

## 傣药肾茶中水溶性酚酸类化学成分的研究

陈小芳<sup>1,2</sup>, 马国需<sup>2</sup>, 黄真<sup>1</sup>, 吴桐宇<sup>2,3</sup>, 许旭东<sup>2</sup>, 钟晓明<sup>1\*</sup>

1. 浙江中医药大学药学院, 浙江 杭州 311402

2. 中国医学科学院 北京协和医学院药用植物研究所, 北京 100193

3. 哈尔滨商业大学 生命科学与环境科学研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150076

**摘要:** 目的 对傣药肾茶 *Clerodendranthus spicatus* 水溶性酚酸类化学成分进行研究。方法 采用大孔树脂 D101、Sephadex LH-20、MCI 及制备 HPLC 等多种色谱技术分离纯化, 并根据理化性质及波谱数据鉴定其结构。结果 从肾茶中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为原儿茶醛 (1)、原儿茶酸 (2)、3,5-二羟基苯甲醛 (3)、对羟基苯甲酸 (4)、对羟基苯甲醛 (5)、香草酸 (6)、丹参素甲酯 (7)、3,5-*O*-二甲基没食子酸 (8)、helisterculins A (9)、紫草酸 (10)、紫草酸甲酯 (11)、紫草酸二甲酯 (12)、helisterculins B (13)、二氢咖啡酸乙酯 (14)、阿魏酸 (15)、二氢阿魏酸 (16)。结论 化合物 3、6~9、13~16 均为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 唇形科; 肾茶; 酚酸类; 香草酸; 丹参素甲酯; 3,5-*O*-二甲基没食子酸; 二氢咖啡酸乙酯; 阿魏酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)13-2614-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.13.005

## Identification of water-soluble phenolic acids from *Clerodendranthus spicatus*

CHEN Xiao-fang<sup>1,2</sup>, MA Guo-xu<sup>2</sup>, HUANG Zhen<sup>1</sup>, WU Tong-yu<sup>2,3</sup>, XU Xu-dong<sup>2</sup>, ZHONG Xiao-ming<sup>1</sup>

1. College of Pharmaceutical Science, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 311402, China

2. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100193, China

3. Center of Research and Development on Life Sciences and Environment Sciences, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China

**Abstract: Objective** To investigate the water-soluble phenolic acids from *Clerodendranthus spicatus* of Dai medicine. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by D101, Sephadex LH-20, MCI, and preparative HPLC column chromatographies. Their structures were determined by physicochemical properties and spectral data analyses. **Results** Sixteen constituents were isolated and elucidated as protocatechualdehyde (1), protocatechuic acid (2), 3,5-dihydroxybenzaldehyde (3), 4-hydroxybenzoic acid (4), 4-hydroxybenzaldehyde (5), vanillic acid (6), danshensu methyl ester (7), 3,5-*O*-dimethyl gallic acid (8), helisterculins A (9), lithospermic acid (10), methyl lithospermate (11), dimethyl lithospermate (12), helisterculins B (13), ethyl dihydrocaffeate (14), ferulic acid (15), and dihydroferulic acid (16). **Conclusion** Compounds 3, 6—9, and 13—16 are obtained from *Clerodendranthus* Kudo for the first time.

**Key words:** Lamiaceae; *Clerodendranthus spicatus* (Thunb.) C. Y. Wu; phenolic acids; vanillic acid; danshensu methyl ester; 3,5-*O*-dimethyl gallic acid; ethyl dihydrocaffeate; ferulic acid

肾茶为多年生草本植物, 又名猫须草、猫须公、牙努秒, 为唇形科肾茶属植物肾茶 *Clerodendranthus spicatus* (Thunb.) C. Y. Wu 的全草。肾茶主要分布于我国广东、海南、广西南部、云南南部、台湾及福建等地, 是一种药食两用的植物, 具有较好的开发前

景<sup>[1]</sup>。该植物全草入药, 味甘、淡、微苦, 性凉, 清热利湿、通淋排石, 主治急慢性肾炎、膀胱炎、尿路结石、胆结石、风湿性关节炎等<sup>[2-3]</sup>。现代研究表明该植物所含化学成分种类较多, 包括黄酮类、二萜类、木脂素类、甾体皂苷类、色原烯类等, 但

收稿日期: 2016-12-30

作者简介: 陈小芳 (1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药品质评价和资源开发利用。Tel: (0571)86613783 E-mail: tochenxf@sina.com

\*通信作者 钟晓明, 男, 博士研究生导师, 教授, 研究方向为中药品质评价和资源开发利用。Tel: (0571)61768133 E-mail: k6\_zxm@sina.com

目前主要集中于醇提物化学成分的研究, 而对其水溶性成分研究报道较少<sup>[4]</sup>。因此, 本实验模拟傣族用药的提取方法, 对其水溶性成分进行了系统研究, 从肾茶全草中分离得到 16 个水溶性化学成分, 分别鉴定为原儿茶醛 (protocatechualdehyde, **1**)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, **2**)、3,5-二羟基苯甲醛 (3,5-dihydroxybenzaldehyde, **3**)、对羟基苯甲酸 (4-hydroxybenzoic acid, **4**)、对羟基苯甲醛 (4-hydroxybenzaldehyde, **5**)、香草酸 (vanillic acid, **6**)、丹参素甲酯 (danshensu methyl ester, **7**)、3,5-*O*-二甲基没食子酸 (3,5-*O*-dimethyl gallic acid, **8**)、helisterculins A (**9**)、紫草酸 (lithospermic acid, **10**)、紫草酸甲酯 (methyl lithospermate, **11**)、紫草酸二甲酯 (dimethyl lithospermate, **12**)、helisterculins B (**13**)、二氢咖啡酸乙酯 (ethyl dihydrocaffeate, **14**)、阿魏酸 (ferulic acid, **15**)、二氢阿魏酸 (dihydroferulic acid, **16**)。其中化合物 **3**、**6**~**9**、**13**~**16** 均为首次从该属植物中分离得到。

### 1 仪器及材料

Bruker Avance III 600 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); Kromasil 100-5 C<sub>18</sub> 半制备色谱柱 (250 mm×10 mm, 5 μm, 瑞典 Kromasil 公司); Sephadex LH-20 凝胶 (Pharmacia 公司); MCI 填料 (日本三菱化学公司); 薄层色谱用硅胶 GF<sub>254</sub> (青岛海洋化工有限公司); 常规试剂均为分析级, 甲醇为色谱纯。

原植物于 2010 年 8 月采于云南省景洪市, 由北京协和医学院 & 中国医学科学院药用植物研究所资源分类室李国强教授鉴定为唇形科肾茶属肾茶 *Clerodendranthus spicatus* (Thunb.) C. Y. Wu 的干燥全草, 标本 (00695461) 保存于本所标本室。

### 2 提取与分离

肾茶干燥全草 15 kg, 粉碎, 加水浸泡过夜、过滤, 滤渣加水提取 3 次, 滤过、合并滤液, 浓缩后冷却至室温, 加入乙醇搅拌, 静置 24 h, 滤过, 浓缩滤液得浸膏 830 g。浸膏用水溶解, 滤过, 滤液过 D101 大孔吸附树脂, 以 30%、60%、95%乙醇洗脱得 30%乙醇洗脱部位 A<sub>1</sub> (90 g)、60%乙醇洗脱部位 A<sub>2</sub> (60 g) 及 95%乙醇洗脱部位 A<sub>3</sub> (10 g)。分别对 A<sub>1</sub> 和 A<sub>2</sub> 洗脱部位进行系统分离。A<sub>1</sub> 经反相 MCI 柱色谱分离, 甲醇-水 (0:100→100:0) 梯度洗脱, 得 173 个流分。Fr. 22~28 经凝胶柱色谱, 甲醇-水洗脱合并相同组分后经反相高效液相制备色谱分离, 得化合物 **1** (12 mg)、**2** (24 mg)、**3** (7 mg)、

**4** (13 mg)、**5** (8 mg)。同理, 按上述方法从 Fr. 49 中获得化合物 **6** (6 mg)、**7** (6 mg); 从 Fr. 50~62 中获得化合物 **8** (6 mg); 从 Fr. 63~83 中获得化合物 **9** (12 mg)、**10** (8 mg)、**11** (6 mg)、**12** (6 mg); 从 Fr. 132~145 中获得化合物 **13** (6 mg); 从 Fr. 156~163 中获得化合物 **14** (7 mg)。A<sub>2</sub> 经反相 MCI 柱色谱分离, 甲醇-水 (80:20→100:0) 梯度洗脱, 得到 120 个流分, 流分 52~63 经凝胶柱色谱, 甲醇-水洗脱合并相同组分后经反相高效液相制备色谱分离, 得化合物 **15** (7 mg) 和 **16** (6 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (甲醇), 三氯化铁反应阳性。ESI-MS  $m/z$ : 137 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 9.83 (1H, s, -CHO), 7.43 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, H-6), 7.42 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 7.04 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 191.2 (-CHO), 152.3 (C-4), 146.4 (C-3), 130.0 (C-1), 125.5 (C-6), 116.1 (C-2), 115.2 (C-5)。以上数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为原儿茶醛。

化合物 **2**: 无色针晶 (甲醇), 溴甲酚绿反应阳性, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS  $m/z$ : 153 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.34 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.77 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5), 7.29 (1H, dd,  $J = 7.8, 1.8$  Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 167.6 (C-7), 150.1 (C-4), 145.0 (C-3), 122.0 (C-1, 6), 116.7 (C-2), 115.3 (C-5)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为原儿茶酸。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇), 三氯化铁反应阳性。ESI-MS  $m/z$ : 137 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>) δ: 9.88 (1H, s, -CHO), 7.53 (2H, s, H-2, 6), 6.96 (1H, s, H-4); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>) δ: 192.7 (-CHO), 160.1 (C-3, 5), 139.9 (C-1), 109.4 (C-4), 108.4 (C-2, 6)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 3,5-二羟基苯甲醛。

化合物 **4**: 无色针晶 (甲醇), 溴甲酚绿反应阳性, 易溶于甲醇。ESI-MS  $m/z$ : 137 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.89 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3, 5); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 170.1 (-COOH), 122.7 (C-1), 133.3 (C-2, 6), 116.0 (C-3, 5), 163.3 (C-4)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **5**: 无色油状物。ESI-MS  $m/z$ : 121 [M-

HJ<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.82 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3, 5), 7.70 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2, 6), 9.68 (1H, s, -CHO); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 192.8 (-CHO), 129.5 (C-1), 133.7 (C-2, 6), 117.6 (C-3, 5), 167.5 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **6**: 无色针晶 (甲醇), 溴甲酚绿阳性, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS  $m/z$ : 167 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.20 (1H, brs, -COOH), 9.85 (1H, brs, -OH), 7.43 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 2.4 Hz, H-6), 7.42 (1H, brs, H-2), 6.84 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5), 3.80 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 167.3 (-COOH), 151.1 (C-4), 147.3 (C-3), 123.5 (C-6), 121.7 (C-1), 115.1 (C-2), 112.8 (C-5), 55.6 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为香草酸。

化合物 **7**: 无色针晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 138 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.66 (1H, brs, H-2), 6.67 (1H, d,  $J$  = 7.2 Hz, H-5), 6.53 (1H, brd,  $J$  = 7.2 Hz, H-6), 4.28 (1H, dd,  $J$  = 7.2, 5.4 Hz, H-7), 2.88 (1H, dd,  $J$  = 13.8, 5.4 Hz, H-8a), 2.77 (1H, dd,  $J$  = 13.8, 7.2 Hz, H-8b), 3.68 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 129.7 (C-1), 117.3 (C-2), 145.4 (C-3), 144.4 (C-4), 115.7 (C-5), 121.6 (C-6), 40.7 (C-7), 72.7 (C-8), 174.9 (C-9), 51.9 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为丹参素甲酯。

化合物 **8**: 无色针晶 (甲醇), 溴甲酚绿反应阳性, 易溶于甲醇。ESI-MS  $m/z$ : 197 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.32 (2H, s, H-2, 6), 3.88 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 168.9 (-COOH), 147.5 (C-3, 5), 140.3 (C-4), 121.0 (C-1), 107.0 (C-2, 6), 56.8 (2×-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 3,5-*O*-二甲基没食子酸。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末, 三氯化铁显墨绿色。ESI-MS  $m/z$ : 567 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.74 (1H, brs, H-2), 6.66 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-5), 6.62 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-6), 3.45 (1H, d,  $J$  = 6.0 Hz, H-7), 3.55 (1H, d,  $J$  = 7.2 Hz, H-8), 3.76 (1H, brs, H-2'), 3.71 (1H, s, H-3'), 3.16 (1H, d,  $J$  = 6.0 Hz, H-5'), 6.74 (1H, brs, H-6'), 7.35 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-7'), 6.14 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-8'), 6.69 (1H,

brs, H-2''), 6.67 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-5''), 6.56 (1H, brd,  $J$  = 7.8 Hz, H-6''), 3.08 (1H, dd,  $J$  = 4.8, 14.4 Hz, H-7''), 3.00 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 14.4 Hz, H-7''), 5.22 (1H, dd,  $J$  = 4.8, 8.4 Hz, H-8''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 133.8 (C-1), 116.6 (C-2), 146.4 (C-3), 145.6 (C-4), 116.7 (C-5), 121.0 (C-6), 50.2 (C-7), 43.8 (C-8), 176.0 (C-9), 141.9 (C-1'), 44.6 (C-2'), 70.7 (C-3'), 209.3 (C-4'), 58.2 (C-5'), 133.8 (C-6'), 143.8 (C-7'), 118.5 (C-8'), 167.9 (C-9'), 128.9 (C-1''), 117.7 (C-2''), 146.4 (C-3''), 145.6 (C-4''), 116.6 (C-5''), 121.9 (C-6''), 38.6 (C-7''), 75.0 (C-8''), 172.1 (C-9'')。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 helisterculins A。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 537 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$ : 6.76 (1H, d,  $J$  = 1.5 Hz, H-2), 6.62 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5), 6.51 (1H, dd,  $J$  = 1.6, 8.4 Hz, H-6), 4.86 (1H, dd,  $J$  = 4.8, 8.4 Hz, H-8), 2.88 (1H, dd,  $J$  = 4.8, 14.4 Hz, H-7a), 2.82 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 14.4 Hz, H-7b), 6.54 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5'), 6.56 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-6'), 7.21 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-7'), 5.85 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-8'), 6.64 (1H, d,  $J$  = 1.2 Hz, H-2''), 6.54 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5''), 6.45 (1H, dd,  $J$  = 1.2, 8.4 Hz, H-6''), 5.63 (1H, d,  $J$  = 4.8 Hz, H-7''), 3.82 (1H, d,  $J$  = 4.8 Hz, H-8''), 3.68 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$ : 129.1 (C-1), 117.7 (C-2), 146.5 (C-3), 145.3 (C-4), 116.5 (C-5), 121.7 (C-6), 37.9 (C-7), 74.8 (C-8), 168.9 (C-9), 124.7 (C-1'), 127.3 (C-2'), 147.8 (C-3'), 145.8 (C-4'), 118.5 (C-5'), 121.4 (C-6'), 145.1 (C-7'), 116.9 (C-8'), 169.1 (C-9'), 132.8 (C-1''), 113.5 (C-2''), 146.9 (C-3''), 146.4 (C-4''), 118.6 (C-5''), 116.8 (C-6''), 88.9 (C-7''), 57.4 (C-8''), 175.3 (C-9'')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为紫草酸。

化合物 **11**: 棕色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 551 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.78 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-2), 6.73 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5), 6.64 (1H, dd,  $J$  = 2.4, 8.4 Hz, H-6), 5.13 (1H, dd,  $J$  = 4.8, 7.8 Hz, H-8), 3.06 (1H, m, H-7a), 2.99 (1H, m, H-7b), 6.92 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5'), 7.24 (1H, brd,  $J$  = 8.4 Hz, H-6'), 7.70 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-7'), 6.16 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-8'), 6.80 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-2''), 6.74 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5''), 6.70 (1H, dd,

$J = 2.4, 8.4$  Hz, H-6''), 5.82 (1H, d,  $J = 4.8$  Hz, H-7''), 4.44 (1H, d,  $J = 4.8$  Hz, H-8''), 3.66 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 128.6 (C-1), 118.2 (C-2), 145.8 (C-3), 144.8 (C-4), 116.1 (C-5), 120.6 (C-6), 37.6 (C-7), 74.1 (C-8), 174.6 (C-9), 124.8 (C-1'), 125.9 (C-2'), 148.4 (C-3'), 145.2 (C-4'), 117.4 (C-5'), 121.3 (C-6'), 142.4 (C-7'), 115.6 (C-8'), 166.6 (C-9'), 133.2 (C-1''), 112.9 (C-2''), 146.0 (C-3''), 144.6 (C-4''), 116.0 (C-5''), 118.3 (C-6''), 87.5 (C-7''), 57.4 (C-8''), 170.2 (C-9''), 52.5 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为紫草酸甲酯。

化合物 **12**: 棕色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 565 [M-H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.82 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-2), 6.72 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 6.64 (1H, dd,  $J = 2.4, 8.4$  Hz, H-6), 5.22 (1H, dd,  $J = 4.8, 12.0$  Hz, H-8), 3.00 (1H, m, H-7a), 2.90 (1H, m, H-7b), 3.68 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 6.92 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 7.26 (1H, brd,  $J = 8.4$  Hz, H-6'), 7.72 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-7'), 6.30 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-8'), 6.82 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-2''), 6.74 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5''), 6.70 (1H, dd,  $J = 2.4, 8.4$  Hz, H-6''), 5.97 (1H, d,  $J = 5.4$  Hz, H-7''), 4.55 (1H, d,  $J = 5.4$  Hz, H-8''), 3.72 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 128.3 (C-1), 118.4 (C-2), 145.6 (C-3), 144.7 (C-4), 115.3 (C-5), 121.5 (C-6), 37.3 (C-7), 73.6 (C-8), 172.1 (C-9), 124.2 (C-1'), 126.7 (C-2'), 148.3 (C-3'), 146.5 (C-4'), 117.3 (C-5'), 121.6 (C-6'), 142.7 (C-7'), 115.6 (C-8'), 166.4 (C-9'), 132.6 (C-1''), 113.5 (C-2''), 145.7 (C-3''), 144.3 (C-4''), 116.2 (C-5''), 118.2 (C-6''), 87.8 (C-7''), 56.8 (C-8''), 170.1 (C-9''), 52.6 (2 × -OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为紫草酸二甲酯。

化合物 **13**: 黄色无定形粉末, 三氯化铁显墨绿色。ESI-MS  $m/z$ : 747 [M-H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.74 (1H, brs, H-2), 6.68 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5), 6.62 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-6), 3.16 (1H, s, H-7), 3.56 (1H, brs, H-8), 3.76 (1H, brs, H-2'), 3.70 (1H, s, H-3'), 3.06 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-5'), 6.68 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6'), 7.31 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-7'), 6.17 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-8'), 6.72 (1H, brs, H-2''), 6.69 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5''), 6.38 (1H, brd,  $J = 7.8$  Hz, H-6''), 2.86 (1H, dd,  $J = 8.4, 14.4$  Hz, H-7''), 2.99 (1H, dd,  $J = 4.8, 14.4$  Hz, H-7''), 5.21 (1H, dd,  $J = 4.8,$

8.4 Hz, H-8''), 6.56 (1H, brs, H-2'''), 6.59 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5'''), 6.56 (1H, brd,  $J = 7.8$  Hz, H-6'''), 2.86 (1H, dd,  $J = 8.4, 14.4$  Hz, H-7'''), 3.00 (1H, dd,  $J = 4.8, 14.4$  Hz, H-7'''), 5.07 (1H, dd,  $J = 4.8, 8.4$  Hz, H-8'''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 133.8 (C-1), 116.7 (C-2), 146.3 (C-3), 145.4 (C-4), 116.7 (C-5), 121.1 (C-6), 50.3 (C-7), 43.8 (C-8), 175.2 (C-9), 142.0 (C-1'), 44.6 (C-2'), 70.8 (C-3'), 209.3 (C-4'), 58.2 (C-5'), 136.8 (C-6'), 143.8 (C-7'), 119.5 (C-8'), 168.0 (C-9'), 129.2 (C-1''), 117.7 (C-2''), 146.3 (C-3''), 145.3 (C-4''), 116.6 (C-5''), 122.0 (C-6''), 38.3 (C-7''), 75.4 (C-8''), 172.2 (C-9''), 129.4 (C-1'''), 117.7 (C-2'''), 146.3 (C-3'''), 145.3 (C-4'''), 116.6 (C-5'''), 122.0 (C-6'''), 38.0 (C-7'''), 75.4 (C-8'''), 171.6 (C-9''')。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为 helisterculins B。

化合物 **14**: 黄色油状物 (甲醇), 三氯化铁显墨绿色。ESI-MS  $m/z$ : 209 [M-H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.63 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.67 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5), 6.51 (1H, dd,  $J = 7.8, 1.8$  Hz, H-6), 4.09 (2H, dd,  $J = 7.0, 6.5$  Hz, -CH<sub>2</sub>), 2.75 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz, H-7), 2.53 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz, H-8), 1.22 (3H, s, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 175.5 (C-9), 146.0 (C-3), 145.0 (C-4), 129.8 (C-1), 121.9 (C-6), 117.7 (C-2), 116.2 (C-5), 73.4 (C-8), 61.9 (-OCH<sub>2</sub>-), 41.2 (C-7), 14.4 (-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道<sup>[16]</sup>一致, 故鉴定化合物 **14** 为二氢咖啡酸乙酯。

化合物 **15**: 白色粉末 (甲醇), 溴甲酚绿阳性, 三氯化铁显墨绿色。ESI-MS  $m/z$ : 193 [M-H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.06 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-2), 6.93 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 7.04 (1H, dd,  $J = 8.4, 2.4$  Hz, H-6), 7.55 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-7), 6.27 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-8), 3.88 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 126.6 (C-1), 114.7 (C-2), 148.3 (C-3), 147.0 (C-4), 114.3 (C-5), 123.5 (C-6), 146.8 (C-7), 109.4 (C-8), 168.8 (C-9), 55.8 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为阿魏酸。

化合物 **16**: 白色粉末 (甲醇), 三氯化铁显墨绿色, 溴甲酚绿阳性。ESI-MS  $m/z$ : 195 [M-H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.65 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.68 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5), 6.54 (1H, dd,  $J = 7.8, 1.8$  Hz, H-6), 2.75 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz, H-7),

2.53 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz, H-8), 3.87 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>);  
<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 177.0 (-COOH),  
148.6 (C-4), 145.6 (C-5), 133.5 (C-3), 121.4 (C-6),  
115.9 (C-2), 112.8 (C-1), 37.2 (C-8), 31.7 (C-7), 57.5  
(-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化  
合物 **16** 为二氢阿魏酸。

#### 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, 1977.
- [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] 贾敏如, 李星炜. 中国民族药志要 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2005.
- [4] 许娜, 许旭东, 杨峻山. 猫须草的研究进展 [J]. 中草药, 2010, 41(5): 848-852.
- [5] 许浚, 张铁军, 龚苏晓, 等. 小蓟止血活性部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 542-544.
- [6] 赵泽青, 苏艳芳, 黄雄, 等. 荳蔻地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(12): 2089-2094.
- [7] 吴新星. 广东蛇葡萄的化学成分及生物活性研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- [8] 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.
- [9] 杨秀伟, 韩美华, 靳彦平. 金线莲化学成分的研究 [J]. 中药材, 2007, 30(7): 797-780.
- [10] Christophoridou S, Dais P, Tseng L H, *et al.* Separation and identification of phenolic compounds in olive oil by coupling high-performance liquid chromatography with postcolumn solid-phase extraction to nuclear magnetic resonance spectroscopy (LC-SPE-NMR) [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(12): 4667-4679.
- [11] 史社坡, 蒋丹, 董彩霞, 等. 东北铁线莲化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(3): 335-337.
- [12] 毛水春, 顾谦群, 崔承彬, 等. 中药大血藤中酚类化学成分及其抗肿瘤活性 [J]. 中国药物化学杂志, 2004, 14(6): 326-329.
- [13] Tezuka Y, Terazono M, Kusumoto T I, *et al.* Helisterculins A and B, two new (7. 5', 8. 2')-neoligans, and Helisorin, the first (6. 4, 7. 5, 8. 2)-neolignan, from the Indonesian medicinal plant *Helicteres isora* [J]. *Helv Chim Acta*, 1999, 82(3): 408-417.
- [14] 刘生生, 韩飞, 许卉, 等. 丹酚酸 B 热解产物化学成分分离与鉴定 [J]. 中草药, 2011, 42(2): 247-250.
- [15] 王敏, 梁敬钰, 陈雪英. 肾茶的水溶性成分 (英文) [J]. 中国天然药物, 2007, 5(1): 27-30.
- [16] 高俊峰, 丁玲, 张鹏, 等. 石见穿化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(10): 1556-1559.
- [17] 李礼, 张国刚, 潘春媛, 等. 火绒草化学成分的研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2009, 19(3): 212-213.
- [18] 孙博航, 吉川雅之, 陈英杰, 等. 银柴胡的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(2): 84-87.