

宽苞水柏枝化学成分研究

刘佳宝, 张 瑛, 崔保松, 李 帅

中国医学科学院, 北京协和医学院药物研究所 天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 北京 100050

摘要: **目的** 研究宽苞水柏枝 *Myricaria bracteata* 的化学成分。**方法** 应用多种色谱技术进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。**结果** 从宽苞水柏枝嫩枝 95%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位和大孔树脂 30%乙醇洗脱部分中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为丁香脂素 (1)、(-)-南烛木脂酚 (2)、(-)-异落叶松脂素 (3)、*N*-反式阿魏酰基酪胺 (4)、*N*-反式阿魏酰基-3-甲氧基酪胺 (5)、*N*-反式阿魏酰基-2'-甲氧基酪胺 (6)、山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸-6"-甲酯 (7)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸-6"-甲酯 (8)、槲皮苷 (9)、鼠李柠檬素 (10)、没食子酸 (11)、没食子酸甲酯 (12)、*E*-咖啡酸 (13)、*E*-阿魏酸 (14)。**结论** 化合物 1~6、14 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 7、8、12、13 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 宽苞水柏枝; 丁香脂素; (-)-南烛木脂酚; (-)-异落叶松脂素; *N*-反式阿魏酰基酪胺

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)19-2661-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.19.006

Chemical constituents from twigs of *Myricaria bracteata*

LIU Jia-bao, ZHANG Ying, CUI Bao-song, LI Shuai

State Key Laboratory of Bioactive Substance and Function of Natural Medicines, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the twigs of *Myricaria bracteata*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography. Their structures were identified on the basis of spectroscopic data, such as NMR, MS, and physicochemical properties. **Results** Fourteen compounds were isolated from *M. bracteata* and identified as syringaresinol (1), (-)-lyoniresinol (2), (-)-isolariciresinol (3), *N*-trans-feruloyltyramine (4), *N*-trans-feruloyl-3-methoxytyramine (5), *N*-trans-feruloyl-2'-methoxytyramine (6), kaempferol-3-*O*- β -D-glucuronic acid methylester (7), quercetin-3-*O*- β -D-glucuronic acid methylester (8), quercitrin (9), rhamnocitrin (10), gallic acid (11), gallicin (12), *E*-caffeic acid (13), and *E*-ferulic acid (14). **Conclusion** Compounds 1—6 and 14 are isolated from the plants of this genus for the first time. Compounds 7, 8, 12, and 13 are isolated from the twigs of *M. bracteata* for the first time.

Key words: twigs of *Myricaria bracteata*; syringaresinol; (-)-lyoniresinol; (-)-isolariciresinol; *N*-trans-feruloyltyramine

宽苞水柏枝 *Myricaria bracteata* Royle 为怪柳科 (Tamaricaceae) 水柏枝属植物, 主要分布于我国西藏、青海、甘肃、新疆等地, 其嫩枝入药, 为藏药水柏枝的主要来源之一。水柏枝为常用藏药, 其来源为怪柳科植物水柏枝 *M. germanica* (L.) Desv. 及同属多种植物的嫩枝, 藏药名“翁布”, 其性平, 味甘、咸、辛, 具有疏风解表、透疹、止咳、清热解毒之功效, 治麻疹不透、风湿痹痛、癣等症^[1-2]。水柏枝现为治疗风湿、类风湿性关节炎等症的复方

藏药的主要药材, 如奇正消痛贴、金诃甘露药浴液、六味悬钩子汤等。药理活性研究表明其具有抗炎^[3]、抗菌^[4]、细胞免疫^[5]、抗疲劳^[6]和抗氧化^[7]等作用。为明确其抗炎活性成分, 为其临床应用提供物质基础, 本研究对藏药水柏枝来源之一的宽苞水柏枝的抗炎活性部位进行了系统研究。在前期研究工作的基础上^[8], 继续对醋酸乙酯和大孔树脂 30%乙醇洗脱部分进行研究, 分离得到了 14 个化合物, 分别鉴定为丁香脂素 (syringaresinol, 1)、(-)-南烛

收稿日期: 2013-07-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21072233)

作者简介: 刘佳宝 (1988—), 男, 博士研究生, 研究方向为中药有效成分及标准物质的研究。E-mail: liujiabao@imm.ac.cn

*通信作者 李 帅 Tel: (010)63164628 E-mail: lishuai@imm.ac.cn

木脂酚 [(-)-lyoniresinol, 2]、(-)-异落叶松脂素 [(-)-isolariciresinol, 3]、*N*-反式阿魏酰基酪胺 (*N-trans*-feruloyltyramine, 4)、*N*-反式阿魏酰基-3-甲氧基酪胺 (*N-trans*-feruloyl-3-methoxytyramine, 5)、*N*-反式阿魏酰基-2'-甲氧基酪胺 (*N-trans*-feruloyl-2'-methoxytyramine, 6)、山柰酚-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖醛酸-6"-甲酯 (kaempferol-3-*O*- β -*D*-glucuronic acid methylester, 7)、槲皮素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖醛酸-6"-甲酯 (quercetin-3-*O*- β -*D*-glucuronic acid methylester, 8)、槲皮苷 (quercitrin, 9)、鼠李柠檬素 (rhamnocitrin, 10)、没食子酸 (gallic acid, 11)、没食子酸甲酯 (gallicin, 12)、*E*-咖啡酸 (*E*-caffeic acid, 13)、*E*-阿魏酸 (*E*-ferulic acid, 14)。化合物 1~6、14 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 7、8、12、13 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Agilent 1000 Series LC-MSD-Trap-SL 型 ESI-MS 质谱仪 (美国 Agilent 公司), Inova—500 型核磁共振光谱仪 (美国 Varian 公司), Shimadzu LC—6AD 高效液相色谱泵 (日本 Shimadzu 公司) 配备 Shimadzu SPD—60A 双波长紫外吸收检测器 (日本 Shimadzu 公司), Jasco P—2000 旋光仪 (日本 Jasco 公司), XT5B 显微熔点测定仪 (北京市科仪电光仪器厂), 制备色谱柱为 RP₁₈ (250 nm×10 mm, 5 μ m) 半制备柱 (日本 YMC 公司), 大孔树脂 HPD-100 为河北沧州宝恩化工有限公司生产, 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 为瑞士 Pharmacia Biotech 公司产品。色谱用硅胶和硅胶预制板为青岛海洋化工集团公司生产。所用试剂均购自北京化工厂, 均为分析纯或色谱纯。

宽苞水柏枝于 2008 年 8 月采自青海省柴达木盆地, 经中国医学科学院药物研究所马林副研究员鉴定为怪柳科植物宽苞水柏枝 *Myricaria bracteata* Royle 的干燥嫩枝。植物标本 (20080812) 保存于中国医学科学院药物研究所标本室。

2 提取与分离

宽苞水柏枝干燥嫩枝 14 kg, 用 6 倍量 95%乙醇浸泡 2 h 后, 加热回流提取 4 次, 每次 2 h, 提取液减压回收。加适量水使浸膏分散溶解, 用石油醚和醋酸乙酯依次进行萃取, 分别得到石油醚部位、醋酸乙酯部位和水部位。醋酸乙酯部位浸膏 (113 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 得到 EA、

EB、EC、ED、EE 等 13 个部位。EH (6.6 g) 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (500:1、100:1、50:1、20:1、10:1、5:1) 梯度洗脱, 得到 20 个亚组分。其中, 亚组分 EH2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱, 洗脱剂为石油醚-氯仿-甲醇 (5:5:1), 进一步经过制备 HPLC, 以甲醇-水 (45:55) 为流动相制备分离得到化合物 1 (20 mg)。亚组分 EH4 经 Sephadex LH-20 凝胶柱, 洗脱剂为石油醚-氯仿-甲醇 (5:5:1), 进一步经过制备 HPLC, 以甲醇-水 (35:65) 为流动相制备分离得到化合物 5 (16 mg) 和 6 (26 mg)。亚组分 EH6 经 Sephadex LH-20 凝胶柱, 洗脱剂为石油醚-氯仿-甲醇 (5:5:1), 进一步经过制备 HPLC, 以甲醇-水 (40:60) 为流动相制备分离得到化合物 7 (34 mg)。亚组分 EH10 经 Sephadex LH-20 凝胶柱, 洗脱剂为氯仿-甲醇 (1:1), 进一步经过制备 HPLC, 以甲醇-水 (40:60) 为流动相制备分离得到化合物 13 (16 mg)。EK (6.8 g) 经过硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (50:1、30:1、20:1、10:1、5:1、1:1) 梯度洗脱, 得到 16 个亚组分。其中, 亚组分 EK6、EK7 分别经 Sephadex LH-20 凝胶柱, 洗脱剂为氯仿-甲醇 (1:1), 进一步经过制备 HPLC, 以甲醇-水 (55:45) 为流动相制备分离得到化合物 8 (18 mg)、9 (97 mg)、10 (21 mg)。

水部位经大孔树脂分离, 分别用水、30%乙醇, 50%乙醇和 95%乙醇洗脱。大孔树脂 30%乙醇洗脱部分 (80 g) 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (10:1、8:1、5:1、4:1、2:1、1:1、1:5)、甲醇梯度洗脱, 得到 10 个亚组分 BA~BJ。其中 BA (8.19 g) 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (50:1、25:1、10:1、5:1、1:1)、甲醇梯度洗脱, 制得 9 个亚组分, 其中 BA1 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 洗脱剂为氯仿-甲醇 (1:1), 进一步经过制备 HPLC, 以甲醇-水 (68:32) 为流动相分离制备得到化合物 2 (27 mg)、3 (15 mg)。亚组分 BA7 经 Sephadex LH-20 凝胶柱, 洗脱剂为氯仿-甲醇 (1:1), 进一步经过制备 HPLC, 以甲醇-水 (45:55) 为流动相制备分离得到化合物 14 (18 mg)。BB (1.2 g) 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (20:1、10:1、5:1、2:1、1:1)、甲醇梯度洗脱, 得到亚组分 BB3, 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 洗脱剂为氯仿-甲醇 (1:1), 进一步经过制备 HPLC, 以甲醇-水 (40:60) 为流动相制备分离得到化合物 11 (13 mg)、12 (31 mg)、10 (21 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, mp 175~177 °C。EI-MS m/z : 418 $[M]^+$, 181 $[M/2-CO]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.08 (2H, brs, H-8, 8'), 3.78 (12H, s, $4 \times -OCH_3$), 3.82 (2H, brd, $J = 9.0$ Hz, H-9a, 9a'), 4.20 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-9b, 9b'), 4.66 (2H, brs, H-7, 7'), 6.60 (4H, brs, H-2, 2', 6, 6'); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 54.3 (C-8, 8'), 56.4 ($4 \times -OCH_3$), 71.8 (C-9, 9'), 86.1 (C-7, 7'), 102.6 (C-2, 2', 6, 6'), 132.1 (C-1, 1'), 134.3 (C-4, 4'), 147.1 (C-3, 3', 5, 5')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **1** 为丁香脂素。

化合物 **2**: 白色粉末, mp 155~157 °C。 $[\alpha]_D^{25} -5.22^\circ$ (c 0.08, MeOH)。ESI-MS m/z : 443 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 2.25 (1H, m, H-8), 2.65 (1H, m, H-8'), 3.10 (1H, m, H-7b), 3.12 (1H, m, H-7a), 3.63 (6H, s, 3', 5'- OCH_3), 3.76 (3H, s, 3- OCH_3), 3.77 (3H, s, 5- OCH_3), 4.12 (2H, m, H-9), 4.16 (2H, m, H-9'), 5.06 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-7'), 6.77 (1H, s, H-6), 6.92 (2H, s, H-2', 6'), 10.61 (1H, brs, Ar-OH), 10.44 (1H, brs, Ar-OH); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 129.5 (C-1), 126.7 (C-2), 148.0 (C-3), 139.4 (C-4), 148.2 (C-5), 107.4 (C-6), 33.8 (C-7), 41.6 (C-8), 66.4 (C-9), 139.0 (C-1'), 107.2 (C-2', 6'), 148.9 (C-3', 5'), 135.8 (C-4'), 42.4 (C-7'), 49.4 (C-8'), 64.0 (C-9'), 59.6 (3- OCH_3), 56.0 (5- OCH_3), 56.3 (3', 5'- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **2** 为 (-)-南烛木脂酚。

化合物 **3**: 白色粉末, mp 152~154 °C。 $[\alpha]_D^{25} -1.84^\circ$ (c 0.32, CH_3OH)。ESI-MS m/z : 383.2 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 1.70 (1H, m, H-8'), 1.94 (1H, m, H-8), 2.72 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 3.34 (1H, dd, $J = 4.0, 11.0$ Hz, H-9'b), 3.63 (1H, m, H-9), 3.64 (2H, m, H-9'a), 3.72 (3H, s, 3'- OCH_3), 3.75 (3H, s, 5- OCH_3), 3.76 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-7'), 6.12 (1H, s, H-3), 6.56 (1H, dd, $J = 1.5, 8.0$ Hz, H-6'), 6.60 (1H, brs, H-6), 6.62 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 6.69 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 129.3 (C-1), 138.9 (C-2), 117.6 (C-3), 145.6 (C-4), 147.5 (C-5), 112.7 (C-6), 33.9 (C-7), 40.3 (C-8), 66.2 (C-9), 134.5 (C-1), 114.1 (C-2), 149.3 (C-3), 146.2 (C-4), 116.3 (C-5), 123.5 (C-6), 48.4 (C-7), 48.3 (C-8), 62.5 (C-9), 56.6 (3- OCH_3), 56.7 (3- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **3** 为 (-)-

异落叶松脂素。

化合物 **4**: 白色粉末, mp 138~140 °C。ESI-MS m/z : 348 $[M+Cl]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 2.69 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2'), 3.40 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 3.82 (3H, s, 6- OCH_3), 6.34 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2), 6.66 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5', 7'), 6.73 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-8), 6.96 (1H, brd, $J = 8.5$ Hz, H-9), 6.99 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4', 8'), 7.06 (1H, brs, H-5), 7.37 (1H, $J = 16.0$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 166.2 (C-1), 118.0 (C-2), 141.2 (C-3), 127.3 (C-4), 109.5 (C-5), 147.3 (C-6), 146.6 (C-7), 114.7 (C-8), 122.2 (C-9), 40.9 (C-1'), 34.8 (C-2'), 130.9 (C-3'), 129.9 (C-4', 8'), 115.5 (C-5', 7'), 154.3 (C-6'), 55.9 (6- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **4** 为 *N*-反式阿魏酰基酰胺。

化合物 **5**: 白色粉末, mp 111~113 °C。ESI-MS m/z : 378 $[M+Cl]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 2.71 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2'), 3.43 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 3.77 (3H, s, 5'- OCH_3), 3.83 (3H, s, 6- OCH_3), 6.35 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2), 6.61 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7'), 6.66 (1H, brd, $J = 8.0$ Hz, H-8'), 6.74 (1H, brs, H-4'), 6.75 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 6.97 (1H, brd, $J = 8.0$ Hz, H-9), 7.06 (1H, brs, H-5), 7.38 (1H, $J = 16.0$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 169.0 (C-1), 118.5 (C-2), 141.9 (C-3), 131.8 (C-4), 111.3 (C-5), 149.7 (C-6), 148.8 (C-7), 116.3 (C-8), 123.1 (C-9), 42.3 (C-1'), 36.1 (C-2'), 128.1 (C-3'), 113.3 (C-4'), 149.1 (C-5'), 145.9 (C-6'), 116.0 (C-7'), 122.0 (C-8'), 56.2 (6, 5'- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为 *N*-反式阿魏酰基-3-甲氧基酰胺。

化合物 **6**: 白色粉末, mp 110~112 °C。ESI-MS m/z : 342 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.21 (3H, s, 2'- OCH_3), 3.40 (1H, dd, $J = 13.8, 8.4$ Hz, H-1'a), 3.51 (1H, dd, $J = 13.8, 4.5$ Hz, H-1'b), 3.88 (3H, s, 6- OCH_3), 4.25 (1H, dd, $J = 8.4, 4.5$ Hz, H-2'), 6.48 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-2), 6.79 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5', 7'), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 7.03 (1H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-9), 7.13 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-5), 7.17 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4', 8'), 7.44 (1H, $J = 15.5$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 168.9 (C-1), 118.2 (C-2), 141.9 (C-3), 127.9 (C-4), 111.2 (C-5), 148.9 (C-6), 149.5 (C-7), 116.1 (C-8), 122.9

(C-9), 46.6 (C-1'), 82.9 (C-2'), 131.1 (C-3'), 128.9 (C-4', 8'), 116.0 (C-5', 7'), 158.1 (C-6'), 56.1 (6-OCH₃), 56.5 (2'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为 *N*-反式阿魏酰基-2'-甲氧基酪胺。

化合物 **7**: 黄色粉末, mp 177~180 °C。ESI-MS m/z : 475 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.55 (3H, s, -OCH₃), 5.45 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 6.19 (1H, brs, H-6), 6.41 (1H, brs, H-8), 6.87 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 8.00 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 12.47 (1H, brs, 5-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.4 (C-2), 133.0 (C-3), 177.2 (C-4), 160.2 (C-5), 99.0 (C-6), 164.5 (C-7), 93.9 (C-8), 156.5 (C-9), 103.8 (C-10), 120.7 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 161.2 (C-4'), 101.5 (C-1''), 73.9 (C-2''), 75.5 (C-3''), 71.6 (C-4''), 75.6 (C-5''), 169.1 (C-6''), 51.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **7** 为山柰酚-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖醛酸-6''-甲酯。

化合物 **8**: 黄色粉末, mp 181~183 °C。ESI-MS m/z : 491 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.53 (1H, brs, 5-OH), 7.56 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 7.50 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.82 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, J = 2.0 Hz, H-6), 5.45 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 3.55 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.4 (C-2), 133.2 (C-3), 177.2 (C-4), 161.3 (C-5), 98.9 (C-6), 164.4 (C-7), 93.7 (C-8), 156.5 (C-9), 103.9 (C-10), 120.9 (C-1'), 115.2 (C-2'), 145.0 (C-3'), 148.7 (C-4'), 116.1 (C-5'), 121.7 (C-6'), 101.4 (C-1''), 73.8 (C-2''), 75.6 (C-3''), 71.5 (C-4''), 75.7 (C-5''), 169.0 (C-6''), 51.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为槲皮素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖醛酸-6''-甲酯。

化合物 **9**: 黄色粉末, mp 174~177 °C。ESI-MS m/z : 447 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.80 (3H, d, J = 6.0 Hz, 6''-CH₃), 5.24 (1H, brs, H-1''), 6.17 (1H, brs, H-6), 6.36 (1H, brs, H-8), 6.84 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.24 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 7.28 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 12.64 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.6 (C-2), 134.2 (C-3), 177.8 (C-4), 161.4 (C-5), 98.9 (C-6), 164.7 (C-7), 93.8 (C-8), 157.3 (C-9), 104.0 (C-10), 120.8 (C-1'), 115.2 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.6 (C-4'), 115.5

(C-5'), 121.2 (C-6'), 101.9 (C-1''), 70.4 (C-2''), 70.7 (C-3''), 71.2 (C-4''), 70.1 (C-5''), 17.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为槲皮苷。

化合物 **10**: 黄色粉末, mp 220~223 °C。ESI-MS m/z : 299 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.86 (3H, s, -OCH₃), 6.34 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.73 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.92 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 8.07 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为鼠李柠檬素。

化合物 **11**: 白色粉末, mp 250 °C。ESI-MS m/z : 193.0 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.99 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 122.5 (C-1), 110.6 (C-2, 6), 146.7 (C-3, 5), 139.8 (C-4), 170.8 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为没食子酸。

化合物 **12**: 白色粉末, mp 198~202 °C。ESI-MS m/z : 207 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 3.75 (3H, s, -OCH₃), 6.98 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 121.7 (C-1), 110.3 (C-2, 6), 146.8 (C-3, 5), 140.0 (C-4), 169.3 (C-7), 52.6 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **12** 为没食子酸甲酯。

化合物 **13**: 白色粉末, mp 195~199 °C。ESI-MS m/z : 203 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.47 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-7), 6.97 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.88 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.72 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.16 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 127.8 (C-1), 115.6 (C-2), 146.8 (C-3), 149.4 (C-4), 115.1 (C-5), 122.8 (C-6), 147.0 (C-7), 116.5 (C-8), 171.0 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **13** 为 *E*-咖啡酸。

化合物 **14**: 白色粉末, mp 169~173 °C。ESI-MS m/z : 217 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.49 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.00 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.98 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.88 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.21 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 3.25 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 129.3 (C-1), 112.8 (C-2), 151.7 (C-3), 148.3 (C-4), 115.0 (C-5), 122.9 (C-6), 146.7 (C-7), 117.2 (C-8), 171.3 (C-9), 56.7 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **14** 为 *E*-阿魏酸。

4 讨论

有文献报道 *N*-反式阿魏酰基酪胺、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖醛酸-6"-甲酯和槲皮苷、没食子酸和没食子酸甲酯以及 *E*-咖啡酸均有比较明显的 DPPH 自由基清除活性^[23-24]；没食子酸以及黄酮类化合物均有较强的抑制 NO 生成活性^[25-26]；此外，没食子酸和没食子酸甲酯还在抗菌^[27]以及抗单纯疱疹病毒 1 型（HSV-1）和人类免疫缺陷病毒 1 型（HIV-1）^[28]方面均表现出很好的活性。因此，推测文献报道的宽苞水柏枝的抗炎、抗菌、抗氧化作用可能与其所含上述化合物的活性有关，也有可能是多种化学成分共同作用的结果。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1998.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 50 卷, 第 2 分册) [OL]. 北京: 科学出版社, 1990. <http://frps.eflora.cn/frps/Myricaria%20bracteata>.
- [3] 曾 阳, 陈振宁, 钟 亮, 等. 藏药翁布抗炎镇痛作用实验研究 [J]. 中成药, 2005, 27(5): 614-616.
- [4] 鲍 敏, 陈振宁, 曾 阳, 等. 藏药翁布体外抑菌作用研究 [J]. 山东中医杂志, 2005, 24(12): 746-747.
- [5] 曾 阳, 陈振宁, 钟 亮, 等. 藏药翁布对细胞免疫功能的影响及其毒性试验研究 [J]. 青海师范大学学报: 自然科学版, 2005, 21(1): 66-68.
- [6] 曾 阳, 陈振宁, 钟 亮, 等. 藏药翁布对运动小鼠超氧化物歧化酶活性及脂质过氧化作用的影响 [J]. 山东中医杂志, 2005, 24(4): 236-237.
- [7] 金 兰, 罗桂花, 曾 阳, 等. 藏药翁布对力竭运动小鼠心肌过氧化物酶同工酶的影响 [J]. 四川中医, 2005, 23(4): 13-14.
- [8] 张 瑛, 袁 怡, 李 帅, 等. 宽苞水柏枝醋酸乙酯部位化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(8): 1019-1023.
- [9] 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.
- [10] Ohashi K, Watanabe H, Okumura Y, et al. Indonesian Medicinal Plants. XII. Four isomeric lignan-glucosides from the bark of *Aegle marmelos* (Rutaceae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(9): 1924-1926.
- [11] Urones J G, Pascual Teresa J, de Sanchez M I, et al. *Ent-isolaricresinol* in *Reseda Suffruticosa* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(5): 1540-1541.
- [12] Ma J, Jones S H, Hecht S M. Phenolic acid amides: a new type of DNA strand scission agent from *Piper caninum* [J]. *Bioorg Med Chem*, 2004, 12(14): 3885-3889.
- [13] Chen C Y, Chang F R, Yen H F, et al. Amides from stems of *Annona Cherimola* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1443-1447.
- [14] Lee C, Kim J, Lee H, et al. Two new constituents of *Isodon excisus* and their evaluation in an apoptosis inhibition assay [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(5): 659-660.
- [15] 郭启雷, 杨峻山, 刘建勋. 掌叶覆盆子的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(15): 1141-1143.
- [16] 赵 超, 陈华国, 龚小见, 等. 杠板归的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2010, 41(3): 365-367.
- [17] Wang X W, Mao Y, Wang N L, et al. A new phloroglucinol diglycoside derivative from *Hypericum japonicum* Thunb [J]. *Molecules*, 2008, 13(11): 2796-2803.
- [18] Tsukasa I, Shunji O. Three flavonol allosides from *Glaucidium palmatum* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(11): 3639-3641.
- [19] 王洪平, 曹 芳, 杨秀伟. 头花蓼地上部分的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(1): 24-30.
- [20] Choi S E, Yoon J H, Choi H K, et al. Phenolic compounds from the root of *Phragmites communis* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(6): 893-895.
- [21] Wang M, Kikuzaki H, Zhu N, et al. Isolation and structural elucidation of two new glycosides from Sage (*Salvia officinalis* L.) [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(2): 235-238.
- [22] Prachayasittikul S, Suphamong S, Worachartcheewan A, et al. Bioactive metabolites from *Spilanthes acmella* Murr [J]. *Molecules*, 2009, 14(2): 850-867.
- [23] Cho J Y, In Y, Jung D H, et al. Jaboticabin and flavonoids from the ripened fruit of black raspberry (*Rubus coreanum*) [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2012, 21: 1081-1086.
- [24] Veena S K, Suvarna A K, Dhiraj M, et al. Antioxidant and antiparkinson activity of gallic acid derivatives [J]. *Pharmacol Online*, 2009, 1:385-395.
- [25] Tsai T H, Tsai P J, Ho S C. Antioxidant and anti-inflammatory activities of several commonly used spices [J]. *J Food Sci*, 2005, 70: C93-C97.
- [26] García-Lafuente A, Guillamón E, Villares A, et al. Flavonoids as anti-inflammatory agents: implications in cancer and cardiovascular disease [J]. *Inflamm Res*, 2009, 58: 537-552.
- [27] Young Joon A, HoiSeon L, Hong Sik O, et al. Antifungal activity and mode of action of *Galla rhois*-derived phenolics against phytopathogenic fungi [J]. *Pestic Biochem Phys*, 2005, 81: 105-112.
- [28] Kratz J M, Andrighetti-Fröhner C R, Kolling D J, et al. Anti-HSV-1 and anti-HIV-1 activity of gallic acid and pentyl gallate [J]. *Mem Inst Oswaldo Cruz*, 2008, 103: 437-442.