石柑子的化学成分研究

纪明昌[1,2]，肖世基[3]，蒋舜媛[1*]，郭大乐[3]，周　燕[3]，丁立生[3]
1. 四川省中医药科学院，四川 成都　610041
2. 泸州医学院，四川 泸州　646000
3. 中国科学院成都生物研究所，四川 成都　610041

摘　要：目的　研究瑶药石柑子 *Pothos chinensis* 全草的化学成分。**方法**　应用各种柱色谱及制备液相色谱等分离方法进行分离纯化，根据化合物的理化性质和波谱数据进行结构鉴定。**结果**　从石柑子全草甲醇提取物中共分离得到 17 个化合物，分别鉴定为 *N*-反式桂皮酸酰对羟基苯乙胺（**1**）、*N*-反式香豆酰酪胺（**2**）、*N*-顺式香豆酰酪胺（**3**）、*N*-反式阿魏酸酰对羟基苯乙胺（**4**）、*N*-顺式阿魏酸酰对羟基苯乙胺（**5**）、黑麦草内酯（**6**）、去氢催吐萝芙木醇（**7**）、(3*S*, 5*R*, 8*R*, 9*R*)-5, 8-epoxy-6-megastigmene-3, 9-diol（**8**）、(3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastigmadien-9-one（**9**）、(3*R*)-4-[(2*R*, 4*S*)-2-hydroxy-2, 6, 6-trimethyl-cyclohexylidene]-3-buten-2-oneiol（**10**）、7-甲氧基香豆素（**11**）、欧前胡素（**12**）、7-羟基-8-甲氧基香豆素（**13**）、6-羟基-7-甲氧基香豆素（**14**）、吲哚-3-醛（**15**）、(−)-杜仲树脂酚（**16**）和大豆苷元（**17**）。**结论**　所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

关键词：石柑子；石柑属；*N*-反式桂皮酸酰对羟基苯乙胺；黑麦草内酯；7-甲氧基香豆素；吲哚-3-醛；(−)-杜仲树脂酚
中图分类号：R284.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2015)01 - 0028 - 05
DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.01.007

Chemical constituents from *Pothos chinensis*

JI Ming-chang[1,2], XIAO Shi-ji[3], JIANG Shun-yuan[1], GUO Da-le[3], ZHOU Yan[3], DING Li-sheng[3]
1. Sichuan Academy of Traditional Medicine Sciences, Chengdu 610041, China
2. Luzhou Medical College, Luzhou 646000, China
3. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China

Abstract: Objective　To investigate the chemical constituents in the whole herbs of *Pothos chinensis*. **Methods**　The chemical constituents were isolated and purified by various column chromatographic methods and preparative HPLC. Their structures were identified by physicochemical properties and spectral analyses. **Results**　Seventeen compounds were isolated from the methanol extract and identified as *N*-*trans*-cinnamoyltyramine (**1**), *N*-*trans*-*p*-coumaroyltyramine (**2**), *N*-*cis*-*p*-coumaroyltyramine (**3**), *N*-*trans*-feruloyltyramine (**4**), *N*-*cis*-feruloyltyramine (**5**), loliolide (**6**), dehydrovomifoliol (**7**), (3*S*, 5*R*, 8*R*, 9*R*)-5, 8-epoxy-6-megastigmene-3, 9-diol (**8**), (3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastigmadien-9-one (**9**), (3*R*)-4-[(2*R*, 4*S*)-2-hydroxy-2, 6, 6-trimethylcyclohexylidene]-3-buten-2-oneiol (**10**), 7-methoxycoumarine (**11**), imperatorin (**12**), 7-hydroxy-8-methoxycoumarin (**13**), 6-hydroxy-7-methoxycoumarin (**14**), indole-3-aldehyde (**15**), (−)-medioresinol (**16**), and daidzein (**17**). **Conclusion**　All the compounds are isolated from the plants in *Pothos* L. for the first time.

Key words: *Pothos chinensis* (Raf.) Merr.; *Pothos* L.; *N*-*trans*-cinnamoyltyramine; loliolide; 7-methoxycoumarine; indole-3-aldehyde; (−)-medioresinol

石柑子 *Pothos chinensis* (Raf.) Merr. 又名石蒲藤，为天南星科（Araceae）石柑属 *Pothos* L. 附生藤本植物，在我国主要分布于四川、湖北、贵州、云南、广东、广西及台湾等地海拔 2 400 m 以下的阴湿密林中，常匍匐于岩石上或附生于树干上[1]。全草入药，其主要功效有行气止痛、消积、祛风湿、散瘀解毒等[2]，是传统民间瑶药“葫芦钻”的原植物，长于治疗毒蛇咬伤、肿瘤等症[3]。现代研究表

收稿日期：2014-10-10
基金项目：中医药行业科研专项（201207002）；中医药公共卫生专项（财社 [2011]76 号，财社 [2012]13 号）
作者简介：纪明昌（1990—），男，河南鹤壁人，在读硕士，研究方向为天然药物化学。Tel: 18628071197　E-mail: jmc.90@163.com
***通信作者**　蒋舜媛　E-mail: jsy007@vip.sina.com

明石柑子具有抗肿瘤[4-5]、抗氧化[6]、降血糖等药理活性[7]。但迄今为止，国内外对石柑属植物化学成分的研究甚少[8-9]。为了深入研究石柑子药理活性的物质基础，发掘民间用药资源，本实验对石柑子全草的化学成分进行了系统研究，从其甲醇提取物中分离得到 17 个化合物，分别鉴定为 *N*-反式桂皮酸酰对羟基苯乙胺（*N-trans*-cinnamoyltyramine，**1**）、*N*-反式香豆酰酪胺（*N-trans-p*-coumaroyltyramine，**2**）、*N*-顺式香豆酰酪胺（*N-cis-p*-coumaroyltyramine，**3**）、*N*-反式阿魏酸酰对羟基苯乙胺（*N-trans*-feruloyltyramine，**4**）、*N*-顺式阿魏酸酰对羟基苯乙胺（*N-cis*-feruloyltyramine，**5**）、黑麦草内酯（loliolide，**6**）、去氢催吐萝芙木醇（dehydrovomifoliol，**7**）、(3*S*, 5*R*, 8*R*, 9*R*)-5, 8-epoxy-6-megastigmene-3, 9-diol（**8**）、(3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastigmadien-9-one（**9**）、(3*R*)-4-[(2*R*, 4*S*)-2-hydroxy-2, 6, 6-trimethyl-cyclohexylidene]-3-buten-2-oneiol（**10**）、7-甲氧基香豆素（7-methoxycoumarine，**11**）、欧前胡素（imperatorin，**12**）、7-羟基-8-甲氧基香豆素（7-hydroxy-8-methoxycoumarin，**13**）、6-羟基-7-甲氧基香豆素（6-hydroxy-7-methoxycoumarin，**14**）、吲哚-3-醛（indole-3-aldehyde，**15**）、(−)-杜仲树脂酚[(−)-medioresinol，**16**]、大豆苷元（daidzein，**17**）。化合物 **1**～**17** 均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Ascend 400 型核磁共振仪（Bruker 公司）；Micromass Xevo Triple-quadrupole 型质谱仪（Waters 公司）；北京创新通恒 LC3000 型高效液相色谱仪；Waters C_{18} 色谱柱（250 mm×19 mm，5 μm）；Kromasil C_{18} 色谱柱（250 mm×10 mm，5 μm）；薄层色谱 GF_{254} 和柱色谱硅胶（300～400 目）均为青岛海洋化工厂产品；MCI 树脂为 Mitsubishi Chemcial 公司生产；Sephadex LH-20 柱色谱填料为 Amersham Pharmacia Biotech 公司产品。

石柑子药材为第 4 次全国药用植物资源普查期间由沐川县普查队于 2013 年 8 月采自四川省沐川县，经四川省中医药科学院蒋舜媛副研究员鉴定为天南星科植物石柑子 *Pothos chinensis* (Raf.) Merr. 的全草。

2 提取与分离

石柑子干燥全草 16 kg，粉碎，甲醇室温浸泡 3 次，每次 7 d，提取液合并减压浓缩得总提取物 1 530 g，将其分散于 6 L 水中，用石油醚脱脂后以醋酸乙酯萃取（49 g）。该萃取物经 MCI 柱脱色素后，经中压硅胶柱色谱，梯度洗脱（石油醚-丙酮 20∶1→1∶1），分为 12 个部分 Fr. 1～12。Fr. 3 经 RP-HPLC 分离纯化得到化合物 **11**（2 mg）。Fr. 4 经 RP-HPLC 分离纯化得到化合物 **12**（1 mg）。Fr. 5 经 RP-HPLC 分离纯化得到化合物 **6**（9 mg）、**7**（5 mg）、**9**（8 mg）、**13**（3 mg）。Fr. 7 经 RP-HPLC 分离纯化得到化合物 **8**（4 mg）、**15**（29 mg）、**17**（1 mg）。Fr. 8 经 RP-HPLC 分离纯化得到化合物 **1**（25 mg）、**14**（3 mg）。Fr. 9 经凝胶柱 Sephadex LH-20（氯仿-甲醇 1∶1 洗脱）脱色素后，经 RP-HPLC 分离纯化得到化合物 **10**（25 mg）。Fr. 10 经 Sephadex LH-20 凝胶柱（氯仿-甲醇 1∶1 洗脱）脱色素后，经 RP-HPLC 分离纯化得到化合物 **16**（14 mg）。Fr. 11 经凝胶柱 Sephadex LH-20（氯仿-甲醇 1∶1 洗脱）脱色素后，经 RP-HPLC 分离纯化得到化合物 **2**（111 mg）、**3**（22 mg）、**5**（30 mg）。Fr. 12 经凝胶柱 Sephadex LH-20（氯仿-甲醇 1∶1 洗脱）脱色素后，经 RP-HPLC 分离纯化得到化合物 **4**（43 mg）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色粉末。ESI-MS *m/z*: 266 $[M-H]^-$, 268 $[M+H]^+$, 290 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 7.72 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7′), 7.72 (2H, m, H-2′, 6′), 7.56 (3H, m, H-3′, 4′, 5′), 7.25 (2H, d, J = 8.3 Hz, H-2, 6), 6.91 (2H, d, J = 8.3 Hz, H-3, 5), 6.76 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8′), 3.66 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-8), 2.95 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-7)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 131.4 (C-1), 130.9 (C-2, 6), 116.4 (C-3, 5), 157.1 (C-4), 35.9 (C-7), 42.7 (C-8), 136.4 (C-1′), 128.9 (C-2′, 6′), 130.1 (C-3′, 5′), 130.9 (C-4′), 141.8 (C-7′), 122.0 (C-8′), 168.7 (C-9′)。以上数据与文献报道一致[10-11]，故鉴定化合物 **1** 为 *N*-反式桂皮酸酰对羟基苯乙胺。

化合物 **2**：无定形粉末。ESI-MS *m/z*: 282 $[M-H]^-$, 284 $[M+H]^+$, 306 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 7.44 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-7), 7.39 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2, 6), 7.05 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2′, 6′), 6.79 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.72 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3′, 5′), 6.38 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8), 3.46 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-7′), 2.75 (1H, t, J = 7.4 Hz, H-8′)。以上数据与文献报道一致[12]，故鉴定化合物 **2** 为 *N*-反式香豆酰酪胺。

化合物 **3**：白色粉末。ESI-MS *m/z*: 282 $[M-H]^-$。

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 7.37 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2, 6), 7.01 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2′, 6′), 6.71 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3, 5), 6.71 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3′, 5′), 6.61 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-8), 5.79 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-7), 3.39 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-8′), 2.69 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-7′)。以上数据与文献报道一致[13]，故鉴定化合物 **3** 为 *N*-顺式香豆酰酪胺。

化合物 **4**：浅黄色粉末。ESI-MS *m*/*z*: 312 [M－H]$^-$, 314 [M＋H]$^+$, 336 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 7.44 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-7′), 7.09 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2′), 7.04 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6), 7.01 (1H, dd, J = 8.3, 1.9 Hz, H-6′), 6.79 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5′), 6.72 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.41 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-8′), 3.85 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.46 (2H, q, J = 7.4 Hz, H-8), 2.74 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-7)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 131.2 (C-1), 130.5 (C-2, 6), 116.1 (C-3, 5, 5′), 156.7 (C-4), 35.8 (C-7), 41.9 (C-8), 128.3 (C-1′), 111.2 (C-2′), 148.6 (C-3′), 149.1 (C-4′), 122.5 (C-6′), 140.3 (C-7′), 120.1 (C-8′), 166.3 (C-9′), 56.2 (3′-OCH_3)。以上数据与文献报道一致[11]，故鉴定化合物 **4** 为 *N*-反式阿魏酸酰对羟基苯乙胺。

化合物 **5**：浅黄色粉末。ESI-MS *m*/*z*: 312 [M－H]$^-$, 314 [M＋H]$^+$, 336 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 7.46 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2′), 7.09 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 7.03 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6′), 6.84 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5′), 6.79 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.71 (1H, d, J = 12.7 Hz, H-7′), 5.91 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-8′), 3.93 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.50 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-8), 2.79 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-7)。以上数据与文献报道一致[14]，故鉴定化合物 **5** 为 *N*-顺式阿魏酸酰对羟基苯乙胺。

化合物 **6**：白色粉末。ESI-MS *m*/*z*: 197 [M＋H]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.69 (1H, s, H-7), 4.33 (1H, m, H-3), 2.46 (1H, dt, J = 14.0, 2.6 Hz, H-4a), 1.98 (1H, dt, J = 14.6, 2.6 Hz, H-2a), 1.78 (1H, dt, J = 14.0, 4.0 Hz, H-4b), 1.78 (3H, s, H-11), 1.53 (1H, dd, J = 14.6, 3.7 Hz, H-2b), 1.46 (3H, s, H-10), 1.27 (3H, s, H-9)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 35.9 (C-1), 47.3 (C-2), 66.8 (C-3), 45.6 (C-4), 86.7 (C-5), 182.5 (C-6), 112.9 (C-7), 171.9 (C-8), 30.6 (C-9), 26.5 (C-10), 27.0 (C-11)。以上数据与文献报道一致[15]，故鉴定化合物 **6** 为黑麦草内酯。

化合物 **7**：无色油状物。ESI-MS *m*/*z*: 221 [M－H]$^-$, 223 [M＋H]$^+$, 245 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ: 7.04 (1H, d, J =15.9 Hz, H-7), 6.42 (1H, d, J =15.9 Hz, H-8), 5.86 (1H, s, H-4), 2.60 (1H, d, J =17.0 Hz, H-2a), 2.28 (3H, s, H-10), 2.22 (1H, d, J = 16.9 Hz, H-2b), 1.89 (3H, d, J = 1.4 Hz, H-13), 1.08 (3H, s, H-12), 1.03 (3H, s, H-11)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ: 42.2 (C-1), 50.3 (C-2), 198.0 (C-3), 128.0 (C-4), 161.7 (C-5), 79.7 (C-6), 147.1 (C-7), 131.7 (C-8), 197.0 (C-9), 27.6 (C-10), 23.6 (C-11), 24.8 (C-12), 19.0 (C-13)。以上数据与文献报道一致[16]，故鉴定化合物 **7** 为去氢催吐萝芙木醇。

化合物 **8**：无定形粉末。ESI-MS *m*/*z*: 453 [2M＋H]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.27 (s, 1H, H-7), 4.50 (1H, d, J = 6.1 Hz, H-8), 4.20 (1H, m, H-9), 3.54 (1H, m, H-3), 2.12 (1H, ddd, J = 13.7, 3.8, 1.7 Hz, H-4a), 1.79 (1H, dd, J = 13.6, 4.3 Hz, H-4b), 1.73 (1H, ddd, J = 14.2, 4.1, 1.7 Hz, H-2a), 1.58 (3H, s, H-13), 1.45 (1H, dd, J = 14.2, 3.6 Hz, H-2b), 1.30 (3H, s, H-11), 1.15 (3H, s, H-12), 1.15 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-10)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 33.8 (C-1), 46.7 (C-2), 67.6 (C-3), 47.9 (C-4), 87.2 (C-5), 155.1 (C-6), 117.3 (C-7), 86.8 (C-8), 70.9 (C-9), 18.8 (C-10), 28.7 (C-11), 31.4 (C-12), 29.0 (C-13)。以上数据与文献报道一致[17]，故鉴定化合物 **8** 为 (3*S*, 5*R*, 8*R*, 9*R*)-5, 8-epoxy-6-megastigmene-3, 9-diol。

化合物 **9**：无定形粉末。ESI-MS *m*/*z*: 209 [M＋H]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.54 (1H, dd, J = 15.8, 10.1 Hz, H-7), 6.10 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 5.63 (1H, s, H-4), 4.27 (1H, s, H-3), 2.50 (1H, d, J = 10.1 Hz, H-6), 2.26 (3H, s, H-10), 1.84 (1H, dd, J = 13.5, 6.0 Hz, H-2), 1.62 (3H, s, H-13), 1.41 (1H, dd, J = 13.5, 6.3 Hz, H-2), 1.03 (3H, s, H-11), 0.89 (3H, s, H-12)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 33.9 (C-1), 43.8 (C-2), 65.5 (C-3), 125.8 (C-4), 135.4 (C-5), 54.3 (C-6), 147.1 (C-7), 133.6 (C-8), 198.1 (C-9), 27.2 (C-10), 29.3 (C-11), 24.7 (C-12), 22.7 (C-13)。以上数据与文献报道一致[18]，故鉴定化合物 **9** 为 (3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastigmadien-9-one。

化合物 **10**：无色油状物。ESI-MS *m*/*z*: 247 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ: 5.70 (1H, s, H-8), 4.25 (1H, m, H-3), 2.21 (1H, ddd, J = 12.5,

3.1, 2.1 Hz, H-4a), 2.14 (3H, s, H-10), 1.92 (1H, ddd, J = 12.5, 4.1, 2.1 Hz, H-2a), 1.39 (3H, s, H-11), 1.38 (3H, s, H-13), 1.38 (1H, dd, J = 12.5, 12.5 Hz, H-4b), 1.33 (1H, dd, J = 12.5, 12.5 Hz, H-2b), 1.13 (3H, s, H-12)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ: 36.6 (C-1), 50.3 (C-2), 63.8 (C-3), 50.4 (C-4), 72.2 (C-5), 119.8 (C-6), 210.3 (C-7), 100.8 (C-8), 197.9 (C-9), 26.5 (C-10), 29.4 (C-11), 32.3 (C-12), 31.1 (C-13)。以上数据与文献报道一致[19]，故鉴定化合物 **10** 为 (3*R*)-4-[(2*R*, 4*S*)-2-hydroxy-2, 6, 6-trimethylcyclohexylidene]-3-buten-2-oneiol。

化合物 **11**：白色针晶（石油醚-醋酸乙酯）。ESI-MS *m*/*z*: 177 [M＋H]$^+$, 199 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.64 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 7.38 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.85 (1H, dd, J = 8.5, 2.3 Hz, H-6), 6.82 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8), 6.26 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 3.88 (3H, s, 7-OCH_3)。以上数据与文献报道一致[20]，故鉴定化合物 **11** 为 7-甲氧基香豆素。

化合物 **12**：无色针晶（丙酮）。ESI-MS *m*/*z*: 271 [M＋H]$^+$, 293 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.74 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.67 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2′), 7.34 (1H, s, H-5), 6.79 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-3′), 6.35 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 5.59 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-2″), 4.99 (2H, d, J = 7.2 Hz, H-1″), 1.72 (3H, s, 3″-CH_3), 1.70 (3H, s, 3″-CH_3)。以上数据与文献报道一致[21]，故鉴定化合物 **12** 为欧前胡素。

化合物 **13**：无色针晶（甲醇）。ESI-MS *m*/*z*: 191 [M－H]$^-$, 193 [M＋H]$^+$, 215 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.61 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 7.09 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.88 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 6.22 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 4.12 (3H, s, 8-OCH_3)。以上数据与文献报道一致[22]，故鉴定化合物 **13** 为 7-羟基-8-甲氧基香豆素。

化合物 **14**：白色针晶（甲醇）。ESI-MS *m*/*z*: 191 [M－H]$^-$, 193 [M＋H]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ: 7.84 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 7.20 (1H, s, H-5), 6.80 (1H, s, H-8), 6.17 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 3.90 (3H, s, 7-OCH_3)。以上数据与文献报道一致[20]，故鉴定该化合物 **14** 为 6-羟基-7-甲氧基香豆素。

化合物 **15**：白色粉末。ESI-MS *m*/*z*: 144 [M－H]$^-$, 146 [M＋H]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CH_3OD) δ: 9.89 (1H, s, H-10), 8.16 (1H, dd, J = 6.9, 1.3 Hz, H-5), 8.10 (1H, s, H-2), 7.48 (1H, m, H-8), 7.26 (2H, m, H-6, 7)。以上数据与文献报道一致[23]，故鉴定化合物 **15** 为吲哚-3-醛。

化合物 **16**：无色油状物。ESI-MS *m*/*z*: 411 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ: 7.47 (1H, s, 4-OH), 7.10 (1H, s, 4′-OH), 6.99 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.83 (1H, dd, J = 8.1, 1.8 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.69 (2H, s, H-2′, 6′), 4.67 (2H, d, J = 4.4 Hz, H-7, 7′), 4.22 (2H, m, H-9a, 9′a), 3.82 (2H, m, H-9b, 9′b), 3.84 (3H, s, 3-OCH_3), 3.82 (6H, s, 3′, 5′-OCH_3), 3.09 (2H, m, H-8, 8′)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ: 134.3 (C-1), 110.7 (C-2), 148.4 (C-3), 147.0 (C-4), 115.6 (C-5), 119.7 (C-6), 86.7 (C-7), 55.5 (C-8), 72.4 (C-9), 133.3 (C-1′), 104.6 (C-2′, 6′), 148.8 (C-3′, 5′), 136.3 (C-4′), 86.9 (C-7′), 55.3 (C-8′), 72.4 (C-9′), 56.8 (3′, 5′-OCH_3), 56.4 (3-OCH_3)。以上数据与文献报道一致[24]，故鉴定化合物 **16** 为 (−)-杜仲树脂酚。

化合物 **17**：无色结晶（甲醇）。ESI-MS *m*/*z*: 255 [M＋H]$^+$, 277 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CH_3OD) δ: 8.11 (1H, s, H-2), 8.02 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-5), 7.37 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2′, 6′), 6.90 (1H, dd, J = 8.9, 2.2 Hz, H-6), 6.84 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3′, 5′), 6.78 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8)。以上数据与文献报道一致[25]，故鉴定化合物 **17** 为大豆苷元。

参考文献

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.

[2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.

[3] 曾 立, 王晓慧, 傅春燕, 等. 瑶药葫芦钻的研究进展 [J]. 江苏农业科学, 2012, 40(7): 16-17.

[4] 黄琳芸, 余胜民, 钟 鸣, 等. 瑶药葫芦钻提取物抗肿瘤作用的实验研究 [J]. 时珍国医国药, 2007, 18(7): 1590-1591.

[5] 黄琳芸, 郭力城, 余胜民, 等. 瑶药葫芦钻不同提取部位体外抗肿瘤实验研究 [J]. 中国民族医药杂志, 2012, 18(2): 40-41.

[6] 尹文清, 张 岩, 曾 立, 等. 石柑子不同溶剂提取物及其总蒽醌的抗氧化活性研究 [J]. 食品工业, 2009, 30(3): 7-8.

[7] 覃振林, 韦海英, 廖冬燕, 等. 瑶药柚子枫提取物降血糖作用的研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(4):

108-110.

[8] 周法兴, 梁培瑜. 广西蛇药中藤桔及铁扫帚的酸性成分分离 [J]. 中草药, 1980, 11(11): 523.

[9] 曾 立, 杨 林, 周效思, 等. 瑶药葫芦钻化学成分的初步研究 [J]. 江苏农业科学, 2012, 40(3): 287-289.

[10] 杨光忠, 赵 松, 李援朝. 红丝线化学成分的研究 [J]. 药学学报, 2002, 37(6): 437-439.

[11] 汪代芳, 俞桂新, 赵宁毅, 等. 金钗石斛茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(8): 1492-1495.

[12] Kim D K, Lee K. Inhibitory effect of *trans-N-p*-coumaroyltryaminefrom thetwigs of Celtischinensis on the acetylcholinesterase [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(9): 735-738.

[13] 杨炳友, 夏永刚, 陈 东, 等. 洋金花的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2010, 8(6): 429-432.

[14] 王金兰, 李灵娜, 贺礼东, 等. 牵牛全草的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(3): 427-429.

[15] He Z Z, Zhang A J, Ding L S, *et al*. Chemical composition of the green alga *Codium divaricatum* Holmes [J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(8): 1125-1128.

[16] Kim I, Chin Y W, Lim S W, *et al*. Norisoprenoids and hepatoprotective flavones glycosides from the aerial parts of *Beta vulgaris* var. *cicla* [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(6): 600-603.

[17] Marukami T, Kishi A, Yoshikawa M. Medicinal flowers. IV. marigold. (2): structures of new ionone and sesquiterpene glycosides from Egyptian *Calendula officinalis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(8): 974-978.

[18] Machida K, Kikuchi M. Norisoprenoids from *Viburnum dilatatum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(9): 1333-1336.

[19] 徐秀丽, 印丽媛, 宋福行, 等. 海洋褐藻叉开网翼藻中的单萜成分研究 [J]. 海洋科学, 2012, 36(10): 81-84.

[20] 谢 韬, 梁敬钰, 刘 净, 等. 滨蒿化学成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2004, 35(5): 401-403.

[21] 林玉萍, 宗亚丽, 贺 辉, 等. 松叶防风地上部分的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(5): 798-800.

[22] Liu Z L, Tian X. The components of *Cacalia tangutica* [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2004, 25(7): 1078-1080.

[23] 李 林, 晏永明, 李小年, 等. 虫类中药蛴螬中含氮化合物研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(3): 329-332.

[24] 王 韵, 司马硕丹, 李继霞, 等. 飞机草化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(12): 2351-2355.

[25] 周 渊, 周思祥, 姜 勇, 等. 毛冬青叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(8): 1479-1483.