

• 化学成分 •

土牛膝中 1 种新异黄酮的分离与鉴定

欧阳文^{1,4}, 罗懿钊^{1,4}, 程思佳^{1,4}, 张云坤^{3,4}, 唐纯玉^{2,5}, 唐代风^{2,5}, 唐敏¹, 肖珊¹, 贺玉婷¹, 熊广华¹, 李顺祥^{1,4*}

1. 湖南中医药大学药学院, 湖南 长沙 410208
2. 湖南时代阳光药业股份有限公司, 湖南 永州 410116
3. 湖南食品药品职业学院, 湖南 长沙 410208
4. 湖南省中药活性物质筛选工程技术研究中心, 湖南 长沙 410208
5. 湖南省抗感染中药工程技术研究中心, 湖南 永州 410116

摘要: 目的 研究湘产特色药材土牛膝 *Achyranthes aspera* 化学成分。方法 采用硅胶、反相硅胶柱色谱与溶剂重结晶等方法分离纯化, 采用波谱方法进行单体结构鉴定。结果 从土牛膝醋酸乙酯提取物中得到 9 个单体化合物, 分别鉴定为 5,2'-二甲氧基-6-甲氧基-7-羟基-异黄酮 (1)、齐墩果酸 (2)、竹节参皂苷-1 (3)、党参内酯 (4)、3-吲哚甲醛 (5)、3-吲哚甲酸 (6)、4-(2-甲酰基-5-甲氧基甲基-1-氢-吡咯-1-基) 丁酸 (7)、3-羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮 (8)、2-(2-苯氧乙氧基)乙醇 (9)。结论 化合物 1 为 1 个新化合物, 命名为土牛膝酮 A; 化合物 4~9 均为首次从该植物中分得。

关键词: 土牛膝; 异黄酮; 生物碱; 土牛膝酮 A; 党参内酯; 3-吲哚甲醛; 3-羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮

中图分类号: R284.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)14-3208-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.14.002

A new isoflavonol isolated from *Achyranthes aspera*

OUYANG Wen^{1,4}, LUO Yi-fan^{1,4}, CHENG Si-jia^{1,4}, ZHANG Yun-kun^{3,4}, TANG Chun-yu^{2,5}, TANG Dai-feng^{2,5}, TANG Min¹, XIAO Shan¹, HE Yu-ting¹, XIONG Guang-hua¹, LI Shun-xiang^{1,4}

1. School of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China
2. Hunan Era Sunshine Pharmaceutical Co., Ltd., Yongzhou 410116, China
3. Hunan Food and Drug Vocational College, Changsha 410208, China
4. Hunan Province Engineering Research Center of Bioactive Substance Discovery of Chinese Medicine, Changsha 410208, China
5. Hunan Anti-infection Chinese Medicine Engineering Technology Research Center, Yongzhou 410116, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Achyranthes aspera*. **Methods** The constituents were separated and purified by silica gel, ODS column chromatography, and recrystallization, and their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectral data. **Results** Nine compounds were isolated and identified as 5,2'-dimethoxy-6-(methoxymethyl)-7-hydroxy-isoflavonol (1), oleanolic acid (2), oleanolic acid 28-O-β-D-glucopyranosyl ester (3), codonolactone (4), 3-formylindole (5), indole-3-carboxylic acid (6), 4-[2-formyl-5-(methoxymethyl)-1H-pyrrol-1-yl] butanoic acid (7), 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl)-1-propanone (8), and 2-(2-phenoxyethoxy)-ethanol (9). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named as achyranthesketone A, and compounds 4—9 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Achyranthes aspera* L.; isoflavonol; alkaloid; achyranthesketone A; codonolactone; 3-formylindole; 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl)-1-propanone

收稿日期: 2018-03-08

基金项目: 湖南省工程技术研究中心研究课题(湘科技字 [2014] 14 号); 2017 年省级大学生研究性学习和创新性实验计划课题(湘教育厅-284); 湖南省食品药品监督管理局食品药品安全科技项目(湘食药科 R201806); 湖南中医药大学研究生科研创新项目(2017CX27); 湖南省“中药学”重点学科开放基金(湘教通 [2011] 76 号)

作者简介: 欧阳文(1981—), 男, 博士, 副教授, 博士后, 研究方向为中药药效物质基础与机制。E-mail: oyw810225@126.com

***通信作者** 李顺祥(1964—), 男, 博士, 二级教授, 博士生导师, 研究方向为中药药效物质基础与机制。

Tel: (0731)88459421 E-mail: lishunxiang@hotmail.com

中药牛膝有牛膝(怀牛膝)、川牛膝和土牛膝之分。中医药理论认为,牛膝(怀牛膝)长于补肝肾强筋骨,川牛膝长于活血祛瘀,而土牛膝擅长于清热解毒^[1]。《中国药典》2015年版收录的牛膝为苋科植物牛膝 *Achyranthes bidentata* B1. 的干燥根,冬季茎叶枯萎时采挖。川牛膝为苋科植物川牛膝 *Cyathula officinalis* Kuan 的干燥根,秋、冬二季采挖^[2]。土牛膝别名倒钩草、倒梗草,来源较为复杂,包括苋科植物粗毛牛膝、柳叶牛膝及牛膝野生种的干燥根及根茎。《湖南省中药材标准》2009年版收录土牛膝为苋科植物土牛膝 *Achyranthes aspera* L. 的干燥根及根茎,秋冬季地上部分枯萎或早春发苗时采挖^[3]。3种牛膝均来自苋科植物,从次生代谢产物合成途径上看,3种牛膝均含有相同或相似的成分;而不同临床疗效是由不同的物质基础体现的,因此从土牛膝中寻找新的、差异性化合物意义显著。

欧丽兰等^[4]研究土牛膝提取物的抗炎作用,结果表明土牛膝提取物对二甲苯致小鼠耳廓肿胀、鸡蛋清引起的大鼠足跖肿胀以及急性炎症导致的腹腔毛细血管通透性增强均有不同程度的抑制作用。刘翠霞等^[5]研究表明湖北产土牛膝对组氨所致炎症有明显的抑制作用,其效果与氢化可的松抗炎作用无显著性差异,并支持民间用于白喉等炎症的治疗。饶芳等^[6]建立家兔声带炎症模型,观察研究了土牛膝提取物对家兔急性咽喉炎的治疗作用,结果表明土牛膝提取物可以显著抑制家兔急性咽喉炎的症狀。以土牛膝为君药的咽喉清口服液是湖南时代阳光药业股份有限公司自主研制开发的中药复方,临床主要用于肺胃实热所导致的咽部肿痛、发热、便秘、咽炎等证。

目前土牛膝的物质基础研究国内外报道较少,为充分利用土牛膝植物资源,进一步开发土牛膝的药用价值,本实验对土牛膝的根及根茎的化学成分进行研究,共分离得到9个单体化合物,分别鉴定为5,2'-二甲氧基-6-甲氧甲基-7-羟基-异黄酮[5,2'-dimethoxy-6-(methoxymethyl)-7-hydroxy-isoflavanol, **1**]、齐墩果酸(oleanolic acid, **2**)、竹节参皂苷-1(oleanolic acid 28-O- β -D-glucopyranosyl ester, **3**)、党参内酯(codonolactone, **4**)、3-吲哚甲醛(3-formylindole, **5**)、3-吲哚甲酸(indole-3-carboxylic acid, **6**)、4-(2-甲酰基-5-甲氧基甲基-1-氢-吡咯-1-基)丁酸(4-[formyl-5-(methoxymethyl)-1H-pyrrol-1-yl] butanoic acid, **7**)、3-羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基

苯基)-1-丙酮[3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanone, **8**]、2-(2-苯氧乙氧基)乙醇[2-(2-phenoxyethoxy)-ethanol, **9**]。其中化合物**1**为1个新化合物,命名为土牛膝酮A,结构见图1。

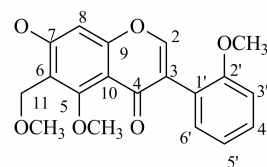


图1 化合物**1**结构式

Fig. 1 Chemical structure of compound **1**

1 仪器与材料

INOVA-600 MHz、INOVA-500 MHz 高分辨超导核磁共振谱仪(瑞士 Bruker 公司);电喷雾质谱(ESIMS)测定用 MDS SCIEX API 2000 LC/MS/MS 质谱仪(美国应用生物系统公司);柱色谱正相硅胶(80~100、200~300目)为青岛谱科分离材料有限公司产品;反相硅胶 RP-18 ODS-A (50 μ m)为日本 YMC Co., Ltd. 产品;TLC 用正相硅胶板为青岛海洋化工分厂产品;反相硅胶板为德国默克公司产品;常规提取分离用甲醇、乙醇、醋酸乙酯、石油醚等试剂均为分析纯(湖南汇虹试剂有限公司)。

土牛膝根采自湖南永州市零陵地区,经湖南中医药大学王智讲师鉴定为苋科植物土牛膝 *Achyranthes aspera* L. 的干燥根及根茎,凭证标本(GCZX-2017-2)保存在湖南中医药大学中药活性物质筛选工程技术研究中心。

2 提取与分离

取土牛膝粗粉 4.45 kg,乙醇回流提取3次,每次2 h,65 $^{\circ}$ C减压回收溶剂,加适量水分散,首先采用石油醚充分萃取,萃取后继续用醋酸乙酯充分萃取,减压回收溶剂得醋酸乙酯浸膏 45.9 g。醋酸乙酯萃取物经硅胶常压柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(100:0、99:1、95:5、90:10、80:20、70:30、50:50)、醋酸乙酯-甲醇(100:0、90:10、80:20、70:30、50:50、0:100)梯度洗脱,硅胶薄层色谱检测,共获得12个组分(Fr. A~L)。

其中,Fr. H 经过 ODS 柱色谱,水-甲醇梯度洗脱(10%、30%、50%、70%、90%、100%甲醇),共获得9个亚组分(Fr. H1~H9)。Fr. H2 经过 ODS 柱色谱,50%甲醇洗脱,最终获得结晶,即化合物**1**(8.1 mg)。Fr. H1 经过 ODS 柱色谱,30%~40%甲醇反复洗脱,依次分别得到化合物**6**(7.1 mg)、

5 (5.1 mg) 和 7 (3.3 mg)。

Fr. J 部分经过 ODS 柱色谱, 甲醇(30%~100%)梯度洗脱。其中 30%甲醇部分, 经过正相硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(95:5)反复洗脱分得化合物 8 (4.7 mg)。Fr. E 部分经过硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇(99:1、97:3、95:5、90:10、70:30、100:0)梯度洗脱, 分得化合物 9 (7.2 mg)。Fr. F 部分, 经过 ODS 柱色谱, 80%甲醇洗脱分离, 分得主要化合物 2 (36.1 mg); 90%甲醇洗脱分得化合物 4 (6.5 mg)。Fr. L 部分, 经过 ODS 柱色谱, 80%甲醇分离, 主要化合物 3 以结晶形式析出 (50.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色针状结晶(甲醇), 香草醛-浓硫酸反应显红色。高分辨质谱 HR-ESI-MS 给出精

准确分子离子峰 m/z 341.102 5 $[M-H]^-$, 确定该化合物的分子式为 $C_{19}H_{18}O_6$, 计算不饱和度为 11。碳谱中 19 个碳信号峰, 说明分子中无对称结构, 氢谱共给出 17 个质子信号, 因测定溶剂为氘代甲醇, 说明分子中有 1 个羟基。结合化学位移、DEPT 与 HSQC 可知分子共有 3 个甲氧基、1 个连氧亚甲基、6 个次甲基和 9 个季碳(含 1 个羰基)。核磁数据归属见表 1, 通过分析化合物的一维、二维核磁共振谱包括 HSQC、 1H - 1H COSY 和 HMBC (图 2) 对结构进行鉴定。

^{13}C -NMR 中 δ_C 153.8 (C-2, CH)、125.1 (C-3, C)、176.8 (C-4, C=O) 3 个碳的化学位移值表明该化合物属于异黄酮类; HMBC 中 δ_H 7.93 (1H, s, H-2) 与 δ_C 125.1 (C-3)、176.8 (C-4)、122.5 (C-1'), 160.7 (C-9) 相

表 1 化合物 1 的核磁数据归属

Table 1 NMR data of compound 1 (CD_3OD , 600 MHz for 1H -NMR and 150 MHz for ^{13}C -NMR)

碳位	δ_H	δ_C	DEPT	碳位	δ_H	δ_C	DEPT
2	7.93 (1H, s)	153.8	CH	1'		122.5	C
3		125.1	C	2'		159.3	C
4		176.8	C	3'	7.05 (1H, d, $J=8.4$ Hz)	112.1	CH
5		161.9	C	4'	7.38 (1H, t, $J=8.4$ Hz)	130.9	CH
6		118.6	C	5'	6.99 (1H, t, $J=8.4$ Hz)	121.4	CH
7		163.6	C	6'	7.22 (1H, d, $J=8.4$ Hz)	132.5	CH
8	6.72 (1H, s)	99.8	CH	5-OCH ₃	3.85 (3H, s)	63.7	CH ₃
9		160.7	C	2'-OCH ₃	3.78 (3H, s)	56.0	CH ₃
10		112.5	C	11-OCH ₃	3.44 (3H, s)	58.3	CH ₃
11	4.59 (2H, s)	63.9	CH ₂				

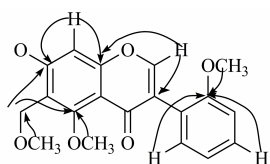


图 2 化合物 1 关键 HMBC 相关

Fig. 2 Key HMBC correlations of compound 1

关, 证实化合物属于异黄酮这一推测。 1H -NMR 中 4 个芳氢质子 δ_H 7.38 (1H, t, $J=8.4$ Hz, H-4'), 7.22 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6'), 7.05 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-3') 和 6.99 (1H, t, $J=8.4$ Hz, H-5'), 其峰的裂分与耦合常数特点表明 B 环为邻位二取代苯模式, 这一邻位取代模式由 1H - 1H COSY 谱中 H-5' 与 H-6'、H-4' 相关, H-4' 再与 H-3' 相关得以进一步确定。 δ_H 3.78 (3H, s) 为一甲氧基, HSQC 中 δ_H 3.78 (3H, s) 与 δ_C 56.0 直接相关; HMBC 谱中显示 δ_H 3.78 (3H, s) 与

δ_C 159.3 (C-2') 相关; 另外 HMBC 谱中还可见 δ_H 7.22 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6'), 7.38 (1H, t, $J=8.4$ Hz, H-4') 均与 δ_C 159.3 (C-2') 相关, 由此确定 B 环 2' 上连接甲氧基。

至此, A 环剩余 1 个羟基、2 个甲氧基 δ_H 3.44 (3H, s), 3.85 (3H, s)、1 个连氧亚甲基 δ_H 4.59 (2H, s, H-11)。 δ_C 163.6 (C-7)、161.9 (C-5)、160.7 (C-9) 说明 A 环为间苯三酚结构模式, 即在 5、7 位均含氧取代。HSQC 谱中, δ_H 4.59 (2H, s, H-11) 与 δ_C 63.9 (C-11) 相关, HMBC 谱中还可见 δ_H 3.44 (3H, s) 与 δ_C 63.9 (C-11) 远程相关, 说明存在 1 个甲氧亚甲基结构。HMBC 谱中, δ_H 6.72 (1H, s, H-8) 与 δ_C 160.7 (C-9)、163.6 (C-7) 相关; δ_H 4.59 (2H, s, H-11) 与 δ_C 163.6 (C-7), 161.9 (C-5) 相关; 甲氧基 δ_H 3.85 (3H, s) 与 δ_C 161.9 (C-5) 相关, 表明甲氧基、甲氧亚甲基和

羟基分别连接在 C-5、6、7 位上。综上确定该化合物的结构为 5,2'-二甲氧基-6-甲氧基-7-羟基-异黄酮。

化合物 **2**: 无色针状结晶 (甲醇), 香草醛-浓硫酸反应显紫红色。与齐墩果酸对照品共薄层色谱, Rf 值完全一致。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.30 (1H, brs, H-12), 3.25 (1H, m, H-3), 1.16, 1.01, 0.95, 0.94, 0.93, 0.89, 0.78 (各 3H, s, CH₃)。 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 182.9 (C-28), 143.5 (C-13), 122.6 (C-12), 79.0 (C-3), 55.2 (C-5), 47.6 (C-9), 46.5 (C-17), 45.8 (C-19), 41.6 (C-18), 41.0 (C-14), 39.2 (C-8), 38.7 (C-1), 38.4 (C-4), 37.0 (C-10), 33.8 (C-21), 33.0 (C-29), 32.6 (C-7), 32.4 (C-22), 30.6 (C-20), 28.1 (C-23), 27.6 (C-15), 27.1 (C-2), 25.9 (C-27), 23.5 (C-16), 23.4 (C-30), 22.9 (C-11), 18.3 (C-6), 17.1 (C-26), 15.5 (C-24), 15.3 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为齐墩果酸。

化合物 **3**: 无色针状结晶 (甲醇), 香草醛-浓硫酸反应显紫红色。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.41 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 5.27 (1H, brs, H-12), 1.17 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-23), 0.96 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-24), 0.93 (3H, s, H-29), 0.82 (3H, s, H-26), 0.79 (3H, s, H-25); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 178.1 (C-28), 144.9 (C-13), 123.8 (C-12), 95.7 (C-1'), 79.7 (C-5'), 78.7 (C-3'), 78.3 (C-3), 73.9 (C-2'), 71.1 (C-4'), 62.4 (C-6'), 56.8 (C-5), 49.1 (C-9), 48.0 (C-17), 47.2 (C-19), 42.9 (C-14), 42.6 (C-18), 40.7 (C-8), 39.9 (C-1), 39.8 (C-4), 38.1 (C-10), 34.9 (C-21), 33.9 (C-29), 33.4 (C-22), 33.1 (C-7), 31.5 (C-20), 28.9 (C-15), 28.7 (C-23), 27.9 (C-2), 26.3 (C-27), 24.5 (C-11), 24.0 (C-30), 23.9 (C-16), 19.5 (C-6), 17.7 (C-26), 16.3 (C-24), 15.9 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为竹节参皂苷-1, 并对文献碳谱数据进行了补充修订。

化合物 **4**: 无色针状结晶 (甲醇), 香草醛-浓硫酸反应显紫红色。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.86 (1H, brs, H-14), 4.59 (1H, brs, H-14), 2.61 (1H, dd, J = 3.0, 13.0 Hz, H-6 α), 2.43 (1H, t, J = 13.0 Hz, H-6 β), 2.37 (1H, m, H-3 β), 2.25 (1H, d, J = 13.5 Hz, H-9 β), 1.80 (3H, brs, 13-CH₃), 1.03 (3H, s, 15-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 172.6 (C-12), 161.1 (C-7), 148.6 (C-4), 122.0 (C-11), 106.8 (C-15), 103.8 (C-8), 51.7 (C-5), 51.2 (C-9), 41.3 (C-1), 36.7 (C-10),

36.0 (C-3), 24.6 (C-6), 22.3 (C-2), 16.5 (C-14), 8.1 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[9], 同时化合物结构进一步经过 HSQC、HMBC、¹H-¹H COSY 二维核磁共振谱确证, 故鉴定化合物 **4** 为党参内酯。

化合物 **5**: 淡黄色油状物, 香草醛-浓硫酸反应显橙色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 9.90 (1H, s, CHO), 8.18 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-4), 8.11 (1H, s, H-2), 7.48 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-7), 7.26 (2H, m, H-5, 6); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 187.4 (3-CHO), 139.7 (C-2), 138.9 (C-9), 125.7 (C-8), 125.0 (C-6), 123.6 (C-4), 122.4 (C-5), 120.2 (C-3), 113.1 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为 3-吲哚甲醛。

化合物 **6**: 无色结晶 (甲醇), 香草醛-浓硫酸反应显橙色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.08 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-4), 7.96 (1H, s, H-2), 7.44 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-7), 7.19 (2H, m, H-5, 6); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 169.3 (3-COOH), 138.2 (C-8), 133.4 (C-2), 127.6 (C-9), 123.6 (C-5), 122.4 (C-6), 122.0 (C-4), 112.9 (C-7), 108.9 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为 3-吲哚甲酸。

化合物 **7**: 白色粉末, 香草醛-浓硫酸反应显淡黄色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 9.42 (1H, s, H-7), 6.99 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-3), 6.27 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-4), 4.50 (2H, s, H-6), 4.34 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-1'), 3.34 (3H, s, 6-OCH₃), 2.20 (2H, t, J = 6.6 Hz, H-3'), 1.97 (2H, m, H-2'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 181.7 (C-4'), 179.6 (C-7), 139.9 (C-5), 132.3 (C-2), 124.6 (C-3), 111.5 (C-4), 64.9 (C-6), 56.7 (6-OCH₃), 45.1 (C-1'), 33.9 (C-3'), 27.6 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 其中碳谱中 δ 181.7 (C-4') 未能明显显示, 二维 HMBC 予以证实, 同时化合物结构进一步经过 HSQC、HMBC、¹H-¹H COSY 二维核磁共振谱确证, 鉴定化合物 **7** 为 4-(2-甲酰基-5-甲氧基甲基-1-氢-吡咯-1-基) 丁酸。并对文献数据进行订正。

化合物 **8**: 无色油状物, 香草醛-浓硫酸反应显淡棕色, ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.34 (2H, s, H-2, 6), 3.96 (2H, t, J = 6.0 Hz, H-9), 3.92 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.20 (2H, t, J = 6.0 Hz, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 198.2 (C-7), 147.6 (C-3, 5), 141.4 (C-4), 127.8 (C-1), 105.8 (C-2, 6), 57.5 (C-9), 55.4 (3, 5-OCH₃), 40.2 (C-8)。以上数据与文献报道

基本一致^[13],同时化合物结构进一步经过 HSQC、HMBC、¹H-¹H COSY 二维核磁共振谱确证,故鉴定化合物 **8** 为 3-羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮。

化合物 **9**: 无色油状物,香草醛-浓硫酸反应显淡棕色,¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.27 (2H, m, H-3, 5), 6.93 (3H, m, H-2, 4, 6), 4.11 (2H, m, H-7), 3.82 (2H, m, H-8), 3.69 (2H, m, H-10), 3.62 (2H, m, H-9); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 158.8 (C-1), 129.0 (C-3, 5), 120.4 (C-4), 114.1 (C-2, 6), 72.4 (C-9), 69.4 (C-8), 67.1 (C-7), 60.8 (C-10)。¹H-¹H COSY 谱中,可见 δ_{H} 3.82 (2H, m, H-8) 与 4.11 (2H, m, H-7); δ_{H} 3.69 (2H, m, H-10) 与 3.62 (2H, m, H-9) 分别相关,同时 HMBC 谱中 δ_{H} 3.82 (2H, m, H-8) 与 δ_{C} 72.4 (C-9) 远程相关,证明了分子中含有 -O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O- 结构片段。以上数据表明化合物 **9** 为 2-(2-苯氧乙氧基)乙醇。

4 讨论

牛膝(怀牛膝)、川牛膝和土牛膝虽然同属于苋科植物,但其作用功效存在显著差异。苋科植物的主要成分类型包括齐墩果酸型三萜类和蜕皮甾酮类化合物,本研究中,获得量多的成分是 2 种以齐墩果酸为苷元的三萜类化合物,体现了土牛膝属于苋科植物的特征性,另外本实验分离得到了 1 个新的异黄酮、2 个吲哚类生物碱和 1 个吡咯烷类生物碱,这些生物碱和异黄酮均是首次从该属植物中分得,丰富了土牛膝的物质基础研究。另外土牛膝是否还有更多该类结构的化合物,在其他 2 种牛膝中是否

也含有,值得进一步深入研究。

参考文献

- [1] 何显玲. 牛膝与川牛膝及土牛膝鉴别应用 [J]. 实用中医药杂志, 2013, 29(2): 136-137.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [3] 湖南省中药材标准 [S]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2009.
- [4] 欧丽兰, 余 昕, 朱 烨, 等. 土牛膝在急性炎症动物模型中的抗炎作用 [J]. 华西药学杂志, 2012, 27(6): 644-646.
- [5] 刘翠霞, 江 南, 严铁东, 等. 土牛膝药理作用的再探讨 [J]. 咸宁医学院学报, 1998, 12(3): 159-160.
- [6] 饶 芳, 李荣群, 傅华洲, 等. 土牛膝治疗急性咽喉炎的实验研究 [J]. 现代中西医结合杂志, 2009, 18(33): 4073-4074.
- [7] 舒任庚, 蔡 慧, 王晓敏, 等. 连钱草化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(20): 4215-4218.
- [8] 董琴琴, 颜 健, 郑梦斐, 等. 牛膝种子化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2010, 18(5): 569-572.
- [9] 马兴霞, 罗 刚, 尹小英. 丝穗金粟兰化学成分分离 [J]. 时珍国医国药, 2014, 25(2): 272-273.
- [10] 霍立娜, 王 威, 刘 洋, 等. 紫苏叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(1): 26-31.
- [11] 顾 湘, 杨 雪, 葛红娟, 等. 牡荆子的化学成分研究 II [J]. 西北药学杂志, 2015, 30(2): 114-117.
- [12] 洪志来, 王文宣, 熊 娟, 等. 蝙蝠蛾拟青霉菌发酵菌丝体的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(8): 947-950.
- [13] 肖美添, 骆党委, 咎 珂, 等. 白苞蒿的化学成分研究 (III) [J]. 中国药理学杂志, 2015, 50(3): 209-212.