

穿心莲化学成分的研究 (II)

靳鑫^{1*}, 时圣明², 张东方¹, 祝峥¹

1. 中国医科大学药学院, 辽宁 沈阳 110001

2. 天津药物研究院, 天津 300193

摘要: 目的 研究穿心莲 *Andrographis paniculata* 地上部分的化学成分。方法 采用反相硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、反相制备高效液相色谱等技术对穿心莲水提取物进行分离纯化, 并根据理化性质和波谱学手段进行结构鉴定。结果 从穿心莲地上部分 70%乙醇浸膏的水提物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 5, 4'-二羟基-7-甲氧基-8-*O*- β -D-葡萄糖黄酮苷 (1)、芹菜素 (2)、木犀草素 (3)、6, 8-二-C- β -D-葡萄糖白杨素 (4)、异高黄芩素 (5)、5-咖啡酰基奎宁酸 (6)、3, 4-二咖啡酰基奎宁酸 (7)、3, 4-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (8)、3, 4-二咖啡酰基奎宁酸丁酯 (9)、4, 5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (10)、咖啡酸 (11)、对羟基桂皮酸 (12)、阿魏酸 (13)、原儿茶酸 (14)、富马酸单乙酯 (15)。结论 化合物 4~6、9、10、14、15 为首次从穿心莲属植物中分离得到。

关键词: 穿心莲; 木犀草素; 异高黄芩素; 3, 4-二咖啡酰基奎宁酸; 4, 5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯; 阿魏酸; 原儿茶酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)02-0164-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.02.004

Chemical constituents of *Andrographis paniculata* (II)

JIN Xin¹, SHI Sheng-ming², ZHANG Dong-fang¹, ZHU Zheng¹

1. School of Pharmacy, China Medical University, Shenyang 110001, China

2. Tianjin Institute of Pharmaceutical Research, Tianjin 300193, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the aerial parts of *Andrographis paniculata*. **Methods** The compounds were isolated and purified by various column chromatographies. Their structures were elucidated by means of chemical evidences and spectral analyses (MS, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR). **Results** Fifteen compounds were isolated and identified as 5, 4'-dihydroxy-7-methoxy-8-*O*- β -D-glucosyl-flavone (1), apigenin (2), luteolin (3), 6, 8-di-C- β -D-glucosylchrysin (4), isoscutellarein (5), 5-caffeoylquinic acid (6), 3, 4-dicaffeoylquinic acid (7), 3, 4-dicaffeoylquinic acid methyl ester (8), 3, 4-dicaffeoylquinic acid butylester (9), 4, 5-dicaffeoylquinic acid methyl ester (10), caffeic acid (11), *p*-hydroxy-coumaric acid (12), ferulic acid (13), protocatechuic acid (14), and ethyl fumarate (15). **Conclusion** Compounds 4—6, 9, 10, 14, and 15 are obtained from this plants for the first time.

Key words: *Andrographis paniculata* (Burm. f.) Nees.; luteolin; isoscutellarein; 3, 4-dicaffeoylquinic acid; 4, 5-dicaffeoylquinic acid methyl ester; ferulic acid; protocatechuic acid

穿心莲 *Andrographis paniculata* (Burm. f.) Nees. 为爵床科 (Acanthaceae) 穿心莲属 *Andrographis* Wall. ex Nees. 植物, 又名一见喜、苦草、四方草、印度草等, 主产于广东、福建等地, 干燥地上部分作为药用。《中国药典》2010年版一部记载其性寒、味苦, 具有清热解毒、凉血、消肿之功效, 被广泛用于治疗细菌性痢疾、急性扁桃体炎、尿路感染、流行性感冒和毒蛇咬伤等症。目前, 国内外学者对穿心莲化学成分的研究主要集中于醋酸乙酯和正丁醇提取物, 发现

其含有多种二萜内酯类和黄酮类化合物^[1-2]。本课题组曾对穿心莲水提取物进行了系统研究并分离得到多种黄酮苷类化合物^[3], 为了更深入阐明穿心莲的药效物质基础, 本实验继续对穿心莲地上部分 70%乙醇浸膏的水提物进行分离, 共得到 15 个化合物, 采用波谱学手段分别鉴定为 5, 4'-二羟基-7-甲氧基-8-*O*- β -D-葡萄糖黄酮苷 (5, 4'-dihydroxy-7-methoxy-8-*O*- β -D-glucosyl-flavone, 1)、芹菜素 (apigenin, 2)、木犀草素 (luteolin, 3)、6, 8-二-C- β -D-葡萄糖白杨素

收稿日期: 2013-11-15

作者简介: 靳鑫 (1984—), 男, 辽宁沈阳人, 硕士, 讲师, 从事中药药效物质基础的研究。

Tel: (024)23256666-5271 E-mail: jinxin@mail.cmu.edu.cn

(6, 8-di-C- β -D-glucosylchrysin, 4)、异高黄芩素(isoscutellarein, 5)、5-咖啡酰基奎宁酸(5-caffeoylquinic acid, 6)、3, 4-二咖啡酰基奎宁酸(3, 4-dicaffeoylquinic acid, 7)、3, 4-二咖啡酰基奎宁酸甲酯(3, 4-dicaffeoyl-quinic acid methylester, 8)、3, 4-二咖啡酰基奎宁酸丁酯(3, 4-dicaffeoylquinic acid butylester, 9)、4, 5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯(4, 5-dicaffeoylquinic acid methylester, 10)、咖啡酸(caffeic acid, 11)、阿魏酸(ferulic acid, 12)、对羟基桂皮酸(*p*-hydroxy-coumaric acid, 13)、原儿茶酸(protocatechuic acid, 14)、富马酸单乙酯(ethyl fumarate, 15)。其中, 化合物4~6、9、10、14、15为首次从穿心莲属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker IFS 55 光谱仪(Bruker, 德国); Agilent 1100-LC/MSDTrapSL 质谱仪(Agilent, 美国); Bruker ARX—300 和 ARX—600 型核磁共振波谱仪(Bruker, 德国); Agilent 1260 分析型高效液相色谱仪, DiamonsilTM C₁₈ 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μ m); Shimadzu LC—6AD 制备型高效液相色谱, YMC-Pack ODS-A C₁₈ 色谱柱(250 mm×20 mm, 10 μ m); 薄层色谱 GF₂₅₄ 硅胶(青岛海洋化工厂); ODS 柱色谱填料(Merck, 德国); Sephadex LH-20 填料(Pharmacia, 瑞士); 聚酰胺填料(上海方腾化学试剂有限公司); D-101 大孔吸附树脂填料(沧州宝恩化工有限公司); HPLC 用色谱甲醇(天津康科德科技有限公司); 其他提取、分离所用甲醇, 乙醇, 氯仿等均为分析纯(天津大茂化学试剂厂)。

穿心莲药材 2009 年 3 月购自沈阳成大方圆药房, 产地为福建。由中国医科大学中药与生药教研室张东方教授鉴定为穿心莲 *Andrographis paniculata* (Burm. f.) Nees. 地上部分, 标本(20090324)保存于中国医科大学中药与生药教研室。

2 提取与分离

穿心莲药材 10 kg, 用 70%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 滤过, 合并 3 次提取液, 减压回收乙醇得浸膏。加入 5 倍量的水混悬, 分别用等体积的环己烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 回收溶剂后, 分别得到环己烷提取物、醋酸乙酯提取物、正丁醇提取物和水提取物。

取水提取物 200 g, 经 D101 大孔吸附树脂柱色谱, 依次用水及 10%、30%、50%、70%、95%乙醇梯度洗脱, 共得到 6 个流分(Fr. 1~6)。Fr. 2 经聚

酰胺柱色谱用水及 10%、30%、50%、70%乙醇梯度洗脱, 水洗脱液减压浓缩, 经 ODS 柱色谱和制备高效液相色谱纯化, 得到化合物 6 (7.7 mg)、11 (5.0 mg)、12 (4.3 mg)、13 (8.0 mg)、14 (17.3 mg)、15 (7.3 mg); 50%洗脱液减压浓缩, 经制备高效液相色谱纯化, 得到化合物 12 (4.3 mg); 70%洗脱液减压浓缩, 经 ODS 柱色谱和重结晶纯化, 得到化合物 5 (12.6 mg)。Fr. 4 经聚酰胺柱色谱用水、10%、30%、50%、70%、95%乙醇梯度洗脱, 10%洗脱液减压浓缩, 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱和制备高效液相色谱纯化, 得到化合物 4 (15.6 mg)、7 (9.0 mg)、8 (20.0 mg); 50%洗脱液减压浓缩, 经 ODS 柱色谱和制备高效液相色谱纯化, 得到化合物 1 (16.7 mg)、10 (13.2 mg)、9 (12.0 mg)。Fr. 5 经 ODS 柱色谱和重结晶纯化, 得到化合物 2 (28.7 mg)、3 (8.9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色粉末(甲醇), FeCl₃ 反应显阳性, 盐酸-镁粉反应显红色, Molish 反应显阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.56 (1H, s, H-3), 6.81 (1H, s, H-6), 8.09 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, H-3', 5'), 3.89 (3H, s, 7-OCH₃), 12.91 (1H, s, 5-OH), 4.80 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, Glc-1), 3.08~3.88 (4H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 1。上述数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 1 为 5, 4'-二羟基-7-甲氧基-8-*O*- β -D-葡萄糖黄酮苷。

化合物 2: 淡黄色粉末(甲醇), FeCl₃ 反应显阳性, 盐酸-镁粉反应显红色。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.77 (1H, s, H-3), 6.20 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 6.48 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 7.93 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.93 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 12.96 (1H, s, 5-OH), 9.90 (1H, s, 7-OH), 10.34 (1H, s, 4'-OH); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 1。上述数据与文献报道基本一致^[5-6], 故鉴定化合物 2 为芹菜素。

化合物 3: 淡黄色粉末(甲醇), FeCl₃ 反应显阳性, 盐酸-镁粉反应显红色。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.70 (1H, s, H-3), 6.24 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 6.50 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 7.44 (1H, s, H-2'), 6.95 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5'), 7.44 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-6'), 13.02 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 1。上述数据与文献报道

基本一致^[5-7], 故鉴定化合物 **3** 为木犀草素。

化合物 **4**: 黄色粉末 (水), FeCl_3 反应显阳性, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 601 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1 179 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.60 (s, 5-OH), 10.20 (s, 7-OH), 8.13 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2', 6'), 7.58 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.90 (1H, s, H-3), 4.87 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-1), 4.78 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-1'), 3.26~3.82 (8H, m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 数据见表 1。上述数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为 6, 8-二-C- β -D-葡萄糖白杨素。

化合物 **5**: 淡黄色粉末 (甲醇), FeCl_3 反应显阳性, 盐酸-镁粉反应显红色。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,

$\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.64 (1H, s, 5-OH), 10.32 (1H, s, 4'-OH), 6.80 (1H, s, H-3), 7.11 (1H, s, H-6), 8.20 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-3', 5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 数据见表 1。上述数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为异高黄芩素。

化合物 **6**: 淡黄色粉末 (甲醇), 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 溴甲酚绿反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.02 (1H, s, H-2'), 6.97 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.46 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 6.20 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.20 (1H, s, H-3), 3.82 (1H, s, H-4), 3.56 (1H, s, H-5), 1.91 (4H, m, H-2, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (75

表 1 化合物 1~5 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据 (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)
Table 1 $^{13}\text{C-NMR}$ data of compounds 1—5 (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

碳位	1	2	3	4	5
2	160.9	164.2	164.2	163.8	164.6
3	107.6	103.8	102.9	105.1	105.1
4	177.4	181.8	181.7	180.2	182.2
5	109.4	157.4	157.4	155.9	149.6
6	153.4	98.9	98.9	107.9	102.0
7	104.5	163.8	164.0	159.7	155.3
8	156.3	94.0	93.9	105.2	123.8
9	132.4	157.4	161.6	155.9	153.5
10	150.5	102.9	103.8	104.1	102.3
1'	131.8	113.7	119.1	131.3	121.5
2'	126.1	128.5	113.5	126.4	129.4
3'	129.3	116.0	145.8	129.0	115.7
4'	130.9	161.5	149.8	131.8	161.2
5'	129.3	116.0	116.1	129.0	115.7
6'	126.1	128.5	121.6	126.4	129.4
7-OCH ₃	56.7				
Glc-1	104.5			74.5	
2	73.6			71.6	
3	76.1			79.0	
4	70.3			70.1	
5	77.7			81.0	
6	61.2			61.1	
Glc-1'				73.5	
2'				70.6	
3'				78.6	
4'				69.9	
5'				80.8	
6'				60.3	

MHz, DMSO- d_6) 数据见表2。上述数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物**6**为5-咖啡酰基奎宁酸。

化合物**7**: 淡黄色粉末(甲醇), 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 溴甲酚绿反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.00 (2H, s, H-2', 2''), 6.95 (2H, t, J = 5.7, 7.8 Hz, H-6', 6''), 6.73 (2H, dd, J = 2.4, 8.0 Hz, H-5', 5''), 7.46 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 6.21 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 7.42 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7''), 6.16 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8''), 5.47 (1H, m, H-3), 4.93 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-4), 4.16 (1H, s, H-5), 2.07 (2H, m, H-2b, 6b), 1.81 (2H, m, H-2a, 6a); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6) 数据见表2。上述数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物**7**为3, 4-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物**8**: 淡黄色粉末(甲醇), 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性。ESI-MS m/z : 528.9 [M-H]⁻。¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.03 (2H, d, J = 4.4 Hz, H-2', 2''), 6.97 (2H, t, J = 7.5, 8.1 Hz, H-6', 6''), 6.74 (2H, J = 8.1 Hz, H-5', 5''), 7.50 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7'), 6.25 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8'), 7.40 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7''), 6.10 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8''),

5.24 (1H, m, H-3), 4.95 (1H, m, H-4), 4.13 (1H, m, H-5), 3.58 (3H, s, -OCH₃), 2.24 (2H, d, J = 12.3 Hz, H-2b, 6b), 1.96 (2H, m, H-2a, 6a); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6) 数据见表2。上述数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物**8**为3, 4-二咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物**9**: 淡黄色粉末(甲醇), 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性。ESI-MS m/z : 595.1 [M+Na]⁺, 571.0 [M-H]⁻。¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.01 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 2''), 6.94 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-6', 6''), 6.73 (2H, d, J = 7.5 Hz, H-5', 5''), 7.49 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 6.24 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 7.40 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7''), 6.09 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8''), 5.26 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-3), 4.95 (1H, d, J = 3.3 Hz, H-4), 4.13 (1H, m, H-5), 2.24 (2H, d, J = 12.2 Hz, H-2b, 6b), 1.98 (2H, m, H-2a, 6a), 3.96 (2H, m, H-1'''), 1.50 (2H, q, J = 6.9, 13.6 Hz, H-2'''), 1.26 (2H, q, J = 6.7, 14.3 Hz, H-3'''), 0.82 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-4'''); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6) 数据见表2。上述数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物**9**为3, 4-二咖啡酰基奎宁酸丁酯。

表2 化合物6~10的¹³C-NMR数据(75 MHz, DMSO- d_6)
Table 2 ¹³C-NMR data of compounds 6—10 (75 MHz, DMSO- d_6)

碳位	6	7	8	9	10
1	73.1	74.9	73.2	73.2	72.5
2	35.4	39.1	37.7	38.1	34.9
3	70.9	68.4	67.9	68.3	66.6
4	71.4	74.4	71.2	70.7	70.1
5	67.8	68.2	65.3	64.7	70.0
6	37.6	38.2	36.1	36.7	34.5
7	176.8	176.0	173.4	173.4	175.1
1'/1''	125.7	125.8/125.8	125.3/125.1	125.7/125.6	125.5/125.1
2'/2''	115.0	115.3/115.3	114.9/114.7	115.2/115.1	114.8/114.6
3'/3''	144.5	145.9/145.9	145.9/145.7	146.1/146.1	145.7/145.2
4'/4''	148.2	149.0/149.0	149.1/149.0	149.7/149.5	149.1/149.0
5'/5''	115.8	116.3/116.3	115.9/115.9	116.3/116.3	115.8/116.0
6'/6''	121.1	121.8/121.8	121.6/121.3	121.9/121.9	121.6/121.4
7'/7''	146.0	146.0/146.0	146.1/146.0	146.2/146.2	146.0/146.0
8'/8''	114.6	114.3/114.2	113.1/113.7	114.2/114.2	113.2/114.2
9'/9''	166.1	166.5/166.3	166.7/165.9	166.5/165.7	166.1/165.4
OCH ₃			52.2		52.0
1'''				64.4	
2'''				30.4	
3'''				19.0	
4'''				13.9	

化合物 **10**: 淡黄色粉末 (甲醇), 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.00 (2H, s, H-2', 2''), 6.93 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6', 6''), 6.72 (2H, d, $J = 6.9$ Hz, H-5', 5''), 7.45 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 6.20 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 7.37 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7''), 6.07 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8''), 5.13 (1H, m, H-3), 5.02 (1H, m, H-4), 3.81 (1H, m, H-5), 3.55 (3H, s, -OCH₃), 2.15 (2H, d, $J = 9.3$ Hz, H-2b, 6b), 1.96 (2H, m, H-2a, 6a); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 2。上述数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 4, 5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **11**: 淡黄色粉末 (甲醇), FeCl₃ 反应显阳性, 溴酚蓝反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.16 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2), 7.35 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3), 7.00 (1H, s, H-5), 6.91 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 3。上述数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为咖啡酸。

化合物 **12**: 淡黄色粉末 (甲醇), FeCl₃ 反应显阳性, 溴酚蓝反应阳性。ESI-MS m/z : 162.7 [M-H]⁻。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.28 (1H, d, $J = 14.7$ Hz, H-2), 7.60 (1H, d, $J = 14.7$ Hz, H-3), 6.79 (2H, d, $J = 6.9$ Hz, H-6, 8), 7.48 (2H, d, $J = 6.3$ Hz, H-5, 9); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 3。上述数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为对羟基桂皮酸。

化合物 **13**: 白色粉末 (甲醇), FeCl₃ 反应显阳性, 溴酚蓝反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.35 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3), 6.35 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2), 7.28 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-5), 7.08 (1H, dd, $J = 8.4, 1.5$ Hz, H-7), 6.78 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-8), 3.81 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 3。上述数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为阿魏酸。

化合物 **14**: 白色针状结晶 (甲醇), 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 溴甲酚绿反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 7.43 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.46 (1H, dd, $J = 8.5, 2.1$ Hz, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 123.2 (C-1), 117.8 (C-2), 146.1 (C-3), 151.6 (C-4), 115.9 (C-5), 124.1 (C-6), 170.4 (C-7)。上述数据与文献报道

表 3 化合物 11~13 的 ¹³C-NMR 数据 (75 MHz, DMSO-*d*₆)
Table 3 ¹³C-NMR data of compounds 11—13
(75 MHz, DMSO-*d*₆)

碳位	11	12	13
1	169.1	168.4	168.0
2	114.6	114.8	115.5
3	143.4	143.4	147.9
4	125.9	125.4	125.8
5	114.6	129.8	111.1
6	148.0	115.7	149.1
7	145.7	159.5	144.5
8	116.6	115.7	115.6
9	120.8	129.8	122.8
7-OCH ₃			55.7

基本一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为原儿茶酸。

化合物 **15**: 无色粉末 (甲醇), 溴酚蓝反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 6.81 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2), 6.91 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-3), 4.25 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-5), 1.30 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 170.2 (C-1), 132.7 (C-2), 136.1 (C-3), 164.9 (C-4), 61.8 (C-5), 14.3 (C-6)。上述数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为富马酸单乙酯。

参考文献

- [1] Cava M P, Chan W R, Haynes L J, *et al.* The structure of andrographolide [J]. *Tetrahedron*, 1962, 18(4): 397-403.
- [2] Chen L X, Qiu F, Wei H, *et al.* Nine new ent-labdan diterpenoids from the aerial parts of *andrographis paniculata* [J]. *Helv Chim Acta*, 2006, 89(11): 2654-2663.
- [3] 靳鑫, 时圣明, 张东方, 等. 穿心莲化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(1): 47-50.
- [4] 周凯岚. 穿心莲和旱芹的化学成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2008.
- [5] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 (第七分册) [M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [6] 马俊利, 李金双. 金银忍冬叶的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(4): 476-479.
- [7] 邵泽艳, 赵娜夏, 夏广萍, 等. 芫花醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(3): 278-281.
- [8] Leonardo G N, Michel D S, Alexandre K, *et al.* Evaluation of the anti-inflammatory and antioxidant activities of di-glucosylflavones from *Lychnophora ericoides* (Asteraceae) [J]. *Plant Med*, 2005, 71(1): 3-6.
- [9] 王景华, 王亚琳, 楼凤昌. 槐树种子的化学成分研究

- [J]. 中国药科大学学报, 2001, 32(6): 471-473.
- [10] 代英辉, 崔征, 王东, 等. 苍耳子的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 8(25): 630-632.
- [11] 尹永芹, 沈志滨, 孔令义. 巴西甘薯叶化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(10): 1501-1503.
- [12] 杨昕昕, 王国才, 吴春, 等. 白花地胆草中的酚类化学成分 [J]. 暨南大学学报: 自然科学与医学版, 2011, 32(5): 489-492.
- [13] Wei X Y, Huang H J, Wu P, *et al.* Phenolic constituents from *Mikania micrantha* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2004, 32(11): 1091-1096.
- [14] 滕荣伟, 周志宏, 王德祖, 等. 白花刺参中的咖啡酰基奎宁酸成分 [J]. 波谱学杂志, 2002, 19(2): 167-175.
- [15] 郑俊霞, 王乃利, 陈海峰, 等. 翠云草中酚性成分的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2007, 17(5): 302-305.
- [16] 刘佳宝, 张瑛, 崔保松, 等. 宽苞水柏枝化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(19): 2661-2665.
- [17] 龙志敏, 吴立军, 江冰娅, 等. 板栗种仁的化学成分(III) [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(11): 883-885.
- [18] 王丽薇, 周长新, Bernd Schneider, 等. 北五味子化学成分研究 [J]. 中国现代应用药学杂志, 2006, 23(5): 363-365.