24.3 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 22 为短叶苏木酚。

化合物 23: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 639 [M-H]⁻ (15), 641 [M+H]⁺ (31), 663 [M+Na]⁺ (50)。

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.62 (1H, s, 5-OH), 6.07 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 6.31 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 7.52 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.67 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 5.39 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 7.20 (1H, brs, H-2''), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 6.92 (1H, brd,

$J = 8.1$ Hz, H-6''), 7.37 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7''), 6.25 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-8''), 3.40~4.70 (5H, m, H-2''~6''), 3.80 (3H, s, 3''-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.7 (C-4), 166.7 (C-9''), 161.6 (C-5), 156.8 (C-9), 156.4 (C-2), 149.8 (C-4''), 149.1 (C-4'), 148.3 (C-3''), 145.6 (C-7''), 145.4 (C-3'), 133.8 (C-3), 125.9 (C-1''), 123.6 (C-6''), 122.4 (C-6'), 121.4 (C-1'), 116.3 (C-2'), 115.9 (C-5''), 115.7 (C-5'), 114.3 (C-8''), 111.4 (C-2''), 103.7 (C-10), 102.2 (C-1'), 99.4 (C-6), 94.1 (C-8), 73.4 (C-5''), 73.3 (C-3''), 71.5 (C-2''), 68.8 (C-4''), 63.6 (C-6''), 56.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 23 为槲皮素-3-O-(6"-O-反式阿魏酰基)- β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物 24: 黄色粉末; EI-MS m/z : 308.1 [M]⁺ (52), 264.1 (100), 247.2 (36), 205.2 (28)。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.60 (1H, s, =N-H), 8.85 (1H, s, H-4), 8.43 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5), 7.35 (1H, dd, $J = 7.9, 7.5$ Hz, H-6), 7.65 (1H, dd, $J = 8.3, 7.5$ Hz, H-7), 7.82 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-8), 7.43 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-3'), 6.63 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-4'), 4.69 (2H, s, H-6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.9 (C-10), 157.8 (C-5'), 151.7 (C-2'), 141.8 (C-8a), 137.5 (C-3), 132.9 (C-1a), 132.4 (C-1), 130.3 (C-4a), 129.4 (C-7), 122.5 (C-5), 121.4 (C-5a), 121.0 (C-6), 116.2 (C-4), 113.2 (C-8), 111.5 (C-3'), 109.7 (C-4'), 56.4 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 24 为酒渣碱。

化合物 25: 黄色粉末; EI-MS m/z : 302.0 [M]⁺ (100)。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.43 (2H, s, H-5, 5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 159.8 (C-7, 7'), 148.8 (C-4, 4'), 141.4 (C-3, 3'), 136.8 (C-2, 2'), 113.0 (C-1, 1'), 110.1 (C-5, 5'), 106.9 (C-6, 6')。以上数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 25 为鞣花酸。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [2] 王祥培, 万德光, 吴红梅. 川产野生与栽培头花蓼挥发油的 GC-MS 分析 [J]. 贵阳中医学院学报, 2007, 29(5): 61-62.
- [3] 高玉琼, 代泽琴, 刘建华, 等. 头花蓼挥发性成分研究 [J]. 生物技术, 2005, 15(3): 55-57.
- [4] 李勇军, 骆宏丰, 王永林, 等. 头花蓼黄酮类化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2000, 35(5): 300-301.

- [5] 刘志军, 戚进, 朱丹妮, 等. 头花蓼化学成分及抗氧化活性研究 [J]. 中药材, 2008, 31(7): 995-998.
- [6] 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.
- [7] 杨阳, 杨颖博, 朱斌, 等. 头花蓼的化学成分 II [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(23): 92-94.
- [8] 于明, 李占林, 李宁, 等. 头花蓼的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(8): 633-635.
- [9] 陈旭冰, 刘晓宇, 陈光勇, 等. 头花蓼化学成分研究 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(23): 14025-14026.
- [10] 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.
- [11] Li X, Yu M, Meng D L, et al. A new chromone glycoside from *Polygonum capitatum* [J]. *Fitoterapia*, 2007, 78(7/8): 506-509.
- [12] 张丽娟, 廖尚高, 詹哲浩, 等. 头花蓼酚酸类化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(8): 1946-1947.
- [13] Dixson D D, Boddy C N, Doyle R P. Reinvestigation of coenzyme Q10 isolation from *Sporidiobolus johnsonii* [J]. *Chem Biodiv*, 2011, 8(6): 1033-1051.
- [14] 海芳, 唐旭利, 李国强. 红树植物老鼠簕中的甾醇和萜类成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(4): 597-599.
- [15] 杨秀伟, 张建业, 徐嵬, 等. 山柰昔的人肠内细菌生物转化研究 [J]. 药学学报, 2005, 40(8): 717-721.
- [16] 杨涛, 刘红娟, 程雪梅, 等. 刺山柑茎和叶的化学成分研究 [J]. 西北药学杂志, 2011, 26(1): 16-18.
- [17] 傅芃, 李廷钊, 柳润辉, 等. 田基黄黄酮类化学成分的研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(5): 283-284.
- [18] 张甦, 施蛟, 孙智华, 等. 中间锦鸡儿化学成分的研究 [J]. 中药材, 29(1): 19-20.
- [19] 吕洁, 孔令义. 田基黄的化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2007, 9(11): 12-13.
- [20] 杨锦竹, 杨晓虹, 陈滴, 等. 蚊子草化学成分的研究 (II) [J]. 中国药物化学杂志, 2012, 22(1): 44-46.
- [21] 马俊利, 李春钢, 张博男, 等. 甜荞麦花叶化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(13): 94-96.
- [22] 杨文强, 王红程, 王文婧, 等. 槟榔化学成分研究 [J]. 中药材, 2012, 35(3): 400-403.
- [23] 尹峰, 胡立宏, 楼凤昌. 罗勒化学成分的研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(1): 20-24.
- [24] 李国成, 陈楚雄, 罗嘉玲, 等. 杨梅叶降血糖有效部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(5): 863-865.
- [25] 沙东旭, 刘英华, 王龙顺, 等. 叶下珠化学成分的研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(3): 176-178.
- [26] 吴慧星, 李晓帆, 李荣, 等. 番石榴叶中抗氧化活性成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(10): 1593-1597.
- [27] 董泽军, 王飞, 王睿睿, 等. 点柄乳牛肝菌子实体中抗 HIV-1 活性成分 [J]. 中草药, 2007, 38(3): 337-339.
- [28] 杨秀伟, 郭庆梅. 蓝桉果实化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(6): 496-500.