

平卧菊三七的化学成分研究 (I)

巩升帅^{1,2,3}, 刘艳丽², 李艳^{1,3}, 李笑然², 冯育林^{1,3*}, 许琼明^{1,2*}, 杨世林^{1,2,3}

1. 江西中医药大学, 江西 南昌 330006

2. 苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123

3. 创新药物与高效节能降耗制药设备国家重点实验室, 江西 南昌 330006

摘要: 目的 研究平卧菊三七 *Gynura procumbens* 全草的化学成分。方法 利用反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、中压柱色谱及半制备高效液相色谱等方法分离纯化, 通过 NMR、MS 等鉴定化合物结构。结果 从平卧菊三七全草的 70% 乙醇提取物中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为槲皮素 (1)、芹菜素 (2)、木犀草素 (3)、山柰酚 (4)、黄芪苷 (5)、山柰酚-5-*O*-(6"-*O*-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (6)、7-甲醚黄芩素 (7)、4-甲氧基肉桂酸 (8)、苜蓿基葡萄糖苷 (9)、2-苯乙基-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (10)、3,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (11)、3,5-二咖啡酰基奎宁酸乙酯 (12)、3,4-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (13)、4,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (14)、原儿茶酸 (15) 和丁香酚苷 (16)。结论 化合物 7、8、12、14 和 16 为首次从菊三七属植物中分离得到, 化合物 3、6、9~11 和 13 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 平卧菊三七; 黄酮; 7-甲醚黄芩素; 4-甲氧基肉桂酸; 3,5-二咖啡酰基奎宁酸乙酯; 4,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)11-1856-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.11.008

Chemical constituents from whole plant of *Gynura procumbens* (I)

GONG Sheng-shuai^{1,2,3}, LIU Yan-li², LI Yan^{1,3}, LI Xiao-ran², FENG Yu-lin^{1,3}, XU Qiong-ming^{1,2}, YANG Shi-lin^{1,2,3}

1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China

2. College of Pharmaceutical Science, Soochow University, Suzhou 215123, China

3. State Key Laboratory of Innovative Drug and Efficient Energy-Saving Pharmaceutical Equipment, Nanchang 330006, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the whole plants of *Gynura procumbens*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by repeated silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography, medium pressure column chromatography, and semi-preparative HPLC, and their structures were elucidated by chemical properties and spectroscopic analyses. **Results** Sixteen compounds were identified to be quercetin (1), apigenin (2), luteolin (3), kaempferol (4), astragaline (5), kaempferol-5-*O*-(6"-*O*-acetyl)- β -D-glucopyranoside (6), negletein (7), 4-methoxycinnamic acid (8), benzyl-*O*- β -D-glucopyranoside (9), 2-phenylethyl-*O*- β -D-glucopyranoside (10), 3,5-dicaffeoylquinic acid methyl ester (11), 3,5-dicaffeoylquinic acid ethyl ester (12), 3,4-dicaffeoylquinic acid methyl ester (13), 4,5-dicaffeoylquinic acid methyl ester (14), protocatechuic acid (15), and eugenol glucoside (16). **Conclusion** Compounds 7, 8, 12, 14, and 16 are obtained from the plants in *Gynura* Cass. for the first time, and compounds 3, 6, 9—11 and 13 are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Gynura procumbens* (Lour.) Merr; flavonoids; negletein; 4-methoxycinnamic acid; 3,5-dicaffeoylquinic acid ethyl ester; 4,5-dicaffeoylquinic acid methyl ester

平卧菊三七 *Gynura procumbens* (Lour.) Merr 为菊科 (Compositae) 千里光族 (Senecioneae Cass.) 菊三七属 *Gynura* Cass. 植物, 又名蛇接骨、续命草、

神仙草, 味辛、微苦, 性凉, 为多年生草本药食两用植物, 生于林间溪旁的坡地砂质土上, 分布于东南亚及我国南部及西南部地区^[1]。平卧菊三七具有

收稿日期: 2015-12-07

基金项目: 江西省青年科学家培养对象计划项目 (20142BCB23022); 江西中医药大学重点学科建设基金

作者简介: 巩升帅, 男, 硕士研究生, 从事中药活性成分研究。E-mail: gongshengshuai@126.com

*通信作者 冯育林, 男, 教授, 从事中药活性成分研究。E-mail: fengyulin2003@hotmail.com

许琼明, 男, 教授, 从事中药活性成分研究。E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn

良好的止血、镇痛、抗炎、抗疟、抗肿瘤、降血糖等药理活性,主要用于治疗跌打损伤、风湿关节痛和痛风^[2-3]。文献报道其主要含有黄酮、脂肪酸、多酚和类固醇等成分^[4]。为进一步研究其活性成分,本实验对平卧菊三七的化学成分进行研究,分离得到 16 个化合物,分别鉴定为槲皮素(querletin, **1**)、芹菜素(apigenin, **2**)、木犀草素(luteolin, **3**)、山柰酚(kaempferol, **4**)、黄芪苷(astragaline, **5**)、山柰酚-5-*O*-(6"-*O*-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷[kaempferol-5-*O*-(6"-*O*-acetyl)- β -D-glucopyranoside, **6**]、7-甲氧黄芩素(negletein, **7**)、4-甲氧基肉桂酸(4-methoxycinnamic acid, **8**)、苄基葡萄糖苷(benzyl-*O*- β -D-glucopyranoside, **9**)、2-苯乙基-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(2-phenylethyl-*O*- β -D-glucopyranoside, **10**)、3,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯(3,5-dicaffeoylquinic acid methyl ester, **11**)、3,5-二咖啡酰基奎宁酸乙酯(3,5-dicaffeoylquinic acid ethyl ester, **12**)、3,4-二咖啡酰基奎宁酸甲酯(3,4-dicaffeoylquinic acid methyl ester, **13**)、4,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯(4,5-dicaffeoylquinic acid methyl ester, **14**)、原儿茶酸(proto catechuic acid, **15**)、丁香酚苷(eugenol glucoside, **16**)。其中,化合物 **7**、**8**、**12**、**14** 和 **16** 为首次从菊三七属植物中分离得到,化合物 **3**、**6**、**9**~**11** 和 **13** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE III 600 核磁共振仪(德国布鲁克公司); QTrap 4500+ 型质谱仪(加拿大 AB SCIEX); 半制备高效液相色谱仪(LC-20AT, SPD-20A, 日本岛津公司); C₁₈ 半制备色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μ m, 美国 Kromsil 公司); Sephadex LH-20 凝胶(美国 GE 公司); 电子天平(EL204, 梅特勒-托利多仪器有限公司); 旋转蒸发器(东京理化器械独资工厂); 化学试剂(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氘代试剂(德国 Merck 公司); 薄层色谱硅胶板(HSGF₂₅₄, 烟台江友硅胶开发有限公司); 各种柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工有限公司出品。

平卧菊三七采自江西省靖安县,由南昌市食品药品检验所吴蓓副主任药师鉴定为平卧菊三七 *Gynura procumbens* (Lour.) Merr 全草。

2 提取与分离

平卧菊三七药材 15 kg 粉碎,加 8 倍量 70%乙醇加热提取 1.5 h,滤过,滤渣再用 8 倍量 70%乙醇

加热提取 1.5 h,滤过。合并滤液,浓缩,蒸干,得药材乙醇提取液浸膏。用适量蒸馏水将浸膏分散,分别依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯多次萃取,各部分萃取液经减压回收溶剂,得石油醚萃取物 310 g,二氯甲烷萃取物 370 g,醋酸乙酯萃取物 110 g,水部位 900 g。将醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱,依次用二氯甲烷-甲醇(100:0、95:5、85:15、70:30、50:50、100:0)洗脱,得到 6 个部位 Fr. 1~6。Fr. 2 经硅胶柱色谱,依次用石油醚-醋酸乙酯(70:30、60:40、50:50、40:60、30:70、0:100)洗脱,得到 6 个部分 Fr. 2-1~2-6。Fr. 2-2 通过 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱分离得到化合物 **1** (29 mg)、**2** (6 mg)、**3** (8 mg)、**4** (38 mg)、**7** (45 mg) 和 **15** (330 mg), Fr. 2-4 通过 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱分离得到化合物 **11** (15 mg) 和 **12** (11 mg), Fr. 2-5 通过 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱分离得到化合物 **9** (9 mg)、**10** (10 mg)、**16** (16 mg) 和 **5** (17 mg); Fr. 2-6 通过 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱分离得到化合物 **6** (8 mg)、**8** (2 mg)、**13** (15 mg) 和 **14** (12 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末(甲醇); ESI-MS m/z : 301 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₅H₁₀O₇。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 8.62 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 8.13 (1H, dd, J = 8.3, 2.0 Hz, H-6'), 7.40 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.74 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 94.6 (C-6'), 99.6 (C-8), 104.8 (C-10), 117.0 (C-5'), 121.4 (C-6'), 138.2 (C-3), 147.4 (C-2), 148.1 (C-4'), 157.8 (C-5), 162.8 (C-9), 165.9 (C-7), 177.6 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为槲皮素。

化合物 **2**: 黄色粉末(甲醇); ESI-MS m/z : 269 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₅H₁₀O₅。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 13.08, 10.80, 10.40 (3H, s, 3×OH), 7.94 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.50 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 6.81 (1H, s, H-3), 6.17 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 166.5 (C-2), 104.6 (C-3), 183.4 (C-4), 159.2 (C-5), 100.7 (C-6), 165.2 (C-7), 95.5 (C-8), 163.8 (C-9), 105.6 (C-10), 123.0 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 117.5 (C-3', 5'), 163.3 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为芹菜素。

化合物 **3**: 黄色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 285 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 7.92 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.56 (1H, dd, $J = 8.4, 1.7$ Hz, H-6'), 7.30 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.94 (1H, s, H-3), 6.78 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.71 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 165.5 (C-2), 104.7 (C-3), 183.4 (C-4), 159.2 (C-5), 100.6 (C-6), 166.4 (C-7), 95.4 (C-8), 163.8 (C-9), 105.7 (C-10), 123.5 (C-1'), 115.3 (C-2'), 148.4 (C-3'), 152.3 (C-4'), 117.5 (C-5'), 120.2 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为木犀草素。

化合物 **4**: 黄色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 285 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 8.12 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-8), 6.23 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 177.9 (C-4), 166.1 (C-7), 163.0 (C-5), 161.3 (C-9), 158.0 (C-4'), 148.1 (C-2), 138.4 (C-3), 131.1 (C-2', 6'), 124.0 (C-1'), 116.9 (C-3', 5'), 105.0 (C-10), 99.8 (C-6), 94.9 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为山柰酚。

化合物 **5**: 黄色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 447 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{11}$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 8.46 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 7.21 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, H-8), 6.73 (2H, dd, $J = 1.2, 5.9$ Hz, H-3', 5'), 6.32 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, H-6), 4.44~4.02 (6H, m, sugar-H); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 158.2 (C-2), 135.2 (C-3), 179.4 (C-4), 157.5 (C-5), 100.5 (C-6), 166.6 (C-7), 95.3 (C-8), 163.5 (C-9), 105.9 (C-10), 122.6 (C-1'), 132.5 (C-2', 6'), 116.7 (C-3', 5'), 162.3 (C-4'), 104.7 (C-1''), 79.7 (C-5''), 79.2 (C-3''), 76.7 (C-2''), 72.1 (C-4''), 63.3 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为黄芪苷。

化合物 **6**: 黄色结晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 473 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{23}H_{22}O_{11}$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 8.05 (2H, q, $J = 10.4$ Hz, H-2', 6'), 69.0 (2H, q, $J = 10.4$ Hz, H-3', 5'), 6.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.25 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.18 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, H-1''), 3.18~4.17 (6H, m, sugar-H), 4.50 (3H, s, -COCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 158.0 (C-2), 135.3 (C-3), 179.0 (C-4), 163.1 (C-5), 100.2 (C-6), 166.4 (C-7), 95.0 (C-8), 158.1 (C-9), 105.5 (C-10), 122.1 (C-1'), 132.2 (C-2', 6'), 116.3

(C-3', 5'), 162.0 (C-4'), 104.4 (C-1''), 76.0 (C-2''), 78.6 (C-3''), 71.4 (C-4''), 76.3 (C-5''), 64.5 (C-6''), 171.0 (COCH₃), 20.8 (COCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚-5-*O*-(6''-*O*-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 黄色针晶 (醋酸乙酯); ESI-MS m/z : 283 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{16}H_{12}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 13.21 (1H, s, OH), 7.90 (2H, m, Ar-2H), 7.60 (3H, m, Ar-3H), 7.12 (1H, s, H-8), 6.66 (1H, s, H-3), 3.90 (3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 156.2 (C-2), 106.4 (C-3), 184.0 (C-4), 150.5 (C-5), 132.8 (C-6), 164.6 (C-7), 92.3 (C-8), 148.4 (C-9), 107.5 (C-10), 132.6 (C-1'), 127.4 (C-2'), 130.1 (C-3'), 133.1 (C-4'), 130.1 (C-5'), 127.4 (C-6'), 57.2 (OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为 7-甲醚黄芩素。

化合物 **8**: 褐色结晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 177 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{10}H_{10}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD) δ : 7.61 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.45 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3, 5), 6.32 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 3.75 (3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD) δ : 169.8 (C-9), 161.3 (C-4), 146.6 (C-7), 131.1 (C-2, 6), 127.1 (C-1), 116.8 (C-3, 5), 114.9 (C-8), 52.0 (OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为 4-甲氧基肉桂酸。

化合物 **9**: 无色油状物 (甲醇); ESI-MS m/z : 269 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{13}H_{18}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 7.53 (2H, d, $J = 7.1$ Hz, H-2, 6), 7.35 (2H, t, $J = 7.1$ Hz, H-3, 5), 7.27 (1H, t, $J = 7.1$ Hz, H-4), 4.67, 4.93 (2H, d, $J = 11.9$ Hz, H-7), 4.45 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.66 (1H, dd, $J = 11.9, 4.0$ Hz, H-6'a), 3.90 (1H, dd, $J = 11.9, 2.0$ Hz, H-6'b), 3.24~3.64 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 139.3 (C-1), 128.6 (C-2, 6), 129.0 (C-3, 5), 128.1 (C-4), 72.0 (C-7), 104.4 (C-1'), 75.6 (C-2'), 79.0 (C-3'), 71.2 (C-4'), 79.0 (C-5'), 63.2 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为苜蓿基葡萄糖苷。

化合物 **10**: 无色油状物 (甲醇); ESI-MS m/z : 283 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{14}H_{20}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD) δ : 7.33~7.18 (5H, m, H-2, 3, 4, 5, 6), 4.13 (1H, m, H-8a), 3.70 (1H, m, H-8b), 2.98 (2H, m, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD) δ : 140.1 (C-1), 130.0 (C-2, 6), 129.3 (C-3, 5), 127.2 (C-4), 71.7 (C-8),

37.2 (C-7), 104.4 (C-1'), 78.0 (C-3'), 78.1 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.7 (C-4'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 2-苯乙基-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 529 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{26}H_{26}O_{12}$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD) δ : 7.67 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7''), 7.59 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.11 (2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2', 2''), 7.01 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5', 5''), 6.83 (2H, dd, $J = 8.1, 3.7$ Hz, H-6', 6''), 6.38 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 6.29 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8''), 5.42 (1H, dd, $J = 8.1, 3.7$ Hz, H-5), 5.36 (1H, m, H-3), 4.03 (1H, dd, $J = 8.1, 3.7$ Hz, H-4), 3.74 (3H, s, COOCH₃), 2.42~2.31 (2H, m, H-6ax, 2eq), 2.26 (1H, dd, $J = 14.1, 3.7$ Hz, H-6eq), 2.16 (1H, dd, $J = 13.8, 8.1$ Hz, H-2ax); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD) δ : 74.7 (C-1), 35.7 (C-2), 72.0 (C-3), 69.7 (C-4), 72.2 (C-5), 36.7 (C-6), 127.6, 127.9 (C-1', 1''), 115.2 (C-2', 2''), 146.8, 146.9 (C-3', 3''), 149.5, 149.7 (C-4', 4''), 116.5, 116.6 (C-5', 5''), 123.0, 123.1 (C-6', 6''), 147.1, 147.4 (C-7', 7''), 114.9, 115.5 (C-8', 8''), 168.0, 168.7 (C-9', 9''), 175.6 (COOCH₃), 53.0 (COOCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为 3,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **12**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 543 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{27}H_{28}O_{12}$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD) δ : 7.64 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8''), 7.60 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 7.14 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2''), 7.09 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 7.04 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-5''), 7.02 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-5'), 6.89 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6''), 6.84 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 6.39 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 6.27 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7''), 5.49~5.43 (1H, m, H-3), 5.36 (1H, m, H-5), 4.20 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-8), 4.03 (1H, dd, $J = 6.3, 2.9$ Hz, H-4), 2.38 (2H, m, H-2), 2.27~2.16 (2H, m, H-6), 1.29 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD) δ : 74.6 (C-1), 36.7 (C-2), 72.0 (C-3), 69.8 (C-4), 72.3 (C-5), 35.6 (C-6), 127.6, 127.9 (C-1', 1''), 116.6, 116.8 (C-2', 2''), 115.5, 116.5 (C-3', 3''), 149.5, 149.7 (C-4', 4''), 147.1, 147.4 (C-5', 5''), 114.9, 115.2 (C-6', 6''), 123.0 (C-7', 7''), 146.8, 146.9 (C-8', 8''), 168.0, 168.7 (C-9', 9''), 175.2 (COOR), 62.6 (OCH₂), 14.3 (OCH₂CH₃)。以上数据与

文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为 3,5-二咖啡酰基奎宁酸乙酯。

化合物 **13**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 529 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{26}H_{26}O_{12}$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 7.60 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-7'), 7.54 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-7''), 7.15 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2'), 7.06 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2''), 6.65 (1H, dd, $J = 8.1, 2.5$ Hz, H-6'), 6.61 (1H, dd, $J = 8.1, 2.5$ Hz, H-6''), 6.58 (2H, d, $J = 2.5$ Hz, H-5', 5''), 6.15 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8'), 6.06 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8''), 5.41 (1H, m, H-3), 4.97 (1H, dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, H-4), 4.22 (1H, m, H-5), 3.73 (3H, s, OCH₃), 2.23 (2H, m, H-2), 2.14 (2H, m, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 75.5 (C-1), 38.9 (C-2), 68.9 (C-3), 74.9 (C-4), 68.2 (C-5), 38.9 (C-6), 126.9 (C-1', 1''), 116.0, 116.1 (C-2', 2''), 146.8, 146.9 (C-3', 3''), 150.8, 150.9 (C-4', 4''), 116.9, 117.0 (C-5', 5''), 122.5 (C-6', 6''), 147.8, 147.9 (C-7', 7''), 114.7, 114.9 (C-8', 8''), 167.0, 167.5 (C-9', 9''), 174.9 (COOCH₃), 52.6 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为 3,4-二咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **14**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 529 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{26}H_{26}O_{12}$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD) δ : 7.55 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7'), 7.53 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7''), 7.02 (2H, m, H-2', 2''), 6.90 (1H, dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz, H-6''), 6.75 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.73 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 6.27 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-8'), 6.24 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-8''), 5.61 (1H, m, H-5), 5.02 (1H, dd, $J = 8.2, 3.1$ Hz, H-4), 4.35 (1H, m, H-3), 3.74 (3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD) δ : 75.2 (C-1), 41.3 (C-2), 69.8 (C-3), 75.2 (C-4), 66.0 (C-5), 36.8 (C-6), 127.7 (C-1', 1''), 115.1 (C-2', 2''), 146.8 (C-3', 3''), 149.6 (C-4', 4''), 116.5 (C-5', 5''), 123.1, 123.3 (C-6', 6''), 147.4 (C-7', 7''), 114.8, 115.0 (C-8', 8''), 168.5, 168.6 (C-9', 9''), 176.2 (COOCH₃), 53.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为 4,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **15**: 无色针晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 153 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_7H_6O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD) δ : 7.48 (1H, s, H-2), 7.44 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD) δ : 170.4 (C=O), 151.4 (C-4), 145.9

(C-3), 124.0 (C-6), 123.0 (C-1), 117.7 (C-5), 115.8 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **15** 为原儿茶酸。

化合物 **16**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 325 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{16}H_{22}O_7$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD) δ : 7.13 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 6.87 (1H, s, H-3), 6.77 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.00 (1H, m, H-8), 5.12 (1H, d, $J = 19.4$ Hz, H-9b), 5.08 (1H, d, $J = 19.4$ Hz, H-9a), 4.91 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.91 (1H, dd, $J = 12.0, 1.8$ Hz, H-6b'), 3.88 (3H, s, H-10), 3.74 (1H, dd, $J = 11.3, 3.5$ Hz, H-6a'), 3.45~3.35 (6H, m, H-2', 3', 4', 5', 7); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD) δ : 150.8 (C-2), 146.3 (C-1), 139.0 (C-8), 136.5 (C-4), 122.1 (C-5), 118.3 (C-6), 115.9 (C-9), 114.2 (C-3), 103.1 (C-1'), 78.2 (C-3'), 77.83 (C-5'), 74.9 (C-2'), 71.4 (C-4'), 62.5 (C-6'), 56.7 (C-10), 40.7 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **16** 为丁香酚苷。

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, 2010.
- [2] 朱柏任, 濮社班, 徐德然, 等. 菊三七属植物化学成分及药理作用的研究进展 [J]. 中国野生植物资源, 2012, 31(4): 1-4.
- [3] Kim M J, Lee H J, Wiryowidagdo S, *et al.* Antihypertensive effects of *Gynura procumbens* extract in spontaneously hypertensive rats [J]. *J Med Food*, 2006, 9(4): 587-590.
- [4] 朱玉婷. 平卧菊三七中绿原酸提取纯化及抗菌抗氧化性的研究 [D]. 南昌: 江西农业大学, 2012.
- [5] 易进海, 张国林, 李伯刚. 黄杉化学成分的研究 [J]. 药学报, 2002, 37(5): 352-354.
- [6] 傅淋然, 马青云, 黄圣卓, 等. 灰毛浆果楝茎的化学成分 [J]. 中草药, 2015, 46(5): 633-638.
- [7] 段和祥, 罗文艳, 杨毅生, 等. 菱蒿醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(10): 1441-1444.
- [8] 张辉, 陈重, 李夏, 等. 毛酸浆宿萼的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(11): 1787-1790.
- [9] 宋卫武, 李波, 刘吉开. 披针叶胡颓子中的一个新木脂素 (英文) [J]. 云南植物研究, 2010, 32(5): 455-462.
- [10] 陈磊, 宋增艳, 王津江, 等. 白背三七地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(3): 373-376.
- [11] 郝小燕, 商立坚, 郝小江. 假鹰爪的黄酮成分研究 [J]. 云南植物研究, 1993, 15(3): 295-298.
- [12] Rahman M A A, Moon S S. Antimicrobial phenolic derivatives from *Dendranthema zawadskii* var. *latilobum kitamura* (Asteraceae) [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(11): 1374-1379.
- [13] 南泽东, 赵明波, 姜勇, 等. 塔中栽培荒漠肉苁蓉化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(16): 2665-2670.
- [14] 严岚, 金慧子, 聂利月, 等. 显脉旋覆花化学成分的研究 (英文) [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(2): 258-261.
- [15] Lee E J, Kim J S, Kim H P, *et al.* Phenolic constituents from the flower buds of *Lonicera japonica* and their 5-lipoxygenase inhibitory activities [J]. *Food Chem*, 2010, 120(1): 134-139.
- [16] Wang Y, Hamburger M, Gueho J, *et al.* Cyclohexanecarboxylic-acid derivatives from *Psiadia trinervia* [J]. *Helv Chim Acta*, 1992, 75(1): 269-275.
- [17] 陈敏, 吴威巍, 沈国强, 等. 灰毡毛忍冬化学成分研究 V 灰毡毛忍冬素 F 和 G 的结构测定 [J]. 药学报, 1994, 29(8): 617-620.
- [18] 李定祥, 俞桂新, 王峥涛. 川西千里光中酚酸类化学成分研究 [J]. 河南中医, 2014, 34(9): 1847-1849.
- [19] 王暉, 杨崇仁, 张颖君. 草果果实中的酚性成分 [J]. 云南植物研究, 2009, 31(3): 284-288.
- [20] Shimoda K, Kondo Y, Nishida T, *et al.* Biotransformation of thymol, carvacrol, and eugenol by cultured cells of *Eucalyptus perriniana* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(20): 2256-2261.