

华蟹甲根茎中酚类成分研究

黄雅雯, 黄兴国, 苏艳芳*

天津大学药物科学与技术学院, 天津 300072

摘要: 目的 研究华蟹甲 *Sinacalia tangutica* 根茎的化学成分。方法 采用硅胶、聚酰胺、Sephadex LH-20、反相 ODS 等柱色谱方法对化合物进行分离, 运用核磁共振波谱等方法鉴定化合物的结构。结果 从华蟹甲根茎的乙醇提取物中分离得到 14 个酚类化合物: 7-羟基-8-甲氧基香豆素 (1)、7-羟基香豆素 (2)、丁香酸 (3)、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛 (4)、3,4-二羟基苯甲醛 (5)、对羟基苯甲醛 (6)、咖啡酸 (7)、对羟基桂皮酸 (8)、阿魏酸 (9)、4-咖啡酰基奎宁酸甲酯 (10)、5-咖啡酰基奎宁酸甲酯 (11)、5-咖啡酰基奎宁酸乙酯 (12)、4,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (13)、3,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (14)。结论 化合物 3~5、7~14 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 华蟹甲; 7-羟基-8-甲氧基香豆素; 丁香酸; 咖啡酸; 阿魏酸; 3,5-二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(2018)04-0780-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.04.004

Study of phenolic compounds from rhizome of *Sinacalia tangutica*

HUANG Ya-wen, HUANG Xing-guo, SU Yan-fang

School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the rhizome of *Sinacalia tangutica*. **Methods** The constituents were isolated and purified by silica gel, polyamide column chromatography, Sephadex LH-20, and ODS column chromatography. Their structures were elucidated by NMR spectra comparison with reference data. **Results** Fourteen phenolic compounds were isolated from the rhizome of *S. tangutica*, which were identified as hydrangetin (1), 7-hydroxy-coumarin (2), syringic acid (3), 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde (4), 3,4-dihydroxybenzaldehyde (5), 4-hydroxybenzaldehyde (6), caffeic acid (7), *p*-hydroxycinnamic acid (8), ferulic acid (9), methyl 4-*O*-caffeoyl quinate (10), methyl 5-*O*-caffeoyl quinate (11), ethyl 5-*O*-caffeoyl quinate (12), methyl 4,5-di-*O*-caffeoyl quinate (13), and methyl 3,5-di-*O*-caffeoyl quinate (14). **Conclusion** Compounds 3—5, 7—14 are isolated from the genus of *Sinacalia* for the first time.

Key words: *Sinacalia tangutica* (Maxim.) B. Nord.; hydrangetin; syringic acid; caffeic acid; ferulic acid; methyl 3,5-di-*O*-caffeoyl quinate

华蟹甲 *Sinacalia tangutica* (Maxim.) B. Nord. 系菊科 (Compositae) 植物华蟹甲属 *Sinacalia* H. Robins. et Brettel 多年生草本植物, 分布在宁夏、青海、河北、山西、陕西、甘肃、湖北、湖南 (龙山、石门)、四川等地区, 是我国特有植物^[1]。作为传统中药, 具有祛风镇痛、清肺止咳的功效, 主治风湿疼痛、头痛眩晕、胸腔胀满、咳嗽痰多、偏瘫等疑难杂症^[2]。已有研究报道, 华蟹甲主要含有倍半萜^[3-9]、甾醇^[3-9]、香豆素^[6-11]等多种化学成分, 具有抗菌^[12-13]、杀虫^[14]等活性。国内外有关华蟹甲的

化学成分及药理活性的研究报道较少, 为了寻找活性天然产物, 进一步探究华蟹甲的药效物质基础, 对华蟹甲根茎进行了化学成分的系統研究, 从石油醚、二氯甲烷及醋酸乙酯萃取物中分离得到 14 个酚类化合物, 分别鉴定为 7-羟基-8-甲氧基香豆素 (hydrangetin, 1)、7-羟基香豆素 (7-hydroxy-coumarin, 2)、丁香酸 (syringic acid, 3)、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛 (4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde, 4)、3,4-二羟基苯甲醛 (3,4-dihydroxybenzaldehyde, 5)、对羟基苯甲醛 (4-hydroxybenzaldehyde, 6)、咖啡酸

收稿日期: 2017-08-19

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目 (NCET-09-0589)

作者简介: 黄雅雯 (1992—), 女, 在读研究生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: huangyawenxx@163.com

*通信作者 苏艳芳 Tel: (022)27402885 E-mail: suyanfang@tju.edu.cn

(caffeic acid, 7)、对羟基桂皮酸 (*p*-hydroxycinnamic acid, 8)、阿魏酸 (ferulic acid, 9)、4-咖啡酰基奎宁酸甲酯 (methyl 4-*O*-caffeoyl quinate, 10)、5-咖啡酰基奎宁酸甲酯 (methyl 5-*O*-caffeoyl quinate, 11)、

5-咖啡酰基奎宁酸乙酯 (ethyl 5-*O*-caffeoyl quinate, 12)、4,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (methyl 4,5-di-*O*-caffeoyl quinate, 13)、3,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (methyl 3,5-di-*O*-caffeoyl quinate, 14)。结构见图 1。

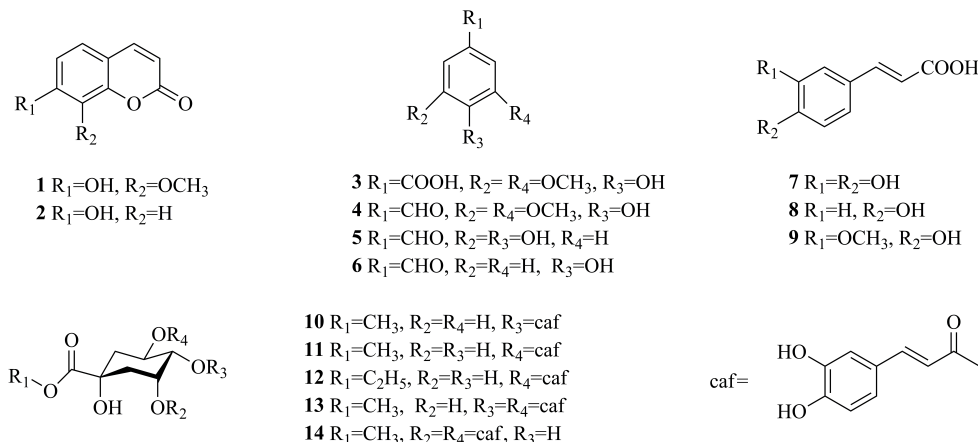


图 1 化合物 1~14 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—14

1 仪器与材料

Bruker Avance III 液体核磁共振谱仪 (600 MHz, 瑞士 Bruker 公司); Agilent TOF LC/MS 质谱仪 (美国 Agilent 公司); XT4A 显微熔点测定仪 (控温型) 为北京科仪电光仪器厂产品; 薄层色谱硅胶 (GF₂₅₄, 10~40 μm); 柱色谱硅胶 (100~200 目、200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品; 聚酰胺 (60~80 目) 为浙江台州路桥四甲生化塑料厂产品; Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶为 Amersham Pharmacia 生物技术公司产品; ODS 柱色谱硅胶 (20~45 μm) 为 Fuji Silysia 化学有限公司产品; D101 大孔吸附树脂为天津市海光化工有限公司产品; ZORBAX SB-C₁₈ 制备柱 (250 mm×21.2 mm, 7 μm), Zorbax SB-C₁₈ 分析柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 为美国安捷伦公司产品; 色谱甲醇购自天津市康科德科技有限公司; 其他试剂均为分析纯。

药材华蟹甲的根茎部分在 2014 年 8 月采于陕西省眉县, 由西北农林科技大学的吴振海教授鉴定为华蟹甲 *Sinacalia tangutica* (Maxim.) B. Nord.

2 提取与分离

取华蟹甲的根茎部分 10.85 kg, 切成约 5 cm 长度, 用 95% 乙醇冷浸 2 周, 95% 乙醇回流提取 2 次 (每次 2 h), 60% 乙醇回流提取 2 次 (每次 2 h), 得浸膏 2.44 kg, 加 2 L 蒸馏水混悬, 然后依次用等体积石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取, 得石油醚萃取部分 (46 g)、二氯甲烷萃取部分 (36

g)、醋酸乙酯萃取部分 (62.5 g)。取石油醚萃取部分 (43 g) 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (24:1→1:1) 梯度洗脱, 得到 5 个组分 (Fr. A1~A5): Fr. A5 (1.5 g) 经聚酰胺柱色谱分离, 以石油醚-二氯甲烷 (1:1) → 甲醇为洗脱液, 得 28 个组分 (Fr. a1~a28), 合并 Fr. a20~a24 (60 mg), 然后通过 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (1:1) 为洗脱液, 得 21 个组分 (Fr. b1~b21), 合并 Fr. b9~b16, 经石油醚重结晶得到化合物 1 (20 mg)。

取二氯甲烷部分 (33 g) 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (9:1→1:4) 梯度洗脱, 得到 7 个组分 (Fr. B1~B7): Fr. B1 (300 mg) 经 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (1:1) 为洗脱液, 得 19 个组分 (Fr. c1~c19), 合并 Fr. c9~c11, 经二氯甲烷重结晶得到化合物 6 (10 mg)。Fr. B3 (480 mg) 经制备型 HPLC 分离纯化 (依次用甲醇-水 3:17→3:7) 得化合物 8 (30 mg) 和 9 (20 mg)。Fr. B4 (1.5 g) 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-醋酸乙酯 (49:1→9:1) 为洗脱液, 得 40 个组分 (Fr. d1~d40), 合并 Fr. d5~d7, 经石油醚重结晶得到化合物 4 (20 mg); 合并 Fr. d22~d24, 经石油醚重结晶得到化合物 2 (5 mg)。Fr. B5 (350 mg) 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-醋酸乙酯 (49:1→9:1) 为洗脱液, 得 23 个组分 (Fr. e1~e23), 合并 Fr. e17~e23, 经石油醚重结晶得

到化合物 **3** (2 mg)。

取醋酸乙酯萃取部分 (55 g) 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯→甲醇为洗脱液梯度洗脱, 得到 5 个组分 (Fr. C1~C5)。Fr. C3 (5 g) 经聚酰胺柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (99:1→9:1) → 甲醇为洗脱液, 得 90 个组分 (Fr. f1~f90), 合并 Fr. f72~f84, 经醋酸乙酯重结晶得到化合物 **7** (28 mg); 合并 Fr. f40~f71 (120 mg), 然后通过硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-醋酸乙酯 (47:3→1:1) → 甲醇为洗脱液, 得 42 个组分 (Fr. g1~g42), 合并 Fr. g9~g13, 得到化合物 **5** (10 mg)。Fr. C4 (5 g) 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (47:3→43:7) → 甲醇为洗脱液, 得 21 个组分 (Fr. h1~h21), 从 Fr. h15 得到化合物 **14** (40 mg); Fr. h12 (700 mg) 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (49:1) → 甲醇为洗脱液, 得 30 个组分 (Fr. i1~i30), 合并 Fr. i21~i25, 得到化合物 **13** (300 mg)。Fr. C5 (12 g) 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (47:3→1:1) → 甲醇为洗脱液, 得 63 个组分 (Fr. j1~j63), 合并 Fr. j6~j12 (2 g), 经聚酰胺柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (24:1→1:1) → 甲醇为洗脱液, 得 81 个组分 (Fr. k1~k81), 合并 Fr. k10~k22 (430 mg), 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (47:3) → 甲醇为洗脱液, 得 17 个组分 (Fr. m1~m17), 合并 Fr. m8~m9, 得到化合物 **11** (42 mg); 合并 Fr. j4~j5 (45 mg), 然后通过 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱色谱分离, 以甲醇为洗脱液, 得 21 个组分 (Fr. k1~k16), 合并 Fr. k12~k13 得到化合物 **12** (16 mg)。合并 Fr. j13~j19 (1.9 g), 然后通过聚酰胺柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (24:1→43:7) → 甲醇为洗脱液, 得 96 个组分 (Fr. n1~n96), 合并 Fr. n45~n51 (65 mg), 然后通过 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱色谱分离, 以甲醇为洗脱液, 得 15 个组分 (Fr. o1~o15), 合并 Fr. o9~o11 得到化合物 **10** (17 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶 (甲醇), mp 185~187 °C, HR-ESI-MS m/z : 191.035 4 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.17 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 7.81 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.17 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 6.82 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 3.92 (3H, s, OCH_3); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 160.1 (C-2), 112.2 (C-3), 144.2 (C-4), 113.1 (C-4a), 123.1 (C-5), 112.0

(C-6), 151.9 (C-7), 133.4 (C-8), 147.0 (C-8a), 61.4 (OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 因此鉴定化合物 **1** 为 7-羟基-8-甲氧基香豆素。

化合物 **2**: 白色针晶 (甲醇), mp 230.5~232.5 °C, HR-ESI-MS m/z : 161.025 8 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.18 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 7.86 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 7.46 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.79 (1H, dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-6), 6.71 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8)。化合物 **2** 和 **1** 母核结构相同, 与化合物 **1** 的氢谱对比, 发现化合物 **2** 缺少 δ_H 3.92 (3H, s) 处的氢 (即 8- OCH_3), 增加了 δ_H 6.71 (1H, d, $J = 2.2$ Hz) 处的氢, 其余部分谱图相似, 且高分辨质谱 $[M-H]^-$ 数据相差 30, 通过查阅文献报道^[16]及结合理化性质, 鉴定化合物 **2** 为 7-羟基香豆素。

化合物 **3**: 白色簇状结晶 (甲醇), mp 206~209 °C, HR-ESI-MS m/z : 197.045 6 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.33 (2H, s, H-2, 6), 3.89 (6H, s, 3, 5- OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 化合物 **3** 与丁香酸在 3 个系统下共薄层检查, 其薄层行为一致, 因此鉴定化合物 **3** 为丁香酸。

化合物 **4**: 白色簇状结晶 (氯仿), mp 113~115 °C, HR-ESI-MS m/z : 181.050 6 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.79 (1H, s, CHO), 7.13 (2H, s, H-2, 6), 6.24 (1H, s, OH), 3.94 (6H, s, 3, 5-OMe)。化合物 **4** 与 **3** 的氢谱对比, 发现化合物 **4** 增加了 δ_H 9.79 (1H, s) 处的氢 (即 CHO), 且高分辨质谱 $[M-H]^-$ 数据相差 16, 通过查阅文献报道^[18]及结合理化性质, 鉴定化合物 **4** 为 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛。

化合物 **5**: 淡黄色固体, mp 153~154 °C, HR-ESI-MS m/z : 137.024 6 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.35 (2H, m, H-2, 6), 7.00 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 9.78 (1H, s, CHO), 8.76 (2H, brs, OH)。化合物 **5** 与 **4** 的氢谱对比, 发现化合物 **5** 增加了 δ_H 7.00 (1H, d, $J = 8.0$ Hz) 处的氢, 即 H-5; 减少了 δ_H 3.94 (6H, s) 处的氢, 即 2 个-OMe; 且 δ_H 7.35 处为多重峰, 说明苯环上存在邻位相连的氢; 且高分辨质谱 $[M-H]^-$ 数据相差 44, 通过查阅文献报道^[19]及结合理化性质, 鉴定化合物 **5** 为 3,4-二羟基苯甲醛。

化合物 **6**: 黄色粉末, mp 117~119 °C, HR-ESI-MS m/z : 121.030 5 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600

MHz, CD₃OD) δ : 9.87 (1H, s, H-1), 5.68 (1H, s, -OH), 7.81 (2H, d, J = 7.6 Hz, H-2, 6), 6.95 (2H, d, J = 5.9 Hz, H-3, 5)。化合物 **6** 与 **5** 的氢谱对比, δ_{H} 7.81, 6.95 说明苯环上存在对位取代; 且高分辨质谱 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 数据相差 16, 说明化合物 **6** 与 **5** 相比仅缺少 3 位的 OH; 通过查阅文献报道^[20]及结合理化性质, 鉴定化合物 **6** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **7**: 淡黄色粉末状固体, mp 225~227 °C, HR-ESI-MS m/z : 179.035 2 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.08 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-2), 6.77 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5), 6.94 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-6), 7.43 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 6.19 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8)。化合物 **7** 与咖啡酸在 3 个系统下共薄层检查, 其薄层行为一致, 结合文献报道^[21]及理化性质, 鉴定化合物 **7** 为咖啡酸。

化合物 **8**: 白色柱状结晶 (甲醇), mp 214~216 °C, HR-ESI-MS m/z : 163.040 0 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.41 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2, 6), 6.76 (2H, d, J = 8.1 Hz, H-3, 5), 7.55 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.24 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8)。化合物 **8** 与 **7** 对比, 高分辨质谱 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 数据相差 16, 结合文献报道^[17,22]及理化性质, 鉴定化合物 **8** 为对羟基桂皮酸。

化合物 **9**: 白色簇状结晶 (甲醇), mp 169~170 °C, HR-ESI-MS m/z : 193.050 8 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.13 (1H, s, H-2), 6.76 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 7.00 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6), 7.55 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 6.26 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 3.84 (3H, s, -OCH₃)。化合物 **9** 与 **8** 氢谱对比, 发现化合物 **9** 增加了 δ_{H} 3.84 (3H, s) 处的氢, 即 -OCH₃, 其余部分谱图相似, 且高分辨质谱 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 数据相差 14, 结合文献报道^[23]及理化性质, 鉴定化合物 **9** 为阿魏酸。

化合物 **10**: 淡黄色无定形粉末, mp 115~116 °C, HR-ESI-MS m/z : 367.103 1 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD₃OD) δ : 2.14~2.20 (2H, m, H-2), 4.23~4.29 (1H, m, H-3), 4.82 (1H, dd, J = 8.7, 3.0 Hz, H-4), 4.23~4.29 (1H, m, H-5), 2.00~2.05 (2H, m, H-6), 3.74 (3H, s, -OCH₃), 6.35 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-2'), 7.62 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-3'), 7.06 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-8'), 6.95 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz, H-9'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD₃OD) δ : 76.5 (C-1), 42.2 (C-2), 65.7

(C-3), 78.6 (C-4), 69.1 (C-5), 38.5 (C-6), 175.7 (C-7, C = O), 168.9 (C-1'), 115.2 (C-2'), 147.2 (C-3'), 127.9 (C-4'), 115.4 (C-5'), 146.8 (C-6'), 149.6 (C-7'), 116.5 (C-8'), 123.0 (C-9'), 52.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[24-25], 因此鉴定化合物 **10** 为 4-咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **11**: 淡黄色无定形粉末, mp 167~168 °C, HR-ESI-MS m/z : 367.102 2 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD₃OD) δ : 2.19 (1H, d, J = 3.2 Hz, H-2a), 2.13 (1H, dd, J = 8.2, 13.2 Hz, H-2b), 4.14 (1H, m, H-3), 3.74 (1H, dd, J = 3.3, 7.7 Hz, H-4), 5.28 (1H, m, H-5), 2.21 (1H, d, J = 3.2 Hz, H-6a), 2.00 (1H, dd, J = 6.6, 13.5 Hz, H-6b), 3.69 (3H, s, -OCH₃), 6.22 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-2'), 7.53 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-3'), 7.04 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-8'), 6.94 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz, H-9')。化合物 **11** 与 **10** 的氢谱对比, 仅奎宁酸上 H-4、H-5 化学位移变化较大, 说明只有奎宁酸上 C-4、C-5 取代基不同; 且高分辨质谱 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 数据一致, 结合文献报道^[25]及理化性质, 鉴定化合物 **11** 为 5-咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **12**: 淡黄色无定形粉末, mp 175~177 °C, HR-ESI-MS m/z : 381.118 7 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD₃OD) δ : 2.12~2.18 (2H, m, H-2), 4.16 (1H, m, H-3), 3.73 (1H, dd, J = 3.0, 7.4 Hz, H-4), 5.28 (1H, m, H-5), 2.22 (1H, dd, J = 13.7, 3.4 Hz, H-6a), 2.00 (1H, dd, J = 13.4, 6.7 Hz, H-6b), 4.09~4.14 (2H, m, H-8), 1.24 (3H, t, J = 7.1 Hz, H-9), 6.22 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-2'), 7.53 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-3'), 7.03 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-8'), 6.94 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz, H-9'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD₃OD) δ : 72.2 (C-1), 37.8 (C-2), 62.6 (C-3), 75.8 (C-4), 70.0 (C-5), 38.0 (C-6), 175.7 (C-7, C = O), 49.9 (C-8), 14.4 (C-9), 168.3 (C-1'), 115.1 (C-2'), 147.2 (C-3'), 127.7 (C-4'), 115.1 (C-5'), 146.9 (C-6'), 146.9 (C-7'), 116.6 (C-8'), 123.0 (C-9')。以上数据与文献报道基本一致^[25], 可以鉴定化合物 **12** 为 5-咖啡酰基奎宁酸乙酯。

化合物 **13**: 淡黄色无定形粉末, mp 132~134 °C, HR-ESI-MS m/z : 529.134 7 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD₃OD) δ : 2.26 (2H, m, H-2), 4.35 (1H, dt, J = 3.2, 6.2 Hz, H-3), 5.09 (1H, dd, J = 8.1, 3.1 Hz, H-4), 5.51 (1H, m, H-5), 2.32 (1H, dd, J =

13.8, 4.7 Hz, H-6a), 2.08 (1H, dd, $J = 13.8, 6.4$ Hz, H-6b), 6.18 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2'), 7.51 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-3'), 7.01 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-5'), 6.74 (1H, s, H-8'), 6.92 (1H, dd, $J = 7.9, 1.9$ Hz, H-9'), 6.30 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2''), 7.60 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-3''), 7.03 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-5''), 6.76 (1H, s, H-8''), 6.92 (1H, dd, $J = 7.9, 1.9$ Hz, H-9''), 3.71 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 75.0 (C-1), 49.9 (C-2), 68.7 (C-3), 75.9 (C-4), 69.1 (C-5), 38.4 (C-6), 175.2 (C-7, C = O), 53.2 (-OCH₃), 168.0 (C-1'), 114.6 (C-2'), 147.8 (C-3'), 127.6 (C-4'), 115.2 (C-5'), 146.8 (C-6'), 149.7 (C-7'), 116.5 (C-8'), 123.2 (C-9'), 168.5 (C-1''), 114.7 (C-2''), 147.8 (C-3''), 127.7 (C-4''), 115.2 (C-5''), 146.8 (C-6''), 149.8 (C-7''), 116.6 (C-8''), 123.2 (C-9''). 以上数据与文献报道基本一致^[26], 因此鉴定化合物 **13** 为 4,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **14**: 淡黄色无定形粉末, mp 136~138 °C, HR-ESI-MS m/z : 529.135 4 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 2.27 (2H, m, H-2), 5.41~5.46 (1H, m, H-3), 4.04 (1H, m, H-4), 5.41~5.46 (1H, m, H-5), 2.33 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-6a), 2.08 (1H, dd, $J = 13.6, 7.5$ Hz, H-6b), 6.24 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2'), 7.56 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-3'), 7.07 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, dd, $J = 12.5, 8.2$ Hz, H-8'), 6.94 (1H, m, H-9'), 6.34 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2''), 7.62 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-3''), 7.07 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, H-5''), 6.79 (1H, dd, $J = 12.5, 8.2$ Hz, H-8''), 6.94 (1H, m, H-9''), 3.69 (3H, s, -OCH₃)。化合物 **14** 与 **13** 氢谱对比, 仅奎宁酸上 H-3、H-4 化学位移变化较大, 说明只有奎宁酸上 C-3、C-4 取代基不同; 且高分辨质谱 [M-H]⁻ 数据一致, 结合文献报道^[27]及理化性质, 鉴定化合物 **14** 为 3,5-二咖啡酰基奎宁酸甲酯。

参考文献

- [1] 中国科学院西北植物研究所. 秦岭植物志 (第一卷第五册) [M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [2] 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, 1999.
- [3] 刘玲伶. 小卫矛、阴生鼠尾草、羽裂蟹甲草和香景天的化学成分研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2005.
- [4] 何仰清. 八月札、黄毛翠雀花、羽裂华蟹甲草化学成分研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2005.

- [5] 赵燕. 华蟹甲化学成分研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2008.
- [6] 蓝晓聪. 两种民族地区药用植物化学成分研究 [D]. 北京: 中央民族大学, 2010.
- [7] Mao M J, Qian J L, Jiang B, *et al.* A new flavane from *Sinacalia tangutica* [J]. *Chin Chem Lett*, 2005, 16(8): 1056-1058.
- [8] Zhu Y, Zhao Y, Meng X H, *et al.* Chemical constituents from *Sinacalia tangutica* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2009, 37(1): 59-62.
- [9] Zhu Y, Zhao Y, Huang G D, *et al.* Four new compounds from *Sinacalia tangutica* [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(10): 1894-1901.
- [10] Qi S D, Tian K, Zhang H G, *et al.* High electric field strengths in micellar electrokinetic capillary electrophoresis with ionic liquids as modifiers [J]. *Anal Lett*, 2006, 39(9): 2039-2053.
- [11] Qi S D, Zhang H G, Zhu J H, *et al.* Ionic liquids as modifiers to improve the separation the efficiency of nanoqueous capillary electrophoresis with high electric field strengths [J]. *J Chromatogr Sci*, 2014, 52(5): 460-465.
- [12] Yuan S K, Zhou L J, Huang J G, *et al.* Fungicidal activity of *Sinacalia tangutica* (Maxim.) B. Nord against several plant pathogenic fungi *in vitro* [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2008, 68(1): 609-613.
- [13] 杨扬, 朱顺英, 唐李斐, 等. 羽裂蟹甲草挥发油的化学成分分析及抗菌活性研究 [J]. 武汉大学学报: 理学版, 2007, 53(2): 198-203.
- [14] 周利娟, 黄继光, 徐汉虹, 等. 从华蟹甲草中分离的两种活性成分对家蝇的杀虫活性 [J]. 昆虫学报, 2006, 49(1): 74-79.
- [15] Liu Z L, Tian X. The Components of *Cacalia tangutica* [J]. *Bull Kor Chem Soc*, 2004, 25(7): 1078-1080.
- [16] Xie S S, Wang X B, Jiang N, *et al.* Multi-target tacrine-coumarin hybrids: Cholinesterase and monoamine oxidase B inhibition properties against Alzheimer's disease [J]. *Euro J Med Chem*, 2015, 95(5): 153-165.
- [17] Liao C R, Kuo Y H, Wang C Y, *et al.* Studies on cytotoxic constituents from the leaves of *Elaeagnus oldhamii* Maxim. in non-small cell lung cancer A549 cells [J]. *Molecules*, 2014, 19(7): 9515-9534.
- [18] Guo Y, Ji S Z, Chen C, *et al.* A ligand-free, powerful, and practical method for methoxylation of unactivated aryl bromides by use of the CuCl/HCOOMe/MeONa/MeOH system [J]. *Res Chem Intermed*, 2015, 41(11): 8651-8664.
- [19] Pouységou L, Sylla T, Garnier T, *et al.* Hypervalent iodine-mediated oxygenative phenol dearomatization

- reactions [J]. *Tetrahedron*, 2010, 66(31): 5908-5917.
- [20] Kotoučová H, Strnadová I, Kovandová M, *et al.* Biomimetic aerobic oxidative hydroxylation of arylboronic acids to phenols catalysed by a flavin derivative [J]. *Org Biomol Chem*, 2014, 12(13): 2137-2142.
- [21] Sun J, He X M, Zhao M M, *et al.* Antioxidant and nitrite-scavenging capacities of phenolic compounds from Sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) tops [J]. *Molecules*, 2014, 19(9): 13147-13160.
- [22] Zhou Z Q, Xiao J, Fan H X, *et al.* Polyphenols from wolfberry and their bioactivities [J]. *Food Chem*, 2017, 214(7): 644-654.
- [23] Prachayasittikul S, Suphapong S, Worachartcheewan A, *et al.* Bioactive metabolites from *Spilanthes acmella* Murr. [J]. *Molecules*, 2009, 14(2): 850-867.
- [24] 王 晶, 徐巧林, 周忠玉, 等. 三叶木通藤茎的咖啡酰奎尼酸类化学成分研究 [J]. 中药材, 2014, 37(7): 1190-1193.
- [25] Sefkow M, Kelling A, Schilde U. ChemInform abstract: First efficient syntheses of 1-, 4-, and 5-caffeoylquinic acid [J]. *Chem Inform*, 2002, 33(12): 2735-2742.
- [26] Purusotam B, Katsumichi M, Koji H, *et al.* Four di-*O*-caffeoyl quinic acid derivatives from propolis potent hepatoprotective activity in experimental liver injury models [J]. *Biol Pharm Bull*, 1996, 19(11): 1479-1484.
- [27] Ma C M, Nakamura N, Hattori M. Inhibitory effects on HIV-1 protease of tri-*p*-coumaroylspermidine from *Artemisia caruifolia* and related amides [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(7): 915-917.