

苗药黑骨藤的化学成分研究

赵珊^{1,3}, 张宝^{1,2}, 熊丹丹^{1,2}, 邹欢^{1,3}, 马雪³, 孙佳¹, 陆苑¹, 郑林¹, 李勇军^{3*}

1. 贵州医科大学 贵州省药物制剂重点实验室, 贵州 贵阳 550004

2. 贵州医科大学药学院, 贵州 贵阳 550004

3. 贵州医科大学 民族药与中药开发应用教育部工程研究中心/国家苗药工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550004

摘要: 目的 对黑骨藤 *Periploca Radix* 的化学成分进行研究。方法 采用多种柱色谱及制备型 HPLC 等方法进行分离纯化, 并运用理化分析、NMR、MS 等现代波谱学方法鉴定其结构。结果 从黑骨藤 70%乙醇提取物中分离得到 19 个化合物, 分别鉴定为 3-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯 (1)、4-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯 (2)、5-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯 (3)、3-*O*-咖啡酰基奎宁酸 (4)、4-*O*-咖啡酰基奎宁酸 (5)、5-*O*-咖啡酰基奎宁酸 (6)、1,3-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (7)、3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (8)、3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (9)、4,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (10)、原儿茶醛 (11)、对羟基苯甲酸 (12)、邻羟基苯甲酸 (13)、丁香酸 (14)、香草酸 (15)、滇杠柳苷元 A (16)、 Δ^5 -pregnene-3 β ,17 α ,20 α -triol (17)、periforgenin C (18)、杠柳苷元 (19)。结论 化合物 1~12 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 13 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 杠柳属; 黑骨藤; 西南杠柳; 3-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯; 3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸; 原儿茶醛; 对羟基苯甲酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)08-1513-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.08.006

Chemical constituents from *Periploca Radix*

ZHAO Shan^{1,3}, ZHANG Bao^{1,2}, XIONG Dan-dan^{1,2}, ZOU Huan^{1,3}, MA Xue³, SUN Jia¹, LU Yuan¹, ZHENG Lin¹, LI Yong-jun³

1. Guizhou Provincial Key Laboratory of Pharmaceutics, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China

2. School of Pharmacy, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China

3. Engineering Research Center for the Development and Application of Ethnic Medicine and TCM, Ministry of Education/National Engineering Research Center of Miao's Medicines, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Periploca Radix*. **Methods** The chemical constituents of *Periploca forrestii* were separated using various chromatographic techniques. Their structures were elucidated by spectral analysis. **Results** Nineteen compounds were isolated from the 70% ethanol extract of *P. forrestii*, and identified as 3-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester (1), 4-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester (2), 5-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester (3), 3-*O*-caffeoylquinic acid (4), 4-*O*-caffeoylquinic acid (5), 5-*O*-caffeoylquinic acid (6), 1,3-di-*O*-caffeoylquinic acid (7), 3,4-di-*O*-caffeoylquinic acid (8), 3,5-di-*O*-caffeoylquinic acid (9), 4,5-di-*O*-caffeoylquinic acid (10), protocatechuic aldehyde (11), *p*-hydroxybenzoic acid (12), *o*-hydroxybenzoic acid (13), syringic acid (14), vanillic acid (15), periforgenin A (16), Δ^5 -pregnene-3 β ,17 α ,20 α -triol (17), periforgenin C (18), and periplogenin (19). **Conclusion** Compounds 1—12 are isolated from the plants of genus *Periploca* Linn. for the first time, and compound 13 is isolated from *P. forrestii* for the first time.

Key words: *Periploca* Linn.; *Periploca Radix*; *Periploca forrestii* Schltr.; 3-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester; 3,4-di-*O*-caffeoylquinic acid; protocatechuic aldehyde; *p*-hydroxybenzoic acid

黑骨藤 *Periploca Radix* 为萝藦科杠柳属植物西南杠柳 *Periploca forrestii* Schltr. 的干燥根或全株, 有通经、活血和祛风等功效, 用于风湿关节痛、跌打损伤等症, 收载于《贵州省中药材、民族药材质

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81460641, 81660691); 贵州省中药现代化专项项目 (20134001); 贵州省优青项目 (201511); 贵州省教育厅项目 (201304, ZYRC2014012); 贵州省创新人才团队项目 (20165613)

作者简介: 赵珊 (1992—), 在读硕士, 研究方向为药效物质基础研究。Tel: 18798038341 E-mail: 273047565@qq.com

***通信作者** 李勇军, 教授, 硕士生导师, 研究方向为药效物质基础研究。Tel: (0851)86908468 E-mail: liyongjun026@126.com

量标准》2003 年版中^[1], 是贵州省苗族常用药材。目前, 关于黑骨藤化学成分文献报道较多, 有强心苷类、C-21 甾类、三萜类等多种类型化合物^[2-4]。课题组前期的研究工作发现其水溶性部位为抗类风湿性关节炎的活性部位, 为进一步阐明黑骨藤抗类风湿性关节炎的药效物质, 课题组采用现代分离技术对黑骨藤 70%乙醇提取得到的浸膏用水溶解, 水溶解部分用大孔树脂富集, 80%乙醇洗脱, 从中分离得到 19 个化合物, 分别鉴定为 3-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯 (3-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester, **1**)、4-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯 (4-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester, **2**)、5-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯 (5-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester, **3**)、3-*O*-咖啡酰基奎宁酸 (3-*O*-caffeoylquinic acid, **4**)、4-*O*-咖啡酰基奎宁酸 (4-*O*-caffeoylquinic acid, **5**)、5-*O*-咖啡酰基奎宁酸 (5-*O*-caffeoylquinic acid, **6**)、1,3-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (1,3-di-*O*-caffeoylquinic acid, **7**)、3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (3,4-di-*O*-caffeoylquinic acid, **8**)、3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (3,5-di-*O*-caffeoylquinic acid, **9**)、4,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (4,5-di-*O*-caffeoylquinic acid, **10**)、原儿茶醛 (protocatechuic aldehyde, **11**)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, **12**)、邻羟基苯甲酸 (*o*-hydroxybenzoic acid, **13**)、丁香酸 (syringic acid, **14**)、香草酸 (vanillic acid, **15**)、滇杠柳昔元 A (periforgenin A, **16**)、 Δ^5 -pregnene-3 β ,17 α ,20 α -triol (**17**)、periforgenin C (**18**)、杠柳昔元 (periplogenin, **19**)。其中, 化合物 **1**~**12** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **13** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Acquity UPLC-MS 质谱仪 (美国 Waters 公司); JNM-ECS400 核磁共振波谱仪 (日本 JEOL 公司); LC-20AP 制备型高效液相色谱仪 (日本岛津公司); BUCHI R-200 旋转蒸发仪 (瑞士 BUCHI); MCI CHP20/P120 (日本三菱公司); 硅胶 (200~300 目)、薄层色谱硅胶 H、硅胶 G 和 GF₂₅₄ 色谱硅胶板 (青岛海洋化工有限公司); 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (瑞士 Pharmacia Biotech 公司); D101 大孔树脂 (天津市海光化工有限公司); 甲醇和乙腈为色谱纯 (天津市科密欧化学试剂有限公司); 水为屈臣氏水 (广州屈臣氏食品饮料有限公司); 其余化学试剂均为分析纯。

黑骨藤药材于 2015 年 9 月购自贵阳市万东中药

材市场, 经贵州医科大学药用植物学与生药学教研室龙庆德副教授鉴定为萝藦科杠柳属植物西南杠柳 *Periploca forrestii* Schltr. 的干燥根及茎, 标本 (20150901) 保存于贵州医科大学贵州省药物制剂重点实验室。

2 提取与分离

干燥的黑骨藤药材粗粉 15 kg 以 70%乙醇回流提取 3 次, 每次 1.5 h, 合并滤液减压回收溶剂得浸膏 1 920.5 g。浸膏加 12 L 水溶解, 溶于水的部分经 D101 大孔吸附树脂吸附, 依次用水、80%乙醇洗脱, 得 80%乙醇洗脱部位 641.7 g; 80%乙醇洗脱部位经正相硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇-醋酸 (10:0:0→6:4:0.01) 梯度洗脱, TLC 检测合并, 得到 5 个组分 (Fr. 1~5)。Fr. 2 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱), TLC 检测合并, 得到 4 个组分 (Fr. 2.1~2.4); 其中, Fr. 2.2 经反复正相硅胶及 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱) 得到化合物 **16** (91.2 mg)、**17** (53.2 mg)、**18** (10.5 mg)、**19** (102.3 mg); Fr. 2.3 经反复正相硅胶及 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱) 得到化合物 **11** (25.8 mg)、**14** (84.0 mg)、**15** (44.6 mg); Fr. 2.4 经反复正相硅胶及 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱) 得到化合物 **12** (13.1 mg)、**13** (18.6 mg)。Fr. 5 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱), TLC 检测合并, 得到 5 个组分 (Fr. 5.1~5.5); 其中, Fr. 5.3 经反复正相硅胶, Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱), 制备 HPLC 纯化 (甲醇-0.1% H₃PO₄ 40:60), 得到化合物 **7** (105.3 mg)、**8** (110.0 mg)、**9** (106.5 mg)、**10** (120.8 mg); Fr. 5.4 经反复正相硅胶及 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱), 得到化合物 **2** (107.8 mg)、**3** (113.5 mg)、**1** (108.9 mg); Fr. 5.5 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱), 制备 HPLC 纯化 (甲醇-0.1% H₃PO₄ 水溶液 10:90), 得到化合物 **4** (123.4 mg)、**6** (135.6 mg)、**5** (150.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 369.1 [$M+H$]⁺, 367.1 [$M-H$]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.52 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 7.04 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.95 (1H, dd, J = 2.0, 8.2 Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.21 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 5.27 (1H, m, H-3), 4.13 (1H, m, H-5), 3.73 (1H, dd, J = 3.1, 7.4 Hz, H-4), 3.70 (3H, s, -OCH₃), 2.00~2.22 (4H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 175.4 (C-7), 168.2 (C-9'), 149.7 (C-4'), 147.2

(C-7'), 146.9 (C-3'), 127.6 (C-1'), 123.0 (C-6'), 116.5 (C-5'), 115.1 (C-2'), 115.0 (C-8'), 75.8 (C-1), 72.4 (C-4), 72.1 (C-3), 70.2 (C-5), 53.0 (-OCH₃), 38.0 (C-6), 37.6 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为 3-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **2**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 369.1 [M+H]⁺, 367.0 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.49 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 7.04 (1H, brs, H-2'), 7.01 (1H, brd, J = 8.1 Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.27 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 4.72 (1H, m, H-4), 4.08 (1H, m, H-5), 3.95 (1H, m, H-3), 3.61 (3H, s, -OCH₃), 1.81~2.09 (4H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 173.8 (C-7), 166.2 (C-9'), 148.3 (C-4'), 145.6 (C-7'), 144.9 (C-3'), 125.6 (C-1'), 121.3 (C-6'), 115.8 (C-5'), 114.7 (C-2'), 114.5 (C-8'), 75.5 (C-4), 73.5 (C-1), 65.3 (C-5), 64.5 (C-3), 51.7 (-OCH₃), 40.8 (C-2), 38.0 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为 4-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **3**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 369.3 [M+H]⁺, 367.2 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.47 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 7.02 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.98 (1H, dd, J = 2.0, 8.2 Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.21 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 5.16 (1H, m, H-5), 3.82 (1H, m, H-3), 3.61 (1H, dd, J = 3.2, 5.7 Hz, H-4), 3.59 (3H, s, -OCH₃), 1.86~2.06 (4H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.3 (C-7), 166.0 (C-9'), 148.3 (C-4'), 145.6 (C-7'), 144.6 (C-3'), 125.7 (C-1'), 121.2 (C-6'), 115.8 (C-5'), 114.9 (C-8'), 114.7 (C-2'), 72.7 (C-1), 70.4 (C-4), 69.9 (C-3), 67.8 (C-5), 51.6 (-OCH₃), 38.2 (C-6), 34.9 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为 5-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **4**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 355.1 [M+H]⁺, 353.2 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.59 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 7.04 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.94 (1H, dd, J = 2.0, 8.2 Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.31 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 5.36 (1H, m, H-3), 4.15 (1H, m, H-5), 3.64 (1H, dd, J = 3.4, 8.5 Hz, H-4), 1.96~2.21 (4H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 178.4 (C-7), 169.0 (C-9'), 149.4 (C-4'), 146.8 (C-7'), 146.8 (C-3'), 127.9 (C-1'), 122.9 (C-6'), 116.4 (C-5'), 115.8 (C-8'), 115.1

(C-2'), 75.4 (C-1), 74.8 (C-4), 73.0 (C-3), 68.3 (C-5), 41.5 (C-6), 36.7 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为 3-*O*-咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **5**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 355.0 [M+H]⁺, 353.1 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.64 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 7.07 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.97 (1H, dd, J = 1.8, 8.2 Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 4.81 (1H, dd, J = 2.9, 9.2 Hz, H-4), 4.28 (2H, m, H-3, 5), 2.04~2.19 (4H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 177.7 (C-7), 169.0 (C-9'), 149.6 (C-4'), 147.1 (C-7'), 146.8 (C-3'), 127.8 (C-1'), 123.0 (C-6'), 116.5 (C-5'), 115.3 (C-8'), 115.1 (C-2'), 79.2 (C-4), 76.6 (C-1), 69.6 (C-3), 65.6 (C-5), 42.7 (C-6), 38.5 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 4-*O*-咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **6**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 355.1 [M+H]⁺, 353.3 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.56 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7'), 7.05 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.96 (1H, dd, J = 2.0, 8.4 Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.26 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8'), 5.33 (1H, m, H-5), 4.17 (1H, m, H-3), 3.73 (1H, dd, J = 3.2, 8.4 Hz, H-4), 2.06~2.21 (4H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 177.0 (C-7), 168.6 (C-9'), 149.6 (C-4'), 147.1 (C-7'), 146.8 (C-3'), 127.8 (C-1'), 123.0 (C-6'), 116.4 (C-5'), 115.2 (C-8'), 115.1 (C-2'), 76.1 (C-1), 73.4 (C-4), 72.0 (C-5), 71.2 (C-3), 38.7 (C-6), 38.2 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为 5-*O*-咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **7**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 517.5 [M+H]⁺, 515.4 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.50 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 7.46 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 6.93 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 6.75 (1H, dd, J = 2.1, 8.1 Hz, H-6'), 6.64 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.59 (1H, dd, J = 2.1, 8.1 Hz, H-6'), 6.51 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.19 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 6.13 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 5.37 (1H, m, H-3), 4.23 (1H, m, H-5), 3.63 (1H, dd, J = 3.1, 9.6 Hz, H-4), 1.84~2.88 (4H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 174.6 (C-7), 168.8 (C-9'), 167.8 (C-9'), 149.7 (C-4'), 149.3 (C-4'), 147.7 (C-7'), 147.1 (C-7'), 146.7 (C-3'), 146.5 (C-3'), 127.4 (C-1'), 127.4 (C-1'), 122.9 (C-6'), 122.0 (C-6'), 116.6

(C-5''), 116.1 (C-5'), 115.4 (C-2''), 115.3 (C-2'), 115.1 (C-8', 8''), 81.1 (C-1), 75.3 (C-4), 73.0 (C-3), 67.8 (C-5), 41.3 (C-6), 32.9 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为 1,3-*O*-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **8**: 浅黄色粉末; ESI-MS m/z : 517.2 $[M+H]^+$, 515.1 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.58 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7''), 7.54 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.04 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2''), 7.02 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.93 (1H, dd, $J = 2.1, 8.2$ Hz, H-6''), 6.87 (1H, dd, $J = 2.1, 8.2$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5''), 6.72 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.29 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8''), 6.25 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.64 (1H, m, H-3), 4.99 (1H, dd, $J = 3.4, 9.0$ Hz, H-4), 4.37 (1H, m, H-5), 2.12~2.36 (4H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 177.9 (C-7), 168.6 (C-9''), 168.5 (C-9'), 149.6 (C-4', 4''), 147.4 (C-7'), 147.3 (C-7''), 146.8 (C-3'), 146.8 (C-3''), 127.8 (C-1'), 127.7 (C-1''), 123.2 (C-6''), 123.1 (C-6'), 116.5 (C-5'), 116.4 (C-5''), 115.2 (C-2'), 115.1 (C-2''), 114.9 (C-8', 8''), 76.5 (C-1), 75.2 (C-4), 70.1 (C-3), 65.8 (C-5), 41.9 (C-6), 37.0 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **9**: 浅黄色粉末; ESI-MS m/z : 517.1 $[M+H]^+$, 515.3 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.62 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7''), 7.56 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7'), 7.07 (1H, brs, H-2''), 7.06 (1H, brs, H-2'), 6.98 (1H, brd, $J = 8.2$ Hz, H-6''), 6.96 (1H, brd, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5''), 6.77 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.36 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8''), 6.27 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8'), 5.42 (1H, m, H-3), 5.38 (1H, m, H-5), 3.97 (1H, dd, $J = 2.8, 7.3$ Hz, H-4), 2.16~2.32 (4H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 177.5 (C-7), 168.9 (C-9'), 168.4 (C-9''), 149.6 (C-4''), 149.5 (C-4'), 147.3 (C-7''), 147.0 (C-7'), 146.8 (C-3', 3''), 127.9 (C-1'), 127.8 (C-1''), 123.1 (C-6''), 123.0 (C-6'), 116.4 (C-5', 5''), 115.6 (C-2', 2''), 115.2 (C-8'), 115.1 (C-8''), 74.8 (C-1), 72.6 (C-3), 72.1 (C-5), 70.7 (C-4), 37.7 (C-6), 36.0 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为 3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **10**: 浅黄绿色粉末; ESI-MS m/z : 517.2

$[M+H]^+$, 515.3 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.60 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7''), 7.52 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.02 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2''), 7.00 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 6.92 (1H, dd, $J = 2.4, 8.1$ Hz, H-6''), 6.90 (1H, dd, $J = 2.4, 8.1$ Hz, H-6'), 6.75 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 6.73 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.29 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8''), 6.19 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.61 (1H, m, H-5), 5.12 (1H, dd, $J = 2.8, 8.9$ Hz, H-4), 4.37 (1H, m, H-3), 2.11~2.27 (4H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 176.7 (C-7), 168.5 (C-9''), 168.2 (C-9'), 149.7 (C-4', 4''), 147.7 (C-7''), 147.6 (C-7'), 146.8 (C-3', 3''), 127.7 (C-1''), 127.6 (C-1'), 123.2 (C-6', 6''), 116.4 (C-5', 5''), 115.1 (C-2', 2''), 114.7 (C-8''), 114.6 (C-8'), 75.9 (C-1), 75.6 (C-4), 69.2 (C-3), 69.0 (C-5), 39.2 (C-6), 38.4 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为 4,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **11**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 139.3 $[M+H]^+$, 137.4 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.68 (1H, s, -CHO), 7.31 (1H, brd, $J = 7.6$ Hz, H-6), 7.29 (1H, brs, H-2), 6.91 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 193.1 (C-7), 153.7 (C-4), 147.2 (C-3), 130.8 (C-1), 126.4 (C-6), 116.2 (C-2), 115.3 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为原儿茶醛。

化合物 **12**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 137.2 $[M+H]^+$, 135.3 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.87 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 170.1 (C-7), 163.4 (C-4), 133.0 (C-2, 6), 122.7 (C-1), 116.0 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **12** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **13**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 139.5 $[M+H]^+$, 137.5 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.85 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-6), 7.06 (1H, m, H-4), 6.89 (2H, m, H-3, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 173.8 (C-7), 163.2 (C-2), 136.4 (C-4), 131.6 (C-6), 120.0 (C-5), 118.1 (C-3), 114.4 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **13** 为邻羟基苯甲酸。

化合物 **14**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 199.1 $[M+H]^+$, 197.0 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.62 (1H, s, -COOH), 9.22 (1H, s, -OH), 7.20 (2H,

s, H-2, 6), 3.80 (6H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 167.3 (-COOH), 147.4 (C-3, 5), 140.2 (C-4), 120.4 (C-1), 106.8 (C-2, 6), 56.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **14** 为丁香酸。

化合物 **15**: 白色粉末; ESI-MS *m/z*: 169.4 [M+H]⁺, 167.4 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.55 (2H, m, H-2, 6), 6.84 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5), 3.89 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 170.2 (C-7), 152.8 (C-4), 148.8 (C-3), 125.4 (C-6), 123.2 (C-1), 116.0 (C-5), 113.8 (C-2), 56.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **15** 为香草酸。

化合物 **16**: 白色粉末; ESI-MS *m/z*: 411.2 [M+Na]⁺, 387.2 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ: 5.94 (1H, t, *J* = 1.8 Hz, H-22), 4.87 (1H, dd, *J* = 1.8, 17.6 Hz, H-21a), 4.77 (1H, dd, *J* = 1.8, 17.6 Hz, H-21b), 4.42 (1H, brs, H-3), 1.02 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ: 221.6 (C-14), 174.3 (C-23), 172.2 (C-20), 116.6 (C-22), 74.8 (C-5), 73.8 (C-21), 68.0 (C-3), 53.3 (C-17), 49.8 (C-9), 48.8 (C-13), 47.8 (C-8), 43.9 (C-12), 43.8 (C-10), 42.8 (C-15), 37.9 (C-4), 33.9 (C-16), 32.1 (C-6), 29.0 (C-2), 27.2 (C-1), 26.9 (C-7), 23.7 (C-18), 22.2 (C-11), 19.8 (C-19)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **16** 为滇杠柳苷元 A。

化合物 **17**: 白色粉末; ESI-MS *m/z*: 353.5 [M+H+H₂O]⁺, 379.1 [M+HCOO]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ: 5.39 (1H, d, *J* = 4.4 Hz, H-6), 4.13 (1H, q, *J* = 6.2 Hz, H-20), 1.51 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H-21), 1.07 (3H, s, H-19), 0.81 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ: 141.9 (C-5), 121.3 (C-6), 85.7 (C-17), 71.8 (C-20), 71.3 (C-3), 51.9 (C-14), 50.4 (C-9), 46.0 (C-13), 43.5 (C-4), 38.5 (C-12), 37.8 (C-1), 36.9 (C-10), 32.7 (C-7), 32.5 (C-8), 32.2 (C-2), 31.7 (C-16), 24.1 (C-15), 21.0 (C-11), 19.6 (C-19), 19.6 (C-21), 14.3 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **17** 为 Δ⁵-pregnene-3β,17α,20α-triol。

化合物 **18**: 白色粉末; ESI-MS *m/z*: 405.1 [M+H]⁺, 449.5 [M+HCOO]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ: 6.17 (1H, brs, H-22), 5.24 (1H, brd, *J* = 18.1 Hz, H-21a), 5.03 (1H, brd, *J* = 18.1 Hz, H-21b),

4.41 (1H, brs, H-3), 3.51 (1H, brd, *J* = 6.0 Hz, H-7), 2.85 (1H, dd, *J* = 5.5, 9.3 Hz, H-17), 1.31 (3H, s, H-19), 1.09 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ: 175.6 (C-20), 174.8 (C-23), 118.2 (C-22), 82.1 (C-14), 74.1 (C-21), 73.0 (C-5), 67.6 (C-3), 64.3 (C-8), 53.0 (C-13), 51.8 (C-7), 51.3 (C-17), 41.3 (C-12), 40.0 (C-4), 39.8 (C-10), 37.8 (C-6), 36.0 (C-9), 35.7 (C-15), 29.4 (C-2), 29.1 (C-16), 27.0 (C-1), 22.3 (C-11), 19.1 (C-19), 17.7 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **18** 为 periforgenin C。

化合物 **19**: 白色粉末; ESI-MS *m/z*: 391.2 [M+H]⁺, 435.2 [M+HCOO]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.87 (1H, brs, H-22), 4.98 (1H, brd, *J* = 18.2 Hz, H-21a), 4.80 (1H, brd, *J* = 18.2 Hz, H-21b), 4.17 (1H, brs, H-3), 2.78 (1H, dd, *J* = 5.5, 9.4 Hz, H-17), 0.93 (3H, s, H-19), 0.87 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 174.8 (C-20), 174.7 (C-23), 117.8 (C-22), 85.6 (C-14), 74.8 (C-5), 73.6 (C-21), 68.1 (C-3), 50.8 (C-17), 49.6 (C-13), 40.9 (C-8), 40.8 (C-10), 40.1 (C-12), 39.1 (C-9), 37.0 (C-4), 35.3 (C-6), 33.1 (C-15), 28.0 (C-2), 26.9 (C-16), 24.9 (C-1), 23.9 (C-7), 21.6 (C-11), 16.9 (C-19), 15.9 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **19** 为杠柳苷元。

参考文献

- [1] 贵州省中药材、民族药材质量标准 [S]. 2003.
- [2] 甘秀海, 周 欣, 赵 超, 等. 黑骨藤化学成分及药理作用研究进展 [J]. 广东化工, 2012, 39(9): 20-21.
- [3] 赵 超, 甘秀海, 龚小见, 等. 黑骨藤中神经酰胺类化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(23): 83-85.
- [4] 宋国斌, 席国萍, 郁建平, 等. 黑骨藤石油醚提取物成分及抑菌活性研究 [J]. 时珍国医国药, 2013, 24(5): 1085-1087.
- [5] 蒲首丞, 郭远强, 高文远. 天胡荽化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(9): 1440-1442.
- [6] 周 岳, 曾 婷, 李丽梅. 光叶丁公藤酚性成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(9): 1496-1500.
- [7] 黄明菊, 曾光尧, 谭健兵, 等. 肿节风中黄酮苷类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(14): 1700-1702.
- [8] 黄永林, 陈月圆, 刘金磊, 等. 红背山麻杆叶的化学成分研究(III)-奎宁酸类化合物 [J]. 广西植物, 2015, 35(1): 105-108.
- [9] Dini I, Tenore G C, Dini A. New polyphenol derivative in

- Ipomoea batatas* tubers and its antioxidant activity [J]. *Agric Food Chem*, 2006, 54(23): 8733-8737.
- [10] Satake T, Kamiya K, An Y, *et al*. The anti-thrombotic active constituents from *Centella asiatica* [J]. *Biol Pharm Bull*, 2007, 30(5): 935-940.
- [11] 谢美萍, 李 兰, 鲁安琪, 等. 狗脊中的酚酸及其苷类成分 [J]. 中草药, 2016, 47(2): 194-199.
- [12] 孙爱静, 庞素秋, 王国权. 白及化学成分与抗肿瘤活性研究 [J]. 中国药学杂志, 2016, 51(2): 101-104.
- [13] 梁 琼, 杨胜祥, 况 焱, 等. 苦竹嫩茎化学成分的研究 [J]. 中草药, 2015, 46(8): 1125-1128.
- [14] Xiao B K, Yang J Y, Liu Y R, *et al*. Chemical constituents of *Pittosporum illicioides* [J]. *Chem Nat Compd*, 2015, 51(6): 1126-1129.
- [15] Nishanbaev S Z, Bobakulov K M, Abdullaev N D, *et al*. Phenolcarboxylic acids from *quercus robur* growing in uzbekistan [J]. *Chem Nat Compd*, 2015, 51(3): 537-539.
- [16] 胡英杰, 木全章, 郑启泰, 等. 滇杠柳中的新强心甙内酯成份 [J]. 化学学报, 1990, 48(7): 714-719.
- [17] 李 勇, 刘云宝, 庾石山. 黑龙骨化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(10): 1536-1538.
- [18] Li Y, Liu Y B, Yu S S, *et al*. Cytotoxic cardenolides from the stems of *Periploca forrestii* [J]. *Steroids*, 2012, 77(5): 375-381.
- [19] 张嫩玲, 蔡佳仲, 黄日明, 等. 滇杠柳的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(10): 1909-1912.