

刺苋的化学成分研究

李洁¹, 陈全成¹, 林挺¹, 徐阳¹, 黄学敏², 邹秀红^{2*}, 陈海峰^{1*}

1. 厦门大学药学院, 福建 厦门 361005

2. 福建省永春县林业局, 福建 永春 362600

摘要: 目的 研究刺苋 *Amaranthus spinosus* 的化学成分。方法 采用大孔树脂、硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱、ODS 柱色谱等方法进行分离纯化, 利用波谱技术鉴定化合物的结构。结果 分离得到了 16 个化合物, 分别鉴定为香草醛 (1)、丁香醛 (2)、邻苯二甲酸二异丁酯 (3)、邻苯二甲酸二丁酯 (4)、对羟基苯甲醛 (5)、2-羟基苯并噻唑 (6)、丁香脂素 (7)、hydroxydihydrobovolide (8)、黑麦草内酯 (9)、蚱蜢酮 (10)、棕榈酸甘油酯 (11)、反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺 (12)、菠甾醇-3-O-β-D-葡萄糖苷 (13)、齐墩果酸-3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯苷 (14)、齐墩果酸-3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸苷 (15)、芦丁 (16)。结论 化合物 1~12、14、15 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 刺苋; 2-羟基苯并噻唑; 黑麦草内酯; 蚱蜢酮; 齐墩果酸-3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯苷

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)03-0272-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.03.007

Chemical constituents in *Amaranthus spinosus*

LI Jie¹, CHEN Quan-cheng¹, LIN Ting¹, XU Yang¹, HUANG Xue-min², ZOU Xiu-hong², CHEN Hai-feng¹

1. College of Pharmacy, Xiamen University, Xiamen 361005, China

2. Yongchun Forestry Bureau of Fujian Province, Yongchun 362600, China

Key words: *Amaranthus spinosus* L.; 2-benzothiazolol; loliolide; grasshopper ketone; 3-O-β-D-(6-O-methyl-glucuronopyranosyl) oleanolic acid

刺苋 *Amaranthus spinosus* L. 为苋科 (Amaranthaceae) 苋属 *Amaranthus* L. 植物, 该植物为多年生草本, 全草入药, 分布于华东、中南、西南及陕西等地。《中华本草》记载: 刺苋“甘, 凉; 入肺, 肝二经”。刺苋能够清热解毒、利尿、止痛、解毒消肿、杀虫疗伤; 治疗痢疾、胃出血、便血、胆囊炎、咽喉肿痛等^[1]。现代医学药理研究表明刺苋有镇痛、止血、抗炎、保肝、抗氧化等药理作用^[2-4], 但对刺苋化学成分的研究鲜见报道。本实验利用多种化学及谱学手段, 对刺苋的化学成分进行研究, 从中分离得到了 16 个化合物, 分别鉴定为香草醛 (vanillin, 1)、丁香醛 (syringaldehyde, 2)、邻苯二甲酸二异丁酯 (diisobutyl phthalate, 3)、邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate, 4)、对羟基苯甲醛 (parahydroxy benzaldehyde, 5)、2-羟基苯并噻唑

(2-benzothiazolol, 6)、丁香脂素 (syringaresinol, 7)、hydroxydihydrobovolide (8)、黑麦草内酯 (loliolide, 9)、蚱蜢酮 (grasshopper ketone, 10)、棕榈酸甘油酯 (palmitin, 11)、反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺 (*N-trans-feruloyltyramine*, 12)、菠甾醇-3-O-β-D-葡萄糖苷 (spinasterol-3-O-β-D-glucopyranoside, 13)、齐墩果酸-3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯苷 [3-O-β-D-(6-O-methyl-glucuronopyranosyl) oleanolic acid, 14]、齐墩果酸-3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸苷 (oleanolic acid-3-O-β-D-glucuronopyranoside, 15)、芦丁 (rutin, 16)。其中, 化合物 1~12、14、15 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance 400 II 型核磁共振仪 (德国 Bruker); 3200 Q-trap 质谱仪 (美国 ABI 公司);

收稿日期: 2012-11-18

基金项目: 福建省区域重大专项 (2009Y3004); 厦门市重大科技计划项目 (3502Z20100006)

作者简介: 李洁 (1987—), 女, 硕士在读。Tel: 15960256856 E-mail: nanxc@yahoo.cn

*通信作者 陈海峰 Tel: (0592)2187225 E-mail: haifeng@xmu.edu.cn

邹秀红 Tel: (0595)2388282 E-mail: zxh7778@163.com

各种色谱硅胶均系青岛海洋化工厂生产, D101 大孔树脂、ODS 和 Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司进口分装产品, N-1100 型 EYELA 旋转蒸发仪(上海 EYELA), XS205D 分析天平(瑞士梅特勒), 岛津 LC-20AD 分析型高效液相色谱仪, 岛津 LC-8A 制备型高效液相色谱仪。

植物样本由福建省永春县林业局邹秀红工程师鉴定为苋科苋属植物刺苋 *Amaranthus spinosus* L. 的全草。

2 提取与分离

取干燥刺苋全草 17 kg, 粉碎后用 6 倍量 60% 乙醇加热回流提取 4 次, 合并提取液, 减压浓缩得提取物约 4 kg, 蒸馏水溶解后离心取上清液采用 D-101 大孔吸附树脂柱色谱, 依次用水、20%、60%、95%乙醇梯度洗脱, 得到 4 个洗脱部分。

取 95%乙醇洗脱部分 4 (150 g), 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(100:0、50:1、20:1、10:1、7:3、1:1、0:100) 梯度洗脱, 得到 9 个流分(4-A~4-I), 4-A 利用硅胶柱色谱分离, 环己烷-醋酸乙酯系统梯度洗脱得到 9 个流分(4-A1~4-A9)。4-A4 经过 ODS 中低压柱色谱, 以甲醇-水系统(2:3) 洗脱和反相半制备 HPLC, 以甲醇-水系统(7:3) 纯化得到化合物 3 (19.3 mg) 和 4 (64.4 mg)。4-C 经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇系统梯度洗脱后, 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 以甲醇洗脱得到 9 个流分(4-C1~4-C9), 4-C7 经过 ODS 中低压柱色谱以甲醇-水系统(2:3) 洗脱和反相半制备 HPLC 以甲醇-水系统(3:2) 纯化得到化合物 8 (34.1 mg)。4-D 经 Sephadex LH-20 柱色谱以氯仿-甲醇(1:1) 和甲醇洗脱得到 2 个流分(4-D1~4-D2), 4-D2 经过 ODS 中低压柱色谱, 以甲醇-水(7:3) 洗脱, 得到化合物 11 (17 mg)。4-F 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 以甲醇洗脱得到结晶为化合物 13 (7.5 mg)。4-G 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 以甲醇洗脱得到 3 个流分(4-G1~4-G3), 4-G2 利用硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇系统梯度洗脱得到化合物 14 (17.8 mg) 和 15 (21.7 mg)。

取 60%乙醇洗脱部分 3 (80 g), 以柱色谱硅胶为填料, 氯仿-甲醇(100:0、20:1、9:1、8:2、2:1、1:1、1:2、0:100) 梯度洗脱, 得到 9 个流分 3-A~3-I, 3-A 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 以氯仿洗脱得到 3 个流分(3-A1~3-A3), 3-A2 经过 ODS 中低压柱色谱, 以甲醇-水(1:1) 洗脱和反

相半制备 HPLC, 以甲醇-水(28:72) 纯化得到化合物 1 (40 mg) 和 2 (12.6 mg)。3-B 经过 ODS 中低压柱色谱, 甲醇-水系统(10:90、30:70、40:60、0:100) 洗脱得到 9 个流分(3-B1~3-B9), 其中 3-B1、3-B7、3-B8 经过反相半制备 HPLC 纯化得到化合物 5 (26 mg)、6 (3.8 mg) 和 7 (23 mg)。3-C 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 以甲醇洗脱得到 3 个流分(3-C1~3-C3), 3-C1 经过反复 ODS 中低压柱色谱, 最后通过反相半制备 HPLC 纯化得到化合物 9 (34.1 mg)。3-D 经过 ODS 中低压柱色谱(甲醇-水 40:60) 和反相半制备 HPLC (甲醇-水 25:75、35:65) 纯化得到化合物 10 (12 mg) 和 12 (46 mg)。3-G 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 以甲醇洗脱得到 4 个流分(3-G1~3-G4), 3-G4 利用反相半制备 HPLC 甲醇-水系统(45:55) 纯化得到化合物 16 (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色针晶(氯仿), mp 170~172 °C, ESI-MS m/z : 151 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.84 (1H, m, 1-CHO), 7.44 (1H, m, H-2, 6), 7.06 (1H, m, H-5), 6.39 (1H, dd, $J = 16.0, 11.0$ Hz, 4-OH), 3.97 (2H, m, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 190.9 (1-CHO), 151.7 (C-4), 147.2 (C-3), 129.9 (C-1), 127.5 (C-6), 114.4 (C-5), 108.8 (C-2), 56.1 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 1 为香草醛。

化合物 2: 无色针晶(氯仿), mp 113~114 °C, ESI-MS m/z : 181 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.83 (1H, s, 1-CHO), 7.17 (2H, s, H-2, 6), 6.16 (1H, s, 4-OH), 3.98 (6H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 190.8 (1-CHO), 147.4 (C-3, 5), 140.9 (C-4), 128.4 (C-1), 106.7 (C-2, 6), 56.5 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 2 为丁香醛。

化合物 3: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 301 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.75 (2H, m, H-3, 6), 7.63 (2H, m, H-4, 5), 4.08 (4H, d, $J = 6.6$ Hz, H-1', 1''), 2.04 (2H, dp, $J = 13.4, 6.7$ Hz, H-2', 2''), 1.01 (12H, d, $J = 6.7$ Hz, H-3', 3'', 4', 4''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 167.8 (C=O), 132.2 (C-1, 2), 131 (C-4, 5), 128.5 (C-3, 6), 71.5 (C-1', 1''), 27.6 (C-2', 2''), 18.1 (C-3', 3'', 4', 4'')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 3 为邻苯二甲酸二异丁酯。

化合物 4: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 301 [M+

Na]⁺. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.68 (2H, m, H-3, 6), 7.49 (2H, m, H-4, 5), 4.27 (4H, t, $J = 6.7$ Hz, H-1', 1''), 1.68 (4H, m, H-2', 2''), 1.41 (4H, m, H-3', 3''), 0.92 (6H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4', 4''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 167.7 (C=O), 132.3 (C-1, 2), 130.9 (C-4, 5), 128.8 (C-3, 6), 65.5 (C-1', 1''), 30.6 (C-2', 2''), 19.2 (C-3', 3''), 13.7 (C-4', 4''). 以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **5**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 121 [M-H]⁻. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.78 (1H, s, 1-CHO), 7.79 (2H, m, H-2, 6), 6.93 (2H, m, H-3, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 191.4 (C-7), 163.8 (C-4), 132.1 (C-2, 6), 128.9 (C-1), 115.4 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **6**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 152 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.48 (1H, m, H-4), 7.30 (1H, td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, H-5), 7.16 (2H, m, H-6, 7); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 172.2 (C-2), 136.3 (C-9), 126.2 (C-7), 123.9 (C-8), 122.7 (C-5), 122.1 (C-6), 111.2 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为 2-羟基苯并噻唑。

化合物 **7**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 419 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.60 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 5.56 (s, 2H, H-4, 4'), 4.75 (2H, m, H-7, 7'), 4.30 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.93 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.91 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH₃), 3.11 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 147.2 (C-3, 3', 5, 5'), 134.4 (C-4, 4'), 132.1 (C-1, 1'), 102.8 (C-2, 2', 6, 6'), 86.1 (C-7, 7'), 71.8 (C-9, 9'), 56.4 (3, 3', 5, 5'-OCH₃), 54.4 (C-8, 8')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为丁香脂素。

化合物 **8**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 199 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.93 (3H, s, H-11), 1.86 (2H, m, H-6a, 6b), 1.79 (3H, s, H-12), 1.28 (4H, m, H-8, 9), 1.23 (2H, m, H-7a, 7b), 0.87 (3H, t, $J = 8.9, 4.9$ Hz, H-10); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 173.0 (C-2), 158.4 (C-4), 125.0 (C-3), 107.6 (C-5), 35.8 (C-6), 31.5 (C-7), 22.6 (C-8), 22.4 (C-9), 13.9 (C-10), 10.8 (C-11), 8.3 (C-12)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为 hydroxydihydrobovolide。

化合物 **9**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 197 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.76 (1H, s, H-7),

4.23 (1H, m, H-3), 2.44 (1H, dt, $J = 13.8, 2.6$ Hz, H-4), 2.01 (1H, dd, $J = 14.4, 2.6$ Hz, H-2), 1.78 (3H, s, H-11), 1.75 (1H, dd, $J = 14.4, 3.7$ Hz, H-4), 1.55 (1H, dd, $J = 14.4, 3.7$ Hz, H-2), 1.48 (3H, s, H-9), 1.28 (3H, s, H-10); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 184.3 (C-8), 173.0 (C-6), 111.9 (C-7), 87.6 (C-5), 65.8 (C-3), 46.6 (C-2), 45.1 (C-4), 35.8 (C-1), 29.6 (C-10), 26.1 (C-11), 25.6 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为黑麦草内酯。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 225 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.86 (1H, s, H-8), 4.35 (1H, m, H-3), 2.31 (1H, m, H-4a), 2.22 (3H, s, 13-CH₃), 1.99 (1H, m, H-2a), 1.44 (1H, m, H-4b), 1.44 (3H, s, 12-CH₃), 1.39 (3H, s, 11-CH₃), 1.38 (1H, m, H-2b), 1.17 (3H, s, 10-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 210.0 (C-7), 198.5 (C-9), 118.7 (C-6), 100.8 (C-8), 72.3 (C-5), 63.8 (C-3), 48.9 (C-2), 48.7 (C-4), 36.1 (C-1), 31.7 (C-11), 30.9 (C-13), 29.1 (C-12), 26.4 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为蚱蜢酮。

化合物 **11**: 无色片状结晶 (甲醇), mp 67~68 °C, ESI-MS m/z : 330 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.23 (1H, dd, $J = 11.7, 4.7$ Hz, H-1b), 4.17 (1H, dd, $J = 11.7, 6.1$ Hz, H-1a), 3.95 (1H, m, H-2), 3.72 (1H, dd, $J = 11.5, 4.0$ Hz, H-3b), 3.62 (1H, dd, $J = 11.5, 5.8$ Hz, H-3a), 2.37 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2'), 1.65 (2H, dt, $J = 14.6, 7.4$ Hz, H-3'), 1.29 (24H, m, 12×-CH₂), 0.90 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-16'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 174.3 (C-1'), 70.3 (C-1), 65.2 (C-2), 63.4 (C-3), 34.2 (C-2'), 31.9 (C-3'), 29.7~29.1 (C-4'~13'), 24.9 (C-14'), 22.7 (C-15'), 14.1 (C-16')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为棕榈酸甘油酯。

化合物 **12**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 313 [M+H]⁺. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.44 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 7.12 (1H, s, H-2), 7.07 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 7.03 (1H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.72 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.42 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-8), 3.88 (3H, s, 3-OCH₃), 3.47 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-8'), 2.74 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 167.8 (C-9), 155.5 (C-4'), 148.4 (C-4), 147.9 (C-3), 140.6 (C-7), 129.9 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 126.9

(C-1), 121.8 (C-6), 117.4 (C-8), 115.1 (C-5), 114.9 (C-3', 5'), 110.2 (C-2), 55 (3-OCH₃), 41.2 (C-8'), 34.4 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺。

化合物 **13**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 575 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 5.24 (1H, m, H-7), 5.20 (1H, m, H-22), 5.1 (1H, m, H-23), 3.60 (1H, m, H-3), 1.10 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-21), 0.95 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-26), 0.92 (3H, m, H-27), 0.91 (3H, m, H-29), 0.74 (3H, s, H-19), 0.61 (3H, s, H-18), 5.00 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1), 4.62 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6b), 4.44 (1H, dd, $J = 12.0, 5.2$ Hz, H-6a), 4.31 (2H, m, H-3, 4), 4.08 (2H, m, H-2, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 140.8 (C-8), 140.0 (C-22), 130.9 (C-23), 119.1 (C-7), 103.6 (C-1'), 79.9 (C-5'), 79.8 (C-3), 78.4 (C-3'), 76.7 (C-2'), 73.1 (C-4'), 64.2 (C-6'), 57.3 (C-17), 56.6 (C-14), 52.7 (C-24), 50.9 (C-9), 44.8 (C-13), 42.4 (C-20), 41.5 (C-5), 40.9 (C-12), 38.6 (C-1), 36.0 (C-4), 35.8 (C-10), 33.4 (C-25), 31.3 (C-2), 30.2 (C-6), 27.0 (C-16), 24.6 (C-28), 23.0 (C-15), 22.9 (C-11), 22.6 (C-21), 20.5 (C-26), 14.3 (C-27), 13.8 (C-19), 13.5 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为蒎甾醇-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **14**: 黄色针晶 (甲醇), mp 222~224 °C, ESI-MS m/z : 647 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.27 (1H, m, H-12), 4.40 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, GluA-H-1), 3.85 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, GluA-H-5), 3.8 (1H, s, GluA-H-4), 3.79 (3H, s, -CO₂CH₃), 3.53 (1H, t, GluA-H-3), 3.37 (1H, m, GluA-H-2), 3.26 (1H, m, H-3), 3.17 (1H, m, H-18), 0.83, 0.87, 0.93, 0.96, 0.97, 1.07, 1.18 (各 3H, s, 7 \times -CH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 180.4 (C-28), 170.0 (C-6'), 143.8 (C-13), 122.3 (C-12), 105.6 (C-1'), 89.7 (C-3), 76.1 (C-3'), 75.2 (C-5'), 73.9 (C-2'), 71.8 (C-4'), 55.6 (C-5'), 52 (C-7'), 46.2 (C-17), 45.9 (C-19), 41.5 (C-18), 41.4 (C-14), 39.2 (C-8), 38.8 (C-4), 38.4 (C-1), 36.5 (C-10), 33.5 (C-7), 32.6 (C-21), 32.4 (C-22), 32.2 (C-20), 30.2 (C-29), 27.5 (C-15), 27.1 (C-23), 25.6 (C-2), 25.1 (C-27), 23.1 (C-11), 22.7 (C-16), 22.6 (C-30), 18.0 (C-6), 16.3 (C-26), 15.6 (C-24), 14.6 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为齐墩果酸-3-*O*- β -*D*-吡喃

葡萄糖醛酸甲酯苷。

化合物 **15**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 631 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.27 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 4.40 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, GluA-H-1), 3.79 (1H, m, GluA-H-5), 3.53 (1H, t, $J = 9.4$ Hz, GluA-H-4), 3.39 (1H, t, $J = 9.4$ Hz, GluA-H-3), 3.37 (1H, s, GluA-H-2), 3.27 (1H, m, H-3), 3.18 (1H, m, H-18), 0.83, 0.87, 0.93, 0.96, 0.97, 1.07, 1.18 (各 3H, s, 7 \times -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, MeOD) δ : 180.4 (C-28), 171.3 (C-6'), 143.8 (C-13), 122.3 (C-12), 105.6 (C-1'), 89.7 (C-3), 76.3 (C-3'), 75.1 (C-5'), 73.9 (C-2'), 71.8 (C-4'), 55.6 (C-5'), 46.2 (C-17), 45.9 (C-19), 41.5 (C-18), 41.3 (C-14), 39.2 (C-8), 38.8 (C-4), 38.4 (C-1), 36.5 (C-10), 33.5 (C-7), 32.6 (C-21), 32.4 (C-22), 32.2 (C-20), 30.2 (C-29), 27.5 (C-15), 27.1 (C-23), 25.6 (C-2), 25.1 (C-27), 23.1 (C-11), 22.7 (C-16), 22.6 (C-30), 18.0 (C-6), 16.3 (C-26), 15.6 (C-24), 14.6 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为齐墩果酸-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖醛酸苷。

化合物 **16**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 611 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.69 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6'), 7.63 (1H, dd, $J = 16.1, 8.0$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6), 5.12 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1), 4.55 (1H, d, $J = 0.9$ Hz, Rha-H-1), 1.15 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 178.0 (C-4), 164.6 (C-7), 161.5 (C-5), 157.9 (C-9), 157.1 (C-2), 148.4 (C-4'), 144.4 (C-3'), 134.3 (C-3), 122.2 (C-1'), 121.7 (C-6'), 116.4 (C-5'), 114.7 (C-2'), 104.2 (C-10), 103.4 (Glc-C-1), 101.0 (Rha-C-1), 98.6 (C-6), 93.5 (C-8), 76.8 (Glc-C-3), 75.8 (Glc-C-5), 74.3 (Glc-C-2), 72.6 (Glc-C-4), 70.9 (Rha-C-3), 70.7 (Rha-C-2), 70.0 (Rha-C-4), 68.3 (Rha-C-5), 67.2 (Glc-C-6), 16.5 (Rha-C-6)。以上数据与文献比对基本一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为芦丁。

参考文献

- [1] 中华本草编辑委员会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 廖里, 郑作文. 刺苋的药理研究 [J]. 广西中医学院学报, 1999, 16(3): 107-109.
- [3] Zeashan H, Amresh G, Singh S, et al. Hepatoprotective activity of *Amaranthus spinosus* in experimental animals

- [J]. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46(11): 3417-3421.
- [4] Kumar B S, Ashok L K, Nandeesh R, *et al.* *In vitro* alpha-amylase inhibition and *in vivo* antioxidant potential of *Amaranthus spinosus* in alloxan-induced oxidative stress in diabetic rats [J]. *J Plant Biol*, 2009, 36(3): 1-5.
- [5] 何 轶, 张聿梅, 车镇涛. 伞花木茎化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(7): 1276-1279.
- [6] 罗 川, 张万年. 米邦塔仙人掌化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2011, 42(3): 437-439.
- [7] 侯志帆, 梁永红, 何礼标, 等. 灵芝双向固体发酵雷公藤后菌质化学成分变化初步研究 [J]. 中草药, 2012, 43(2): 234-237.
- [8] 黄 鹰, 常睿洁, 金慧子, 等. 观光木酚性成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(2): 176-178.
- [9] 郭立民, 邵长伦, 刘 新, 等. 海藻海蒿子化学成分及其体外抗肿瘤活性 [J]. 中草药, 2009, 40(12): 1879-1882.
- [10] 张 涛, 朴俊虹, 袁 蕾, 等. 刺五加化学成分及自由基清除活性研究 [J]. 中草药, 2012, 43(6): 1057-1060.
- [11] 苏丽丽, 唐旭利, 张 婧, 等. 中国南海海底柏柳珊瑚化学成分研究 [J]. 中国海洋药物杂志, 2011, 30(5): 18-22.
- [12] 刘玉波, 成向荣, 覃江江, 等. 毛红椿的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2011, 9(2): 115-119.
- [13] 张 颖, 姜 坤, 杨利军, 等. 平卧菊三七叶化学成分分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 26(5): 337-339.
- [14] 李胜华, 李爱民, 伍贤进. 接骨草化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1502-1504.
- [15] 黄孝春, 郭跃伟, 王峥涛, 等. 苍白秤钩风化学成分的研究 [J]. 中草药, 2003, 34(2): 101-104.
- [16] 严 岚, 金慧子, 聂利月, 等. 显脉旋覆花化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(2): 258-261.
- [17] 李 娟, 毕志明, 肖雅洁, 等. 怀牛膝的三萜皂苷成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(3): 178-180.
- [18] 刘素娟, 张现涛, 王文明, 等. 水椴子化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(2): 238-241.