

华山参化学成分研究

赵森淼^{1,2}, 俞桂新^{1,2*}, 王峥涛^{1,2*}

1. 上海中医药大学中药研究所 教育部中药标准化重点实验室, 上海 201203

2. 上海市中药标准化研究中心, 上海 201203

摘要: 目的 研究漏斗泡囊草 *Physochlaina infundibularis* 根及根茎(华山参)的化学成分。方法 综合运用硅胶、反相硅胶、大孔树脂、微孔树脂、Sephadex LH-20 柱色谱法对华山参乙醇提取物不同萃取部位进行系统分离, 并通过理化性质和谱学数据鉴定化合物结构。结果 从华山参中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为莨菪碱(1)、东莨菪碱(2)、山莨菪碱(3)、东莨菪素(4)、东莨菪苷(5)、伞形花内酯(6)、6, 7-二甲氧基香豆素(7)、3-甲氧基槲皮素(8)、异槲皮苷(9)、山柰酚-7-O-β-D-葡萄糖苷(10)、丁香脂素(11)、原儿茶酸(12)、对羟基苯甲酸甲酯(13)、邻羟基苯甲酸(14)、托品酸(15)、对羟基苯甲酸(16)、棕榈酸(17)。结论 化合物 7~17 为首次从泡囊草属植物中分离得到, 化合物 5 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 华山参; 泡囊草属; 莨菪碱; 东莨菪素; 6, 7-二甲氧基香豆素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)08-0938-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.08.003

Chemical constituents from roots and rhizomes of *Physochlaina infundibularis*

ZHAO Sen-miao^{1,2}, CHOU Gui-xin^{1,2}, WANG Zheng-tao^{1,2}

1. Key Laboratory of Chinese Medicines Standardization, Ministry of Education, Institute of Chinese Materia Medica, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

2. Shanghai R&D Centre for Standardization of Chinese Medicines, Shanghai 201203, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the dried roots and rhizomes of *Physochlaina infundibularis*.

Methods Repeated chromatography with silica gel, macroporous resin, MCI, and Sephadex LH-20 columns was used to isolate the chemical constituents and their structures were elucidated based on physicochemical properties and spectral data. **Results** Seventeen compounds were isolated and identified as hyoscyamine (1), scopolamine (2), anisodamine (3), scopoletin (4), scopolin (5), umbelliferone (6), 6, 7-dimethoxycoumarin (7), 3-methoxyquercetin (8), isoquercetin (9), kaempferol-7-O-β-D-glucoside (10), syringarenol (11), protocatechuic acid (12), methyl 4-hydroxybenzoate (13), 2-hydroxybenzoic acid (14), tropic acid (15), 4-hydroxybenzoic acid (16), and palmitic acid (17). **Conclusion** Compounds 7—17 are firstly obtained from the plants in *Physochlaina* G. Don, and compound 5 is firstly obtained from *P. infundibularis*.

Key words: roots and rhizomes of *Physochlaina infundibularis*; *Physochlaina* G. Don; hyoscyamine; scopolin; 6, 7-dimethoxycoumarin

华山参为茄科泡囊草属植物漏斗泡囊草 *Physochlaina infundibularis* Kuang 的干燥根及根茎, 最早见于清代赵学敏所著的《本草纲目拾遗》, 又名华山人参、热参、秦参、白毛参、醉汉草等, 多年生草本, 是我国特产药用植物, 主要分布于陕西秦岭中部到东部、河南西部和南部、山西南部, 已列为国家二级保护植物^[1]。其根入药, 性热, 味甘、微苦、涩, 具有滋补强壮、平喘止咳、补虚温

中、安神镇静、除风寒、健脾胃等作用。功能主治寒痰咳嗽, 心悸失眠易惊等症^[2], 在民间常作为治疗哮喘、肺癆的特效药^[3]。

托品烷类生物碱是泡囊草属植物的一类重要特征成分, 华山参还含有香豆素类、黄酮类、甾醇类、氨基酸、多糖类、还原糖等化学成分。本实验对华山参 90%乙醇提取物的不同萃取部位进行分离纯化, 得到 17 个化合物, 分别鉴定为莨菪碱

收稿日期: 2012-11-27

基金项目: 上海市科委计划项目“常用有毒中药质量控制方法和安全标准研究”(09dZ1972800)

作者简介: 赵森淼, 男, 安徽人, 硕士研究生, 从事中药活性成分与质量标准的研究。

*通信作者 俞桂新 Tel: (021)50271706 E-mail: chouguxin@yahoo.com.cn

王峥涛 Tel: (021)51322507 E-mail: wangzht@hotmail.com

(hyoscyamine, **1**)、东莨菪碱 (scopolamine, **2**)、山莨菪碱 (anisodamine, **3**)、东莨菪素 (scopoletin, **4**)、东莨菪苷 (scopolin, **5**)、伞形花内酯 (umbelliferone, **6**)、6, 7-二甲氧基香豆素 (6, 7-dimethoxycoumarin, **7**)、3-甲氧基槲皮素 (3-methoxyquercetin, **8**)、异槲皮苷 (isoquercitin, **9**)、山柰酚-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (kaempferol-7-*O*- β -D-glucoside, **10**)、丁香脂素 (syringarenol, **11**)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, **12**)、对羟基苯甲酸甲酯 (methyl 4-hydroxybenzoate, **13**)、邻羟基苯甲酸 (2-hydroxybenzoic acid, **14**)、托品酸 (tropic acid, **15**)、对羟基苯甲酸 (4-hydroxybenzoic acid, **16**)、棕榈酸 (palmitic acid, **17**)。化合物 **7**~**17** 为首次从泡囊草属植物中分离得到, 化合物 **5** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

AV-400/500 型核磁共振光谱仪 (德国 Bruker 公司); LCQ Deca Xp plus 型 ESI-MS 联用仪 (美国 Thermo 公司); ODS (40~60 μ m, 美国 Sepax 公司); Sephadex LH-20 凝胶 (瑞典 GE 公司); MCI Gel (75~150 μ m, 日本三菱公司); 薄层色谱、柱色谱硅胶级薄层色谱硅胶板均为青岛海洋化工厂产品; 药材提取试剂为工业纯, 色谱试剂为分析纯, 均为国药集团上海化学试剂公司产品。

华山参药材 (产地: 河南) 由中新药业天津第六中药厂提供, 经上海中医药大学中药研究所俞桂新研究员鉴定为泡囊草属植物漏斗泡囊草 *Physochlaina infundibularis* Kuang 的干燥地下部分, 标本 (080919) 保存于上海中药标准化研究中心。

2 提取与分离

华山参药材 25 kg, 用 4 倍量 90% 工业乙醇加热回流提取 5 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩并干燥得总浸膏 3 500 g。用水混悬后, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 回收溶剂并减压浓缩得石油醚部位 300 g, 醋酸乙酯部位 240 g、正丁醇部位 900 g。石油醚部位 300 g, 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯系统梯度洗脱 (10: 1 $\rightarrow$ 1: 1), 得到 8 个馏份 (Fr. 1~8), Fr. 4 与 Fr. 6 经反复硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯系统洗脱, 得到化合物 **7** (23 mg)、**17** (52 mg)。醋酸乙酯部位 240 g, 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇系统梯度 (50: 1 $\rightarrow$ 5: 1) 洗脱, 所得各部分再通过硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱分离纯化, 得到化合物 **4** (2 130 mg)、**5** (42 mg)、**6** (74

mg)、**13** (38 mg)、**14** (25 mg)。正丁醇部位用温水溶解, 氨水调 pH 9.5, 以二氯甲烷萃取, 获得总碱部分, 以不同浓度的乙醇为洗脱剂将得到的总碱部分经 MCI 柱处理, 20% 乙醇洗脱部分经 ODS 反相柱色谱, Sephadex LH-20 凝胶柱分离纯化, 得到化合物 **1** (280 mg)、**3** (420 mg)、**15** (650 mg); 50% 乙醇洗脱部分经硅胶 (300~400 目) 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (20: 1) 洗脱, 得到化合物 **2** (110 mg)。萃取完总碱部分后的碱水层经 10% 的盐酸调中性后, 经 MCI 处理分段, 用硅胶、Sephadex LH-20 分离, 得到化合物 **8** (85 mg)、**9** (47 mg)、**10** (35 mg)、**11** (23 mg)、**12** (60 mg)、**16** (55 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶 (甲醇), mp 113~114 $^{\circ}$ C, ESI-MS m/z : 289 $[M-H]^{-}$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.23~7.35 (5H, m, H-2'~6'), 5.05 (1H, m, H-3), 3.81 (2H, m, H-9'), 2.23 (3H, s, -NCH₃), 1.69~2.31 (4H, m, H-2, 4, 6, 7); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 172.9 (C-8'), 137.2 (C-1'), 130.0 (C-3', 5'), 129.3 (C-2', 6'), 128.9 (C-4'), 65.9 (C-3), 64.5 (C-9'), 63.7 (C-1, 5), 55.9 (C-7'), 48.4 (-NCH₃), 35.7 (C-2, 4), 30.7 (C-7), 24.7 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为莨菪碱。

化合物 **2**: 淡黄色油状液体 (甲醇), mp 57~58 $^{\circ}$ C, ESI-MS m/z : 305 $[M+H]^{+}$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.24~7.37 (5H, m, H-2'~6'), 5.03 (2H, m, H-3), 3.75 (2H, m, H-9'), 3.52 (1H, d, J = 3.2 Hz, m, H-6), 3.21 (1H, m, H-5), 3.11 (1H, m, H-1), 2.99 (1H, d, J = 3.2 Hz, H-7), 2.47 (3H, s, -NCH₃), 2.16 (1H, dt, J = 5.2, 16.0 Hz, H-4), 2.09 (1H, dt, J = 5.2, 16.0 Hz, H-4), 1.66 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-2b), 1.45 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-2a); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 172.8 (C-8'), 137.5 (C-1'), 129.9 (C-3', 5'), 129.2 (C-2', 6'), 128.8 (C-4'), 67.3 (C-3), 64.5 (C-9'), 58.7 (C-6), 56.6 (C-1, 7), 56.3 (C-5), 56.0 (C-7'), 39.4 (C-NCH₃), 29.8 (C-4), 29.7 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为东莨菪碱。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇), mp 106~107 $^{\circ}$ C, ESI-MS m/z : 307 $[M+H]^{+}$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.23~7.35 (5H, m, H-2'~6'), 3.01 (1H, m, H-1), 5.02 (2H, m, H-3), 4.20 (1H, m, H-6), 3.82 (2H, m, H-9'), 3.01 (1H, m, H-5), 2.18 (3H, s, -NCH₃), 2.14 (1H, dt, J = 5.2, 16.0 Hz, H-4a), 2.02 (1H, dt, J =

5.2, 16.0 Hz, H-4e), 1.65 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2e), 1.46 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2a), 1.27 (1H, m, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 172.8 (C-8'), 137.4 (C-1'), 129.5 (C-3', 5'), 129.3 (C-2', 6'), 128.5 (C-4'), 73.8 (C-6), 73.1 (C-5), 70.1 (C-1), 68.3 (C-3), 64.5 (C-9'), 56.2 (C-7'), 39.5 (-NCH₃), 37.1 (C-7), 36.7 (C-2), 34.9 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为山茛菪碱。

化合物 **4**: 淡黄色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 203~206 °C, ESI-MS m/z : 193 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.59 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 6.90 (1H, s, H-8), 6.82 (1H, s, H-5), 6.26 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 3.96 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 161.5 (C-2), 150.2 (C-10), 149.7 (C-7), 149.1 (C-6), 143.9 (C-4), 112.6 (C-3) 110.8 (C-9), 107.5 (C-5), 102.4 (C-8), 55.7 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为东茛菪素。

化合物 **5**: 无色针晶 (甲醇), mp 216~217 °C, ESI-MS m/z : 353 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.96 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-4), 7.28 (1H, s, H-8), 7.15 (1H, s, H-5), 6.36 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 3.81 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 160.7 (C-2), 150.5 (C-7), 149.4 (C-9), 145.6 (C-6), 143.9 (C-4), 113.5 (C-3), 112.6 (C-10), 109.8 (C-5), 109.7 (C-1'), 103.6 (C-8), 73.6 (C-2'), 78.1 (C-3'), 69.5 (C-4'), 77.8 (C-5'), 62.3 (C-6'), 56.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为东茛菪苷。

化合物 **6**: 白色粉末 (二氯甲烷-甲醇), mp 226~227 °C, ESI-MS m/z : 163 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.51 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.03 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5), 6.92 (1H, dd, $J = 8.3, 1.8$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 171.5 (C-2), 149.3 (C-9), 146.8 (C-4), 146.5 (C-7), 127.9 (C-5), 122.7 (C-6), 116.5 (C-10), 116.2 (C-3), 115.0 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为伞形花内酯。

化合物 **7**: 无色针晶 (二氯甲烷), mp 144~145 °C, ESI-MS m/z : 205 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-4), 6.99 (1H, s, H-8), 6.73 (1H, s, H-5), 6.15 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 3.90 (6H, s, 6, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 162.2 (C-2), 153.1 (C-7), 149.1 (C-9), 145.6 (C-6), 144.7

(C-4), 114.5 (C-3), 109.8 (C-10), 108.2 (C-5), 99.5 (C-8), 55.6 (7-OCH₃), 55.5 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为 6, 7-二甲氧基香豆素。

化合物 **8**: 黄色针晶 (二氯甲烷), mp 269~273 °C, ESI-MS m/z : 317 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.83 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2'), 7.67 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 7.13 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.61 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.43 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 3.97 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 177.1 (C-4), 162.2 (C-7), 161.0 (C-5), 156.3 (C-9), 155.9 (C-2), 147.0 (C-4'), 144.6 (C-3'), 138.1 (C-3), 122.3 (C-1'), 122.1 (C-6'), 115.3 (C-2'), 115.1 (C-5'), 103.7 (C-10), 98.2 (C-6), 93.2 (C-8), 59.5 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 3-甲氧基槲皮素。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇), mp 218~220 °C, ESI-MS m/z : 465 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.67 (1H, s, H-2'), 7.52 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.67 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.32 (1H, s, H-8), 6.13 (1H, s, H-6), 5.21 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 2.97~3.72 (6H, m, H-2''~7''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 178.5 (C-4), 165.9 (C-7), 162.8 (C-5), 158.2 (C-2), 150.8 (C-4'), 145.8 (C-3'), 135.7 (C-3), 122.6 (C-1'), 118.0 (C-6'), 116.4 (C-5'), 115.7 (C-2'), 104.3 (C-1''), 101.3 (C-6), 93.2 (C-8), 77.2 (C-3''), 75.5 (C-5''), 69.4 (C-4''), 61.0 (C-7'')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为异槲皮苷。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇), mp 266~268 °C, ESI-MS m/z : 286 $[\text{M}-\text{Glc}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 10.42 (1H, s, 3-OH), 8.86 (1H, s, 4'-OH), 7.16 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.97 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.62 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 3.28~5.05 (6H, m, H-2''~7''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 177.2 (C-4), 163.7 (C-7), 160.9 (C-5), 156.7 (C-4'), 156.5 (C-9), 147.4 (C-2), 137.1 (C-3), 125.8 (C-2', 6'), 122.1 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 103.2 (C-10), 99.2 (C-6), 93.6 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为山柰酚-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末 (二氯甲烷), mp 182~183 °C, ESI-MS m/z : 419 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.63 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 5.53 (2H, s, 4, 4'-OH), 4.77 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7, 7'), 4.21

(2H, dd, $J = 9.0, 6.5$ Hz, H-9a, 9a'), 3.92 (12H, s, 5, 5'-OCH₃, H-3, 3'), 3.88 (2H, dd, $J = 9.0, 3.5$ Hz, H-9b, 9b'), 3.09~3.12 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 146.7 (C-3, 3', 5, 5'), 134.1 (C-4, 4'), 132.2 (C-1, 1'), 102.4 (C-2, 2', 6, 6'), 85.9 (C-7, 7'), 70.7 (C-9, 9'), 55.9 (5, 5'-OCH₃, C-3, 3'), 54.0 (C-8, 8')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为丁香脂素。

化合物 **12**: 褐色针晶(甲醇), mp 201~202 °C, ESI-MS m/z : 155 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 7.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.78 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 170.5 (C-7), 151.8 (C-4), 146.3 (C-3), 124.1 (C-6), 123.4 (C-1), 118.0 (C-2), 116.0 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为原儿茶酸。

化合物 **13**: 白色针晶(二氯甲烷), mp 123~126 °C, ESI-MS m/z : 153 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 9.84 (1H, s, -COOH), 7.69 (2H, d, $J = 6.2$ Hz, H-2, 6), 6.87 (2H, d, $J = 6.2$ Hz, H-3, 5), 4.76 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 166.9 (-COOH), 160.4 (C-1), 129.8 (C-3, 5), 121.4 (C-4), 114.3 (C-2, 6), 51.2 (-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为对羟基苯甲酸甲酯。

化合物 **14**: 白色针晶(甲醇), mp 156~159 °C, ESI-MS m/z : 139 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.85 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 7.48 (1H, dd, $J = 8.0, 7.8$ Hz, H-5), 6.91 (1H, dd, $J = 8.0, 7.8$ Hz, H-6), 6.87 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 172.2 (C-1), 161.8 (C-3), 135.8 (C-5), 130.2 (C-7), 118.6 (C-6), 116.7 (C-4), 112.4 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为邻羟基苯甲酸。

化合物 **15**: 白色针晶(甲醇), mp 117 °C, ESI-MS m/z : 167 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.37~7.49 (5H, m, H-2~5), 3.83 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-6), 3.51 (1H, dd, $J = 7.8, 12.8$ Hz, H-8), 3.33 (1H, dd, $J = 7.3, 12.8$ Hz, H-8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 178.9 (C-9), 133.7 (C-1), 129.7 (C-2, 6), 128.8 (C-3, 5), 128.1 (C-4), 64.3 (C-8), 55.1 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为托品酸。

化合物 **16**: 白色针晶(甲醇), mp 215 °C, ESI-MS m/z : 139 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (500 Hz, CD₃OD) δ :

7.84 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2, 6), 6.86 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (125 Hz, CD₃OD) δ : 168.6 (-COOH), 160.2 (C-4), 129.7 (C-2, 6), 120.1 (C-1), 113.8 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **17**: 白色蜡状粉末(甲醇), mp 62~63 °C, ESI-MS m/z : 257 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 2.29 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.25 (24H, s, -CH₂), 0.90 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-16); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 176.7 (C-1), 34.1 (C-2), 31.5 (C-14), 28.5~29.1 (C-4~13), 24.4 (C-3), 22.1 (C-15), 13.9 (C-16)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **17** 为棕榈酸。

参考文献

- [1] 杨得坡. 河南伏牛山区十三种野生名贵中药材的生长环境与现状 [J]. 中药材, 1999, 10(22): 493-496.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2000.
- [3] 国家中医药管理局. 中华本草 (上册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1996.
- [4] 李振宇, 杨炳友, 夏永刚, 等. 洋金花中生物碱类成分的分离与鉴定 [J]. 中医学报, 2010, 38(5): 92-94.
- [5] 王国兴, 李丽云, 沈联芳, 等. 山莨菪碱和樟柳碱的 NMR 研究 [J]. 波谱学杂志, 1987, 4(3): 247-251.
- [6] 钱正明, 李会军, 齐芳芳, 等. 红花忍冬的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(15): 1132-1134.
- [7] 张朝凤, 张紫佳, 张 勉, 等. 大果飞蛾藤的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(2): 94-95.
- [8] 冯宝民, 裴月湖. 柚皮中的香豆素类化学成分的研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(4): 253-255.
- [9] 王 菲, 袁胜涛, 朱丹妮. 肿节风抗肿瘤活性部位的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(3): 174-178.
- [10] 李 昉, 李晓明, 王斌贵. 海洋红树林植物木榄化学成分研究 [J]. 海洋科学, 2010, 34(10): 24-26.
- [11] 钱景时, 张彬锋, 王 玮, 等. 冬青叶兔唇花化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(5): 869-872.
- [12] 刘 晖, 倪京满. 当归地上与地下部分挥发油的比较研究 [J]. 西北药学杂志, 2004, 19(3): 105-107.
- [13] 赵 莹, 刘 飞, 娄红祥. 龙葵化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 33(4): 555-556.
- [14] 贾 陆, 郭海波, 敬林林. 地桃花化学成分研究 II-酚酸类等化学成分 [J]. 中国医药工业杂志, 2009, 40(10): 746-749.
- [15] 张幸国, 田景奎. 猫爪草化学成分的研究 (III) [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(19): 1460-1461.
- [16] 姜艳艳, 段以以, 刘 洋, 等. 远志化学成分分离与结构鉴定 [J]. 北京中医药大学学报, 2011, 34(2): 122-125.
- [17] 李振宇, 匡海学, 夏永刚, 等. 洋金花的化学成分研究 (IV) [J]. 中医药信息, 2010, 27(6): 142-143.
- [18] 梁侨丽, 孔丽娟, 吴启南, 等. 三棱的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(6): 1061-1064.
- [19] 单承莺, 叶永浩, 姜洪芳, 等. 灯心草化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(3): 375-376.