

合子草化学成分的研究 (I)

李 伟^{1,2}, 时圣明³, 唐 云^{1,2}, 曹家庆², 岳唯唯², 赵余庆^{2,4*}

1. 宜春学院 江西省天然活性成分重点实验室, 江西 宜春 336000

2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016

3. 天津药物研究院, 天津 300193

4. 沈阳药科大学 基于靶点的药物设计与研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110016

摘要:目的 研究合子草 *Actinostemma lobatum* 全草的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、反相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等技术分离纯化, 并结合理化性质和波谱学鉴定化合物的结构。结果 从合子草全草 75%乙醇提取物中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为合子草皂苷 A (1)、合子草皂苷 C (2)、合子草皂苷 D (3)、合子草皂苷 E (4)、葫芦素 E (5)、 β -谷甾醇 (6)、胡萝卜苷 (7)、 α -菠菜甾醇 (8)、 α -菠菜甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (9)、22, 23-二氢- α -菠菜甾酮 (10)、槲皮素 (11)、山柰酚 (12)、芦丁 (13)、槲皮苷 (14)、山柰酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖 (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (15)、异槲皮苷 (16)。结论 化合物 5~10 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 合子草; 合子草皂苷; 葫芦素; β -谷甾醇; 胡萝卜苷; α -菠菜甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷; 槲皮苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)15-2143-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.15.005

Chemical constituents from *Actinostemma lobatum* (I)

LI Wei^{1,2}, SHI Sheng-ming³, TANG Yun^{1,2}, CAO Jia-qing², YUE Wei-wei², ZHAO Yu-qing^{2,4}

1. Jiangxi Province Key Laboratory of Natural Active Pharmaceutical Ingredients, Yichun University, Yichun 336000, China

2. College of Traditional Chinese Medicine, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

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

4. Key Laboratory of Structure-Based Drug Design and Discovery (Shenyang Pharmaceutical University), Ministry of Education, Shenyang 110016, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the whole plant of *Actinostemma lobatum*. **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** Sixteen compounds were isolated and identified as actinostemmoside A (1), actinostemmoside C (2), actinostemmoside D (3), actinostemmoside E (4), cucurbitacin E (5), β -sitosterol (6), daucosterol (7), α -spinasterol (8), α -spinasterol-3-O- β -D-glucopyranoside (9), 22, 23-dehydroxy- α -chondrillasterone (10), quercetin (11), kaempferol (12), rutin (13), quercitrin (14), kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (15), and isoquercitrin (16). **Conclusion** Compounds 5—10 are obtained from this genus for the first time.

Key words: *Actinostemma lobatum* Maxim.; actinostemmoside; cucurbitacin; β -sitosterol; daucosterol; α -spinasterol-3-O- β -D-glucopyranoside; quercitrin

合子草 *Actinostemma lobatum* Maxim. 始载于《本草拾遗》^[1], 其药用部位有全草、种子及叶^[2], 具有利尿消肿、清热解毒、祛湿之功效。合子草的名称比较多, 也比较杂乱。据文献考证, 古代用合子草与近代的合子草为一种, 即葫芦科植物合子草 *A. lobatum*, 但药名变化较大, 为了避免混乱, 有人

建议采用最早的文献记载名称“合子草”^[2]。现代科学研究证明, 合子草主要化学成分为皂苷类^[3-9]、黄酮类^[10]、糖类、氨基酸类等。药理学研究表明, 合子草中的化学成分具有抗肿瘤^[9]、抗氧化^[10]、抑菌^[11]等多种生物活性。本课题组对合子草进行了系统的化学成分研究, 前期报道了从中分离得

收稿日期: 2014-05-05

基金项目: 江西省教育厅青年项目 (GJJ14710)

作者简介: 李 伟, 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事中药、天然药物活性成分研究。

*通信作者 赵余庆, 男, 博士生导师。Tel: (024)23986521 E-mail: zyzq4885@126.com

到的6个双糖链环形三萜皂苷的结构,并进行初步抗肿瘤活性筛选^[9]。本实验从合子草75%乙醇提取物中分离得到16个化合物,分别鉴定为合子草皂苷A(actinostemmoside A, 1)、合子草皂苷C(actinostemmoside C, 2)、合子草皂苷D(actinostemmoside D, 3)、合子草皂苷E(actinostemmoside E, 4)、葫芦素E(cucurbitacin E, 5)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 6)、胡萝卜苷(daucosterol, 7)、 α -菠菜甾醇(α -spinasterol, 8)、 α -菠菜甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(α -spinasterol-3-O- β -D-glucopyranoside, 9)、22, 23-二氢- α -菠菜甾酮(22, 23-dehydroxy- α -chondrillasterone, 10)、槲皮素(quercetin, 11)、山柰酚(kaempferol, 12)、芦丁(rutin, 13)、槲皮苷(quercitrin, 14)、山柰酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷[kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside, 15]、异槲皮苷(isoquercitrin, 16)。其中,化合物5~10为首次从盒子草属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker ARX 300 NMR spectrometer 和 Bruker ARX 600 NMR Spectrometer; Bruker-IFS—55 红外分光光度计; Agilent MSD Trap 液相质谱仪; 德国 KNAUER 型液相色谱仪, 北京创新通恒 CXTH 3000 型液相色谱仪, 色谱柱为 YMC-C₁₈ 柱(250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m); EYELA OSB—2000 旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司); BT125D 型电子天平(Sartorius 公司); 薄层色谱 GF₂₅₄ 硅胶(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 填料(Pharmacia, 瑞士); 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)。

合子草采自江西省井冈山市, 由沈阳药科大学中药学院药用植物教研室孙启时教授鉴定为葫芦科盒子草属植物合子草 *Actinostemma lobatum* Maxim., 标本(2009090)保存于沈阳药科大学食品教研室。

2 提取与分离

合子草全草 8 kg, 用 75%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, 分别用等体积的石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 回收溶剂后, 分别得到石油醚萃取物、醋酸乙酯萃取物、正丁醇萃取物和水萃取物。

醋酸乙酯萃取物(150 g)经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(20:0 $\rightarrow$ 0:1)梯度洗脱, 分为 7 个组分 Fr. 1~7。Fr. 1(8 g)分别经反复硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(100:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱, 重结晶得到化合物 6(150 mg)、10(30 mg)。Fr. 2(10 g)分别经反复硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(20:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱, 通过重结晶得到化合物 8(500 mg)。Fr. 5(7 g)分别经反复硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(10:1 $\rightarrow$ 0:1)梯度洗脱, 然后通过重结晶、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等分离纯化手段得到化合物 5(20 mg)、12(13 mg)。Fr. 6(35 g)分别经反复硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(10:1 $\rightarrow$ 0:1)梯度洗脱, 然后通过重结晶、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、反相 HPLC 半制备色谱(C₁₈, 250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m)等分离纯化手段得到化合物 11(1 g)、14(15 mg)、16(20 mg)。Fr. 7(50 g)分别经反复硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(10:1 $\rightarrow$ 0:1)梯度洗脱, 然后通过重结晶、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、ODS 柱色谱等分离纯化手段得到化合物 7(1 g)、9(5 g)、13(1 g)、15(15 mg)。

正丁醇萃取物(140 g)经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇-水(下层)(7:3:1 $\rightarrow$ 7:6:1)梯度洗脱, 分为 7 个组分 Fr. 1~7。Fr. 1(15 g)分别经反复硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇(20:1 $\rightarrow$ 0:1)梯度洗脱, 然后通过 ODS 柱色谱、反相 HPLC 半制备色谱(C₁₈, 250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m)等分离纯化手段得到化合物 1(15 mg)、2(40 mg)。Fr. 3(13 g)分别经反复硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇(20:1 $\rightarrow$ 0:1)梯度洗脱, 然后通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、ODS 柱色谱、反相 HPLC 半制备色谱(C₁₈, 250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m)等分离纯化手段得到化合物 3(10 mg)、4(17 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末(甲醇), mp 127~129 $^{\circ}$ C。10%硫酸乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 639 [M+H]⁺。¹H-NMR (300 MHz, C₅D₅N) δ : 1.09 (3H, s, H-30), 1.09 (3H, s, H-18), 1.12 (3H, s, H-19), 1.21 (3H, s, H-29), 1.25 (3H, s, H-21), 1.56 (3H, s, H-28), 2.02 (3H, s, H-26), 5.47 (1H, t, J = 6.9 Hz, H-24), 5.11 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (75 MHz, C₅D₅N) δ : 39.7 (C-1), 28.0 (C-2), 78.8 (C-3), 40.5 (C-4), 60.8

(C-5), 67.5 (C-6), 48.7 (C-7), 41.5 (C-8), 50.2 (C-9), 39.4 (C-10), 21.8 (C-11), 25.7 (C-12), 42.5 (C-13), 50.2 (C-14), 31.4 (C-15), 28.6 (C-16), 48.7 (C-17), 16.9 (C-18), 17.2 (C-19), 82.3 (C-20), 21.4 (C-21), 40.8 (C-22), 22.8 (C-23), 127.6 (C-24), 135.9 (C-25), 21.7 (C-26), 61.9 (C-27), 32.1 (C-28), 16.5 (C-29), 16.7 (C-30), 98.5 (C-1'), 75.5 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.7 (C-4'), 77.6 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为合子草皂苷 A。

化合物 **2**: 白色粉末 (甲醇), mp 195~197 °C。10%硫酸乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, C₅D₅N) δ : 1.08 (3H, s, H-29), 1.11 (3H, s, H-19), 1.20 (3H, s, H-30), 1.24 (3H, s, H-28), 1.55 (3H, s, H-21), 2.01 (3H, s, H-26), 5.46 (1H, t, J = 6.9 Hz, H-24), 5.10 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 39.9 (C-1), 28.5 (C-2), 78.0 (C-3), 39.6 (C-4), 54.7 (C-5), 30.3 (C-6), 77.8 (C-7), 49.2 (C-8), 52.2 (C-9), 37.8 (C-10), 23.0 (C-11), 25.9 (C-12), 44.4 (C-13), 50.4 (C-14), 36.5 (C-15), 28.2 (C-16), 47.4 (C-17), 62.0 (C-18), 17.9 (C-19), 82.5 (C-20), 21.9 (C-21), 40.9 (C-22), 22.9 (C-23), 127.8 (C-24), 136.1 (C-25), 22.0 (C-26), 61.0 (C-27), 28.8 (C-28), 16.7 (C-29), 17.1 (C-30), 98.8 (C-1'), 75.7 (C-2'), 79.0 (C-3'), 71.9 (C-4'), 77.8 (C-5'), 62.9 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **2** 为合子草皂苷 C。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇), mp 169~171 °C。10%硫酸乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 0.97 (3H, s, H-18), 1.05 (3H, s, H-30), 1.09 (3H, s, H-19), 1.47 (3H, s, H-29), 1.52 (3H, s, H-21), 1.81 (3H, d, J = 6.0 Hz, Rha-6"-CH₃), 2.00 (3H, s, H-28), 2.01 (3H, s, H-26), 5.48 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-24), 4.95 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 6.18 (1H, brs, H-1"); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 39.6 (C-1), 27.5 (C-2), 78.5 (C-3), 40.4 (C-4), 61.9 (C-5), 67.8 (C-6), 48.1 (C-7), 41.9 (C-8), 50.9 (C-9), 39.6 (C-10), 21.8 (C-11), 25.3 (C-12), 42.4 (C-13), 50.2 (C-14), 31.2 (C-15), 28.2 (C-16), 48.1 (C-17), 17.6 (C-18), 17.7 (C-19), 82.6 (C-20), 22.7 (C-21), 38.8 (C-22), 22.2 (C-23), 127.8 (C-24), 136.2 (C-25), 21.9 (C-26), 61.1 (C-27), 32.1 (C-28), 16.6 (C-29), 16.9 (C-30), 97.5 (C-1'), 78.0 (C-2'), 80.3 (C-3'), 72.8 (C-4'), 77.3 (C-5'),

73.2 (C-6'), 101.6 (C-1"), 72.3 (C-2"), 72.4 (C-3"), 74.2 (C-4"), 69.7 (C-5"), 19.5 (C-6")。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **3** 为合子草皂苷 D。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇), mp 245~246 °C。10%硫酸乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 823 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 0.79 (3H, s, H-19), 0.96 (3H, s, H-18), 0.99 (3H, s, H-30), 1.12 (3H, s, H-29), 1.34 (3H, s, H-28), 2.04 (3H, s, H-27), 5.51 (1H, t, J = 6.2 Hz, H-24), 4.97 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 5.23 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1"); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 39.1 (C-1), 26.8 (C-2), 89.0 (C-3), 39.7 (C-4), 56.0 (C-5), 18.4 (C-6), 33.9 (C-7), 41.0 (C-8), 51.1 (C-9), 37.1 (C-10), 21.3 (C-11), 25.3 (C-12), 40.6 (C-13), 42.6 (C-14), 26.9 (C-15), 28.3 (C-16), 77.2 (C-17), 15.8 (C-18), 16.6 (C-19), 41.6 (C-20), 65.1 (C-21), 38.1 (C-22), 22.0 (C-23), 127.9 (C-24), 136.2 (C-25), 60.9 (C-26), 21.9 (C-27), 28.1 (C-28), 16.6 (C-29), 15.0 (C-30), 105.2 (C-1'), 84.6 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.9 (C-6'), 107.3 (C-1"), 74.9 (C-2"), 75.0 (C-3"), 69.5 (C-4"), 77.0 (C-5"), 61.3 (C-6")。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **4** 为合子草皂苷 E。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇), mp 240~241 °C。10%硫酸乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阴性。ESI-MS m/z : 579 [M+Na]⁺, 557 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 1.12 (3H, s, H-18), 1.20 (3H, s, H-19), 1.30 (3H, s, H-29), 1.45 (3H, s, H-28), 1.52 (3H, s, H-26), 1.55 (3H, s, H-27), 1.60 (3H, s, H-30), 1.71 (3H, s, H-21), 1.90 (3H, s, CH₃CO), 5.68 (1H, brs, H-6), 6.30 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-1), 7.34 (1H, d, J = 19.8 Hz, H-23), 7.38 (1H, d, J = 19.8 Hz, H-24); ¹³C-NMR (75 MHz, C₅D₅N) δ : 115.8 (C-1), 147.3 (C-2), 198.9 (C-3), 48.6 (C-4), 137.7 (C-5), 120.5 (C-6), 23.9 (C-7), 42.1 (C-8), 49.2 (C-9), 35.2 (C-10), 213.8 (C-11), 49.2 (C-12), 48.6 (C-13), 51.1 (C-14), 46.2 (C-15), 70.6 (C-16), 59.9 (C-17), 20.6 (C-18), 20.2 (C-19), 79.7 (C-20), 25.6 (C-21), 204.4 (C-22), 122.4 (C-23), 150.2 (C-24), 79.8 (C-25), 26.5 (C-26), 26.2 (C-27), 28.1 (C-28), 20.8 (C-29), 18.4 (C-30), 21.8 (CH₃CO), 169.9 (CH₃CO)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为葫芦素 E。

化合物 **6**: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 136~137 °C。10%硫酸乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应阳性。与 β -谷甾醇对照品比较, 其 Rf 值在 3 种溶剂系统中均一致, 故鉴定化合物 **6** 为 β -谷甾醇。

化合物 **7**: 白色无定形粉末 (甲醇), mp >300 °C。10%硫酸乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性。与胡萝卜苷对照品比较, Rf 值在 3 种溶剂系统中与对照品一致。故鉴定化合物 **7** 为胡萝卜苷。

化合物 **8**: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 156~158 °C, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.55 (3H, s, H-18), 0.80 (3H, s, H-19), 1.02 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 3.60 (1H, m, H-3), 5.17 (1H, brs, H-7), 5.02 (1H, dd, J = 15.0, 8.4 Hz, H-22), 5.20 (1H, dd, J = 15.0, 8.4 Hz, H-23); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 37.1 (C-1), 31.4 (C-2), 71.0 (C-3), 37.9 (C-4), 40.2 (C-5), 29.6 (C-6), 117.4 (C-7), 139.5 (C-8), 49.4 (C-9), 34.2 (C-10), 21.3 (C-11), 39.4 (C-12), 43.2 (C-13), 55.1 (C-14), 23.0 (C-15), 28.4 (C-16), 55.8 (C-17), 12.4 (C-18), 13.0 (C-19), 40.8 (C-20), 20.9 (C-21), 138.1 (C-22), 129.4 (C-23), 51.2 (C-24), 31.8 (C-25), 21.5 (C-26), 18.9 (C-27), 25.4 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 α -菠菜甾醇。

化合物 **9**: 白色片状结晶 (甲醇), mp 298~300 °C, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性, 2%硫酸水解, 薄层检出葡萄糖。¹H-NMR (300 MHz, C₅D₅N) δ : 0.60 (3H, s, H-18), 0.74 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-21); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 37.4 (C-1), 30.1 (C-2), 78.7 (C-3), 34.8 (C-4), 40.2 (C-5), 30.1 (C-6), 117.9 (C-7), 139.6 (C-8), 49.6 (C-9), 34.6 (C-10), 21.6 (C-11), 39.7 (C-12), 43.5 (C-13), 55.3 (C-14), 23.4 (C-15), 28.8 (C-16), 56.0 (C-17), 12.8 (C-18), 13.1 (C-19), 41.1 (C-20), 21.1 (C-21), 138.7 (C-22), 129.7 (C-23), 51.5 (C-24), 32.2 (C-25), 21.8 (C-26), 19.2 (C-27), 25.7 (C-28), 12.3 (C-29), 102.3 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.6 (C-3'), 71.8 (C-4'), 77.1 (C-5'), 63.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为 α -菠菜甾醇-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色针晶 (氯仿), mp 161~162 °C,

10%硫酸乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应阳性。与 22, 23-二氢- α -菠甾酮对照品比较, Rf 值在 3 种溶剂系统中一致, 故鉴定化合物 **10** 为 22, 23-二氢- α -菠甾酮。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇), mp >300 °C。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.52 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 9.64 (1H, s, 4'-OH), 9.42 (1H, s, 3-OH), 9.36 (1H, s, 3'-OH), 7.70 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.55 (1H, dd, J = 8.5, 1.8 Hz, H-6'), 6.21 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-6), 6.43 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-8)。以上理化性质和波谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为槲皮素。

化合物 **12**: 黄色无定形粉末 (甲醇), mp 274~276 °C。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 10.10 (1H, s, 4'-OH), 9.39 (1H, s, 3-OH), 6.93 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 8.04 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.19 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 6.44 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为山柰酚。

化合物 **13**: 黄色粉末 (丙酮), mp 185~186 °C, 10%硫酸乙醇溶液显黄色, 三氯化铁反应显阳性; 盐酸-镁粉反应呈阳性; Molish 反应呈阳性。酸水解检测出葡萄糖和鼠李糖。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.83 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 7.53 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 7.52 (1H, brs, H-2'), 6.18 (1H, s, H-6), 6.38 (1H, s, H-8), 5.33 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''), 5.07 (1H, brs, H-1'''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.9 (C-2), 133.8 (C-3), 177.8 (C-4), 161.7 (C-5), 99.2 (C-6), 164.6 (C-7), 94.0 (C-8), 157.1 (C-9), 104.4 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.2 (C-3'), 148.9 (C-4'), 116.7 (C-5'), 121.6 (C-6'), 101.7 (C-1''), 74.5 (C-2''), 76.9 (C-3''), 71.0 (C-4''), 76.4 (C-5''), 67.5 (C-6''), 101.2 (C-1'''), 70.5 (C-2'''), 70.8 (C-3'''), 72.3 (C-4'''), 68.7 (C-5'''), 18.2 (C-6''')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为芦丁。

化合物 **14**: 黄色粉末 (丙酮), mp 171~173 °C, 10%硫酸乙醇溶液显黄色, 三氯化铁反应显阳性; 盐酸-镁粉反应呈阳性; Molish 反应呈阳性。酸水解检测出鼠李糖。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.86 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 7.25 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 7.52 (1H, brs, H-2'), 6.11 (1H, d, J = 1.5 Hz,

H-6), 6.30 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 5.25 (1H, brs, H-1'), 0.81 (3H, d, $J = 5.7$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.4 (C-2), 134.0 (C-3), 177.5 (C-4), 161.2 (C-5), 98.8 (C-6), 161.2 (C-7), 93.6 (C-8), 157.0 (C-9), 103.7 (C-10), 121.0 (C-1'), 115.3 (C-2'), 145.2 (C-3'), 148.4 (C-4'), 115.5 (C-5'), 120.6 (C-6'), 101.7 (C-1''), 70.2 (C-2''), 70.5 (C-3''), 71.1 (C-4''), 70.0 (C-5''), 17.4 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为槲皮苷。

化合物 **15**: 黄色无定形粉末 (甲醇)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性; 盐酸-镁粉反应阳性; Molish 反应呈阳性。酸水解检测出葡萄糖和鼠李糖。 ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.46 (1H, s, 5-OH), 10.76 (1H, s, 7-OH), 10.07 (1H, s, 4'-OH), 6.92 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 8.02 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.17 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.43 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 5.33 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 5.07 (1H, brs, H-1''), 0.81 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.4 (C-2), 135.1 (C-3), 178.2 (C-4), 161.8 (C-5), 98.3 (C-6), 166.4 (C-7), 94.0 (C-8), 158.8 (C-9), 104.5 (C-10), 122.9 (C-1'), 129.2 (C-2'), 115.8 (C-3'), 157.7 (C-4'), 115.8 (C-5'), 129.2 (C-6'), 101.7 (C-1''), 74.5 (C-2''), 76.9 (C-3''), 71.0 (C-4''), 76.4 (C-5''), 67.5 (C-6''), 101.2 (C-1'''), 70.5 (C-2'''), 70.8 (C-3'''), 72.3 (C-4'''), 68.7 (C-5'''), 18.2 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **15** 为山柰酚-3- O - α -L-吡喃鼠李糖 (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **16**: 黄色粉末, 10%硫酸乙醇溶液显黄色, 三氯化铁反应显阳性; 盐酸-镁粉反应呈阳性; Molish 反应呈阳性。酸水解检测出葡萄糖。 ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.52 (1H, brs, H-2'), 6.86 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.25 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.11 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6), 6.30 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 5.25 (1H, brs, H-1'), 0.81 (3H, d, $J = 5.7$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.4 (C-2), 134.0 (C-3), 177.5 (C-4), 161.2 (C-5), 98.8 (C-6), 161.2 (C-7), 93.6 (C-8), 157.0 (C-9), 103.7 (C-10), 121.0 (C-1'), 115.3 (C-2'), 145.2 (C-3'), 148.4 (C-4'), 115.5 (C-5'), 120.6 (C-6'), 101.7 (C-1''), 70.2 (C-2''), 70.5 (C-3''), 71.1 (C-4''), 70.0 (C-5''), 17.4 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **16** 为异槲皮苷。

参考文献

- [1] 唐·陈藏器. 尚志钧辑校. 本草拾遗 [M]. 芜湖: 皖南医学院科研科, 1983.
- [2] 吴启南, 王立新, 王永珍. 合子草的文献考证 [J]. 基层中药杂志, 2002, 16(1): 39-40.
- [3] Iwamoto M, Fujiok T, Okabe H, *et al.* Studies on the constituents of *Actinostemma lobatum* Maxim I Structures of actinostemmosides A, B, C and D, dammarane triterpene glycosides isolated from the herb [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(2): 553-561.
- [4] Fujiok T, Iwamoto M, Iwase Y, *et al.* Studies on the constituents of *Actinostemma lobatum* Maxim III Structures of actinostemmosides E and F, new baccharane-type triterpene glycosides isolated from the herb [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(8): 2772-2777.
- [5] Fujiok T, Iwamoto M, Iwase Y, *et al.* Studies on the constituents of *Actinostemma lobatum* Maxim IV Structures of lobatosides C, D and H, the dicrotalic acid esters of bayogenin bisdesmosides isolated from the herb [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(7): 1770-1775.
- [6] Fujiok T, Iwamoto M, Iwase Y, *et al.* Studies on the constituents of *Actinostemma lobatum* Maxim. V. Structures of lobatosides B, E, F and G, the dicrotalic acid esters of bayogenin bisdesmosides isolated from the herb [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(9): 2355-2360.
- [7] Fujiok T, Nagaot T, Okabe H, *et al.* Studies on the constituents of *Actinostemma lobatum* Maxim VI Structures of lobatosides I, J and K, oleanolic acid and gypsogenin glycosides isolated from the seed [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(5): 1105-1109.
- [8] Fujiok T, Iwase Y, Okabe H, *et al.* Studies on the constituents of *Actinostemma lobatum* Maxim II Structures of actinostemmosides G and H, new dammarane triterpene glycosides isolated from the herb [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(9): 3870-3873.
- [9] Li W, Cao J Q, Tang Y, *et al.* Cyclic bisdesmosides from *Actinostemma lobatum* Maxim. (Cucurbitaceae) and their *in vitro* cytotoxicity [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83: 147-152.
- [10] Kim D K. Antioxidative constituents from the whole plant of *Actinostemma lobatum* Maxim [J]. *J Korean Soc Appl Biol Chem*, 2010, 53(6): 746-751.
- [11] 陈 艳, 林瑞新, 杨淑莉, 等. 盒子草多糖抑菌活性研究 [J]. 预防医学论坛, 2009, 15(12): 1240-1241.
- [12] 苗 静, 张 洁, 邓世明, 等. 维药药西瓜化学成分的分离与鉴定 [J]. 中草药, 2012, 43(3): 432-435.
- [13] 王建忠, 王锋鹏. 川党参的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1996, 8(2): 8-12.
- [14] 李 巍, 李 锐. 文冠果果柄的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(3): 334-337.
- [15] 许 婧, 李 锐, 张 鹏. 金刚藤的黄酮类化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2004, 21(6): 424-425.
- [16] Yu X X, Xiao Y, Xu Z J, *et al.* A new diarylheptanoid from barks of *Mangifera indica* [J]. *Chin Herb Med*, 2013, 5(4): 320-322.
- [17] 曾 红, 钱慧琴, 梁兆昌, 等. 云锦杜鹃枝叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(22): 3123-3126.