

瓜蒌果瓢化学成分研究

张荣超^{1,2}, 张波¹, 李新朋¹, 辛杰^{1*}, 郭庆梅^{3*}

1. 临沂大学药学院, 山东 临沂 276000

2. 山东新时代药业有限公司, 山东 临沂 276000

3. 山东中医药大学药学院, 山东 济南 250355

摘要: 目的 研究瓜蒌(栝楼 *Trichosanthes kirilowii* 果实)果瓢的化学成分。方法 综合运用硅胶、ODS 及 HPLC 等色谱方法对进行分离纯化, 采用 NMR 和 MS 数据进行化合物的结构鉴定。结果 从瓜蒌瓢 95%乙醇回流提取物的醋酸乙酯萃取层得到 26 个化合物, 分别为 6 个有机酸酯类: 月桂酸乙酯(1)、邻苯二甲酸丁酯(2)、乙二酸二乙酯(3)、苹果酸二丁酯(4)、6,10,14,18-tetramethyl-2-ethyl-7-ene-3-hydroxyl-ninecanol-1-butyl ester(5)、drechslerol-B(6); 9 个有机酸及酚酸类: 羟基苯甲醛(7)、水杨酸(8)、香草酸(9)、异香草酸(10)、原儿茶酸(11)、反式肉桂酸(12)、对羟基肉桂酸(13)、反式阿魏酸(14)、月桂酸(15); 8 个黄酮类: 香叶木素(16)、芹菜素(17)、柯伊利素(18)、木犀草素(19)、4'-羟基黄酮素(20)、槲皮素(21)、香叶木素-7-O-β-D-葡萄糖苷(22)、柯伊利素-7-O-β-D-葡萄糖苷(23); 2 个糠醛类: 5-乙酰氧甲基糠醛(24)、5-羟甲基糠醛(25)和 1 个环阿廷醇化合物 cyclotucanol 3-palmitate(26)。结论 除化合物 10 外, 其他化合物均为首次从栝楼属植物中分离得到。

关键词: 瓜蒌果瓢; 月桂酸乙酯; 异香草酸; 5-乙酰氧甲基糠醛; drechslerol-B

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2019)14-3284-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.14.005

Chemical constituents from flesh of *Trichosanthes kirilowii*

ZHANG Rong-chao^{1,2}, ZHANG Bo¹, LI Xin-peng¹, XIN Jie¹, GUO Qing-mei³

1. School of Pharmacy, Linyi University, Linyi 276000, China

2. Shandong New Age Pharmaceutical Co., Ltd., Linyi 276000, China

3. School of Pharmacy, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the flesh of *Trichosanthes kirilowii*. **Methods** The chemical constituents from *n*-butanol fraction of 95% ethanol extract of the flesh of *T. kirilowii* were separated by silica gel and ODS chromatogram columns as well as preparative HPLC. On the basis of NMR and MS data analysis, their structures were elucidated. **Results** Twenty-six compounds were isolated from 95% ethanol extract of *T. kirilowii*, of which six organic esters were ethyl laurate (1), dibutyl phthalate (2), diethyl ethaneioate (3), dibutyl-2-malate (4), 6,10,14,18-tetramethyl-2-ethyl-7-ene-3-hydroxyl-ninecanol-1-butyl ester (5), drechslerol-B (6), nine organic acids and phenolic acids were *p*-hydroxybenzaldehyde (7), salicylic acid (8), vanillic acid (9), isovanillic acid (10), protocatechuate (11), *trans*-cinnamic acid (12), *p*-hydroxycinnamic acid (13), *trans*-ferulic acid (14), and lauric acid (15), eight flavonoids were diosmetin (16), apigenin (17), chrysoeriol (18), luteolin (19), 4'-hydroxyscutellarin (20), quercetin (21), diosmetin-7-O-β-D-glucoside (22), chrysoeriol-7-O-β-D-glucoside (23), two aldehydes were 5-acetoxymethyl-2-furaldehyde (24), 5-hydroxymethyl furfural (25) and one cycloalitol compounds was cyclotucanol 3-palmitate (26). **Conclusion** All compounds except compound 10 are isolated from the *Trichosanthes* genus for the first time.

Key words: flesh of *Trichosanthes kirilowii* Maxim.; ethyl laurate; isovanillic acid; 5-acetoxymethyl-2-furaldehyde; drechslerol-B

栝楼 *Trichosanthes kirilowii* Maxim. 为葫芦科 蒺子)、果皮(瓜蒌皮)、根(天花粉)均可入药, 多年生宿根攀援草本植物, 其果实(瓜蒌)、种子(瓜 为我国常用大宗药材。长期以来, 瓜蒌瓢在瓜蒌皮

收稿日期: 2019-01-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81803651); 山东省重点研发计划(2018GSF119004); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2017BH010)

作者简介: 张荣超(1987—), 男, 主要从事中药质量控制研究。

*通信作者 辛杰, 讲师。Tel: 15624061289 E-mail: xinjiezhongyao@126.com

郭庆梅, 博士生导师。Tel: 18615187362 E-mail: qmguo@sina.com

及瓜蒌子药材生产加工过程中常以非药用部位而丢弃,造成了巨大浪费。古籍文献记载,瓜蒌瓢具有美白去皱作用。《名医别录》曰:“主胸痹,悦泽人面。”^[1]《本草蒙筌》:“解消渴生津,悦皮肤去皱。”瓜蒌悦泽人面,可单用于美容^[2]。《广群芳谱》云:“燕地女子冬月用苦葵涂面……至春暖方涤去,久不为风日所侵,故洁白如玉也^[3]。”《圣济录》中“面黑令白”主要用瓢^[4]。目前有关瓜蒌瓢的研究报道主要集中在对其糖类、氨基酸类、维生素类等营养成分的化学定位及含量比较^[5-7],对其化学成分单独研究未见报道。本课题组前期对瓜蒌果瓢美白活性部位进行了筛选研究,发现瓜蒌瓜瓢醋酸乙酯部位具有很强的抗氧化修复、抑制黑色素合成和抑制酪氨酸酶活性的作用。因此,为进一步解析瓜蒌果瓢美白成分,本实验对瓜蒌瓜瓢醋酸乙酯部位进行了系统的化学成分分离鉴定了 26 个化合物,分别为 6 个有机酸酯类:月桂酸乙酯(ethyl laurate, **1**)、邻苯二甲酸丁酯(dibutyl phthalate, **2**)、乙二酸二乙酯(diethyl ethaneioate, **3**)、苹果酸二丁酯(dibutyl-2-hydroxysuccinate, **4**)、6,10,14,18-tetramethyl-2-ethyl-7-ene-3-hydroxyl-ninecanol-1-butyl ester(**5**)、drechslerol-B(**6**); 9 个有机酸及酚酸类:羟基苯甲醛(*p*-hydroxybenzaldehyde, **7**)、水杨酸(salicylic acid, **8**)、香草酸(vanillic acid, **9**)、异香草酸(isovanillic acid, **10**)、原儿茶酸(protocatechuate, **11**)、反式肉桂酸(*trans*-cinnamic acid, **12**)、对羟基肉桂酸(4-coumaric acid, **13**)、反式阿魏酸(*trans*-ferulic acid, **14**)、月桂酸(lauric acid, **15**); 8 个黄酮类:香叶木素(diosmetin, **16**)、芹菜素(apigenin, **17**)、柯伊利素(chrysoeriol, **18**)、木犀草素(luteolin, **19**)、4'-羟基黄芩素(4'-hydroxyscutellarin, **20**)、槲皮素(quercetin, **21**)、香叶木素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(geranium lignin-7-*O*- β -D-glucoside, **22**)、柯伊利素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(cofloxacin-7-*O*- β -D-glucoside, **23**); 2 个糠醛类:5-乙酰氧甲基糠醛(5-acetoxymethyl-2-furaldehyde, **24**)、5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethyl-furfural, **25**)和 1 个环阿尔廷醇化合物 cyclotucanol 3-palmitate(**26**)。除化合物 **10** 外,其他化合物均为首次从栝楼属植物中分离得到。

1 材料

AUY120 型电子分析天平(日本岛津公司);紫外透射反射分析仪(ZF-6 型三用紫外线分析仪,上

海佳鹏科技有限公司);MP430 全自动熔点仪(郑州明天仪器设备有限公司);Agilent 6540 UHD accurate mass Q-TOF 质谱仪(美国 Agilent 公司);Bruker-600M AVIII 核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司);Agilent 1100 series 6320 ion-trap 质谱仪;博纳艾杰尔 CHEETA 制备液相(博纳艾杰尔科技,色谱柱:Venusil® PrepG C₁₈, 150 mm×4.6 mm, 10 μ m, 120A);薄层色谱硅胶(化学纯,青岛海洋化工有限公司);硅胶 GF₂₅₄ 板(20 cm×20 cm, 10 cm×10 cm, 10 cm×5 cm, 自制);柱色谱硅胶(100~200、200~300 目,青岛海洋化工厂分厂);D101 大孔吸附树脂(天津市光复精细化工研究所;Sephadex LH-20(美国 GE 公司);环己烷、醋酸乙酯、石油醚(30~60 $^{\circ}$ C)、乙醇、二氯甲烷、冰乙酸、乙腈、甲醇等试剂均为分析纯(天津广成化学试剂有限公司)。

瓜蒌于 2014 年 10 月份采于济南市平阴禾宝中药材种植基地,经山东中医药大学郭庆梅教授鉴定为葫芦科栝楼属植物栝楼 *Trichosanthes kirilowii* Maxim. 的干燥成熟果实。样品稍微干燥,去除皮和籽,取瓢部分,冷冻干燥,粉碎,混合均匀,置干燥器内保存备用。凭证标本(GLR20141015)保存于山东中医药大学 A604 实验室。

2 提取与分离

瓜蒌瓢原料 4.5 kg, 95%乙醇浸泡提取 3 次,将提取液合并,浓缩,得乙醇浓缩液。药渣用 95%乙醇回流提取 3 次,每次 1 h,并趁热将提取液抽滤,合并,浓缩,得乙醇浓缩液。将乙醇浓缩液合并,旋转蒸发至无醇味,得乙醇浸膏约 3.0 L。将所得乙醇浸膏分散到 5 倍量的水中,用醋酸乙酯萃取至无颜色,合并萃取液,减压浓缩,得到醋酸乙酯层浸膏 107 g。

将醋酸乙酯层浸膏以甲醇溶解后,经硅胶柱色谱,依次用石油醚-醋酸乙酯(2:1、1:1、1:2)、醋酸乙酯、醋酸乙酯-甲醇(2:1、1:1、1:2)、甲醇依次进行梯度洗脱,以每 500 毫升为 1 个流分收集,并采用薄层色谱(TLC)监测,合并具有相同斑点的流分,回收有机溶剂,得到流分 A(8.0 g)、B(7.6 g)、C(11.5 g)、D(10.4 g)、E(12.1 g)、F(5.2 g)、G(6.1 g),根据 TLC 结果,选取流分进一步分离。

A 流分反复硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(1:1)为洗脱剂,得流分 A1、A2,通过制备薄层色谱,得化合物 **1**(21 mg)和 **2**(36 mg)。B 流分反复硅

胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (1:1、1.5:1、2:1) 洗脱, 得流分 B₁、B₂, 通过制备薄层色谱, 得化合物 **3** (18 mg) 和 **4** (13 mg)。C 流分聚酰胺柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (2:1、1:1、1:2) 梯度洗脱, 采用 TLC 监测, 合并具有相同斑点的流分, 得化合物 **5** (10 mg) 和流分 C₁、C₂; C₁ 流分经制备薄层色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 为展开剂, 显色 2 条色带, 刮板溶解, 再经凝胶柱纯化得化合物 **7** (17 mg) 和 **8** (27 mg); C₂ 流分反复硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1、1:2) 为洗脱剂, 洗脱物凝胶柱纯化得化合物 **9** (11 mg)、**10** (12 mg) 和 **11** (23 mg)。D 流分以反相 C₁₈ 中压色谱柱分离, 以纯水及 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、50%、75%、90% 甲醇-水梯度洗脱, 体积流量为 10 mL/min, 每 100 毫升收集 1 个流分, 每 1 流分减压浓缩, 并采用 TLC 监测, 合并具有相同斑点的流分, 得流分 D₁、D₂; D₁ 组分凝胶柱甲醇反复洗脱得化合物 **12** (24 mg)、**13** (21 mg) 和 **14** (18 mg); D₂ 组分凝胶柱甲醇反复洗脱得化合物 **15** (14 mg) 和 **6** (11 mg)。E 流分以反相 C₁₈ 中压色谱柱分离, 以甲醇-水梯度洗脱, 体积流量为 10 mL/min, 每 100 mL 收集 1 个流分, 每流分减压浓缩, 并采用 TLC 监测, 合并具有相同斑点的流分, 得流分 E₁、E₂、E₃; E₁ 凝胶柱甲醇反复洗脱得化合物 **26** (13 mg); E₂ 流分硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-甲醇 (2:1、1:1、1:2) 梯度洗脱, 然后经制备液相纯化, 得化合物 **24** (15 mg) 和 **25** (14 mg); E₃ 聚酰胺色谱柱分离, 甲醇-水梯度洗脱, 高效液相纯化, 得化合物 **16** (34 mg)、**17** (42 mg) 和 **18** (38 mg)。F 流分反相 C₁₈ 中压色谱柱分离, 以甲醇-水梯度洗脱, 体积流量 10 mL/min, 每 100 mL 收集 1 个流分, 得化合物 **19** (36 mg), 高相液相纯化得化合物 **20** (19 mg) 和 **21** (37 mg)。G 流分硅胶柱醋酸乙酯-甲醇 (1:1、1:2)、甲醇梯度洗脱, 得流分 G₁, 然后制备液相分离纯化得化合物 **22** (29 mg) 和 **23** (34 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 浅黄色液体, 具有果香气; ESI-MS m/z : 227 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.88 (3H, s, 12-CH₃), 1.07 (3H, t, J = 6.1 Hz, 2'-CH₃), 2.32 (1H, t, J = 4.1 Hz, H-2), 1.66 (2H, s, H-3), 1.33 (2H, s, H-4), 1.26 (14H, m, H-4~11), 4.01 (2H, q, J = 9.1 Hz, C-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 173.1 (C-1), 33.9 (C-2), 25.0 (C-3), 29.0 (C-4), 29.3 (C-5),

29.7 (C-6), 29.6 (C-7), 29.6 (C-8), 29.3 (C-9), 32.0 (C-10), 23.7 (C-11), 14.1 (C-12)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故确定化合物 **1** 为月桂酸乙酯。

化合物 **2**: 无色油状液体, 具有芳香气味; ESI-MS m/z : 277 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.03 (2H, s, H-3、6), 7.72 (2H, s, H-4、5), 4.30 (4H, t, J = 4.5 Hz, H-1'), 1.48 (4H, m, H-2'), 0.90 (6H, s, H-3'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.8 (C = O), 132.4 (C-2), 128.0 (C-3), 132.9 (C-4), 64.6 (C-1'), 31.2 (C-2'), 18.9 (C-3'), 13.8 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故确定化合物 **2** 为邻苯二甲酸丁酯。

化合物 **3**: 无色油状液体, 具有芳香气味; ESI-MS m/z : 145 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.17 (4H, q, J = 7.2 Hz, H-1, 1'), 1.24 (6H, t, J = 7.2 Hz, H-2, 2'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 157.7 (C = O), 60.7 (C-1'), 13.8 (C-2')。经上述数据解析, 故确定化合物 **3** 为乙二酸二乙酯。

化合物 **4**: 黄色油状液体; ESI-MS m/z : 245 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.90 (6H, m, H-4'), 1.40 (4H, m, H-3'), 1.54 (4H, m, H-2'), 4.06~4.13 (4H, m, H-3'), 7.58 (1H, s, -OH), 5.06 (1H, s, H-2), 2.67~2.92 (2H, m, H-3'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.1 (1-C = O), 172.8 (4-C = O), 65.3 (C-1'), 31.1 (C-2'), 18.9 (C-3'), 13.8 (C-4'), 67.7 (C-2) 推测为与羟基相连碳信号, 38 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故确定化合物 **4** 为苹果酸二丁酯。

化合物 **5**: 黄色油状物; ESI-MS m/z : 436 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.24~4.49 (2H, s, H-2), 3.30 (1H, s, H-3), 5.48 (1H, s, H-7), 5.43 (1H, s, H-8), 4.14 (1H, s, -OH), 2.32 (2H, s, H-2'), 1.26 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 65.6 (C-1), 30.5 (C-2), 68.1 (C-3), 38.7 (C-4), 34.4 (C-5), 33.8 (C-6), 130.9 (C-7), 128.8 (C-8), 27.1 (C-9), 30.3 (C-10), 28.9 (C-11), 29.0 (C-12), 29.1 (C-13), 31.9 (C-14), 29.3 (C-15), 29.5 (C-16), 29.6 (C-17), 38.0 (C-18), 13.9 (C-19), 13.8 (C-20), 13.6 (C-21), 18.5 (C-22), 19.1 (C-23), 22.6 (C-24), 10.9 (C-25), 167.7 (C-1'), 39.1 (C-2'), 22.5 (C-3'), 14.0 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故确定化合物 **5** 为 6,10,14,18-tetramethyl-2-ethyl-7-ene-3-hydroxyl-ninecanol-1-butyl ester。

化合物 **6**: 黄色油状液体; ESI-MS m/z : 603 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO) δ : 4.49 (1H, s, -OH), 2.38 (2H, s, H-2), 2.35 (2H, s, H-3), 5.43 (2H, s, H-4, 5), 2.16 (2H, s, H-6), 1.26 (26H, s, H-7~19), 0.88 (3H, s, H-20, 20'), 4.06 (2H, s, H-1'), 1.77 (2H, s, H-2'), 3.40 (1H, s, H-3'), 5.34 (2H, s, H-11', 12'), 2.16 (4H, s, H-10', 13'), 1.26 (12H, s, H-14'~19'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 173.4 (C-1), 34.4 (C-2), 28.7 (C-3), 129.8 (C-4), 131.3 (C-5), 33.7 (C-6), 29.9 (C-7), 29.6 (C-8~19), 14.1 (C-20), 61.1 (C-1'), 36.6 (C-2'), 70.2 (C-3'), 37.5 (C-4'), 25.4 (C-5'), 29.7 (C-6'~9'), 27.7 (C-10', 13'), 130.6 (C-11'~12'), 29.3 (C-14'~19'), 14.1 (C-20')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故确定化合物 **6** 为 drechslerol-B。

化合物 **7**: 黄色油状液体, 有苦杏仁气味; ESI-MS m/z : 121 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 122; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.71 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2, 6), 6.89 (2H, d, $J = 9.1$ Hz, H-3, 5), 9.68 (1H, s, -OH), 9.89 (1H, s, -CHO); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 129.5 (C-1), 132.7 (C-2), 116.4 (C-3), 164.3 (C-4), 116.4 (C-5), 132.7 (C-6), 191.04 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故确定化合物 **7** 为羟基苯甲醛。

化合物 **8**: 白色晶体粉末, mp 158~161 °C; ESI-MS m/z : 137 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.08 (1H, m, H-3), 7.58 (1H, t, $J = 6.9$ Hz, H-4), 7.51 (1H, m, H-5), 8.03 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-6), 12.04 (1H, s, -COOH), 15.27 (1H, s, -OH); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 171.8 (-COOH), 113.1 (C-1), 162.2 (C-2), 117.6 (C-3), 135.3 (C-4), 121.2 (C-5), 131.7 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故确定化合物 **8** 为水杨酸。

化合物 **9**: 白色结晶 (乙醚), mp 208~210 °C; ESI-MS m/z : 167 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 168; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.43 (1H, s, H-2), 7.61 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6), 7.25 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 9.55 (1H, s, -OH), 12.74 (1H, s, -COOH), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 169.3 (-COOH), 123.8 (C-1), 114.7 (C-2), 149.1 (C-3), 153.9 (C-4), 114.1 (C-5), 124.0 (C-6), 56.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故确定化合物 **9** 为香草酸。

化合物 **10**: 白色至浅黄色结晶粉末, mp 250~

253 °C; ESI-MS m/z : 167 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.52 (1H, s, H-2), 7.02 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 7.66 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6), 9.27 (1H, s, -OH), 12.74 (1H, s, -COOH), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 169.3 (-COOH), 123.9 (C-1), 117.0 (C-2), 147.1 (C-3), 155.3 (C-4), 112.1 (C-5), 123.9 (C-6), 56.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故确定化合物 **10** 为异香草酸。

化合物 **11**: 淡黄色晶体粉末, mp 198~200 °C; ESI-MS m/z : 153 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 194; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.35 (1H, s, H-2), 7.06 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.49 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 9.48 (2H, s, 4-OH), 12.74 (1H, s, -COOH); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 169.3 (-COOH), 124.2 (C-1), 117.4 (C-2), 145.9 (C-3), 152.5 (C-4), 117.2 (C-5), 124.3 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故确定化合物 **11** 为原儿茶酸。

化合物 **12**: 白色晶体 (氯仿), mp 132~134 °C; ESI-MS m/z : 147 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.54 (2H, s, H-2, 6), 7.38 (2H, s, H-3, 5), 7.33 (1H, s, H-4), 7.54 (1H, d, $J = 14.6$ Hz, H-7), 6.27 (1H, d, $J = 14.6$ Hz, H-8), 12.05 (1H, s, -COOH); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 135.2 (C-1), 128.5 (C-2, 6), 128.6 (C-3, 5), 127.9 (C-4), 144.2 (C-7, C=C), 116.5 (C-8, C=C), 171.5 (C-9, -CO-)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故确定化合物 **12** 为反式肉桂酸。

化合物 **13**: 淡黄色晶体 (甲醇), mp 212~214 °C; ESI-MS m/z : 163 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.45 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2, 6), 6.59 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3, 5), 7.49 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-7), 6.27 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-8), 9.68 (1H, s, -OH), 12.05 (1H, s, -COOH); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 127.8 (C-1), 130.6 (C-2, 6), 115.8 (C-3, 5), 157.7 (C-4), 144.2 (C-7, C=C), 116.5 (C-8, C=C), 171.5 (C-9, -CO-)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故确定化合物 **13** 为对羟基肉桂酸。

化合物 **14**: 浅黄色晶体粉末, mp 168~177 °C; ESI-MS m/z : 193 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.11 (1H, s, H-2), 7.01 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 9.55 (1H, s, -OH), 12.04 (1H, s, -COOH), 7.45 (1H, d, $J = 16.0$

Hz, H-7, C=C), 6.27 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8, C = C), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 171.5 (-COOH), 127.6 (C-1), 111.9 (C-2), 149.1 (C-3), 147.9 (C-4), 116.8 (C-5), 122.9 (C-6), 56.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故确定化合物 **14** 为反式阿魏酸。

化合物 **15**: 白色针状晶体 (氯仿), mp 44~46 °C; ESI-MS m/z : 199 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.87 (1H, s, -COOH), 2.21 (2H, t, $J = 4.0$ Hz, H-2), 1.54 (2H, m, H-3), 1.33 (2H, s, H-4), 1.26 (14H, m, H-5~11), 0.88 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 178.4 (C-1), 34.0 (C-2), 24.7 (C-3), 29.0 (C-4), 29.3 (C-5), 29.6 (C-6-C-8), 29.3 (C-9), 31.9 (C-10), 22.7 (C-11), 14.1 (C-12)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故确定化合物 **15** 为月桂酸。

化合物 **16**: 黄色晶体 (醋酸乙酯), mp 257~258 °C; ESI-MS m/z : 299 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.71 (1H, s, H-3), 5.99 (1H, s, H-6), 6.05 (1H, s, H-8), 7.21 (2H, s, H-2', 6'), 6.76 (1H, s, H-3'), 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.18 (1H, s, 7-OH), 9.17 (1H, s, 5'-OH), 3.86 (3H, s, 4'-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.6 (C-2), 104.5 (C-3), 182.1 (C-4), 161.8 (C-5), 98.3 (C-6), 166.4 (C-7), 94.0 (C-8), 158.7 (C-9), 104.4 (C-10), 123.0 (C-1'), 121.5 (C-2'), 112.1 (C-3'), 149.3 (C-4'), 147.2 (C-5'), 114.9 (C-6'), 56.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故确定化合物 **16** 为香叶木素。

化合物 **17**: 淡黄色晶体 (醋酸乙酯), mp 346~348 °C; ESI-MS m/z : 269 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.71 (1H, s, H-3), 5.99 (1H, s, H-6), 6.05 (1H, s, H-8), 7.48 (2H, s, H-2', 6'), 6.65 (2H, s, H-3', 5'), 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.18 (1H, s, 7-OH), 9.68 (1H, s, 5'-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.6 (C-2), 104.5 (C-3), 182.1 (C-4), 161.8 (C-5), 98.3 (C-6), 166.4 (C-7), 94.0 (C-8), 158.7 (C-9), 104.4 (C-10), 123.0 (C-1'), 129.2 (C-2'), 115.8 (C-3'), 157.7 (C-4'), 115.8 (C-5'), 129.2 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故确定化合物 **17** 为芹菜素。

化合物 **18**: 黄色颗粒状结晶 (醋酸乙酯), ESI-MS m/z : 255 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.71 (1H, s, H-3), 5.99 (1H, s, H-6),

6.05 (1H, s, H-8), 7.16 (1H, s, H-2'), 6.99 (1H, s, H-3'), 6.67 (1H, s, H-6'), 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.18 (1H, s, 7-OH), 9.55 (1H, s, 4'-OH), 3.83 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.6 (C-2), 104.5 (C-3), 182.1 (C-4), 161.8 (C-5), 98.3 (C-6), 166.6 (C-7), 94.0 (C-8), 158.7 (C-9), 104.4 (C-10), 122.7 (C-1'), 121.5 (C-2'), 116.8 (C-3'), 147.9 (C-4'), 149.1 (C-5'), 111.9 (C-6'), 56.1 (-O-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故确定化合物 **18** 为柯伊利素。

化合物 **19**: 黄色针状结晶 (醋酸乙酯), mp 328~330 °C; ESI-MS m/z : 285 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.71 (1H, s, H-3), 5.99 (1H, s, H-6), 6.05 (1H, s, H-8), 6.89 (1H, s, H-5'), 7.19 (1H, s, H-6'), 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.87 (1H, s, 7-OH), 9.17 (1H, s, 3'-OH), 9.45 (1H, s, 4'-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.6 (C-2), 104.5 (C-3), 182.1 (C-4), 161.8 (C-5), 98.3 (C-6), 166.4 (C-7), 94.0 (C-8), 158.7 (C-9), 104.4 (C-10), 123.0 (C-1'), 115.4 (C-2'), 145.9 (C-3'), 146.5 (C-4'), 117.2 (C-5'), 121.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故确定化合物 **19** 为木犀草素。

化合物 **20**: 黄色粉末 (醋酸乙酯); ESI-MS m/z : 286 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.71 (1H, s, H-3), 5.85 (1H, s, H-8), 7.48 (2H, s, H-2', 6'), 6.65 (2H, s, H-3', 5'), 12.97 (1H, s, 5-OH), 12.97 (1H, s, 5-OH), 8.73 (1H, s, 6-OH), 9.48 (1H, s, 6-OH), 9.68 (1H, s, 4'-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.6 (C-2), 104.5 (C-3), 182.1 (C-4), 153.5 (C-5), 143.9 (C-6), 158.6 (C-7), 95.4 (C-8), 151.4 (C-9), 106.9 (C-10), 123.0 (C-1'), 129.2 (C-2'), 115.8 (C-3'), 157.7 (C-4'), 115.8 (C-5'), 129.2 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故确定化合物 **20** 为 4'-羟基黄芩素。

化合物 **21**: 黄绿色针状结晶 (醋酸乙酯), mp 313~314 °C; ESI-MS m/z : 301 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.94 (1H, s, H-6), 6.05 (1H, s, H-8), 7.04 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 10.68 (1H, s, 3-OH), 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.17 (1H, s, 7-OH), 9.48 (1H, s, 4'-OH), 9.48 (1H, s, 5'-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 146.9 (C-2), 136.5 (C-3), 176.1 (C-4), 161.8 (C-5), 98.3 (C-6), 166.4 (C-7), 94.0 (C-8), 158.7 (C-9), 104.4

(C-10), 123.0 (C-1'), 121.8 (C-2'), 117.2 (C-3'), 146.5 (C-4'), 145.9 (C-5'), 115.3 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故确定化合物 **21** 为槲皮素。

化合物 **22**: 黄色晶体 (醋酸乙酯), mp 253~255 °C; ESI-MS m/z : 461 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.71 (1H, s, H-3), 6.17 (1H, s, H-6), 6.74 (1H, s, H-8), 7.21 (2H, s, H-2', 6'), 6.76 (1H, s, H-3'), 12.97 (1H, s, 5-OH), 9.27 (1H, s, 5'-OH), 3.86 (3H, s, 4'-CH₃), 5.80 (1H, s, H-1''), 3.94 (H, s, 6''-OH); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.6 (C-2), 104.5 (C-3), 182.1 (C-4), 161.8 (C-5), 98.1 (C-6), 164.0 (C-7), 92.9 (C-8), 158.0 (C-9), 103.4 (C-10), 122.8 (C-1'), 121.5 (C-2'), 112.1 (C-3'), 149.3 (C-4'), 147.1 (C-5'), 114.9 (C-6'), 56.1 (-O-CH₃), 109.2 (C-1''), 73.5 (C-2''), 76.9 (C-3''), 71.6 (C-4''), 81.5 (C-5''), 62.2 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故确定化合物 **22** 为香叶木素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **23**: 黄色粉末, mp 177~179 °C; ESI-MS m/z : 463 $[M+H]^+$, 461 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 462; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.71 (1H, s, H-3), 6.17 (1H, s, H-6), 6.74 (1H, s, H-8), 7.16 (2H, s, H-2', 6'), 6.99 (1H, s, H-3'), 12.97 (1H, s, 5-OH), 9.55 (1H, s, 4'-OH), 3.83 (3H, s, -OCH₃), 5.80 (1H, s, H-1''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.6 (C-2), 104.5 (C-3), 182.1 (C-4), 161.9 (C-5), 98.1 (C-6), 164.0 (C-7), 92.9 (C-8), 158.0 (C-9), 103.4 (C-10), 122.6 (C-1'), 121.5 (C-2'), 116.8 (C-3'), 147.9 (C-4'), 149.1 (C-5'), 111.9 (C-6'), 56.2 (-O-CH₃), 109.2 (C-1''), 73.4 (C-2''), 76.9 (C-3''), 71.5 (C-4''), 81.5 (C-5''), 62.2 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故确定化合物 **23** 为柯伊利素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **24**: 黄色片状结晶 (丙酮), mp 54~56 °C; ESI-MS m/z : 167 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.42 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-3), 6.73 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-4), 5.09 (2H, s, -CH₂-O-), 2.09 (1H, s, -CH₃), 9.68 (1H, s, -CHO); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.1 (-CHO), 153.1 (C-2), 121.9 (C-3), 111.6 (C-4), 155.5 (C-5), 170.2 (-CO-), 60.2 (-CH₂-O-), 20.1 (-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故确定化合物 **24** 为 5-乙酰氧甲基糠醛。

化合物 **25**: 米黄色结晶粉末, mp 30~34 °C;

ESI-MS m/z : 125 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.52 (1H, d, J = 16.5 Hz, H-3), 6.73 (1H, d, J = 16.5 Hz, H-4), 4.39 (2H, s, -CH₂-), 5.12 (1H, s, -OH), 9.68 (1H, s, -CHO); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.1 (-CHO), 153.1 (C-2), 121.9 (C-3), 111.6 (C-4), 161.6 (C-5), 57.0 (OCH₂-)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故确定化合物 **25** 为 5-羟甲基糠醛。

化合物 **26**: 黄色油状液体; ESI-MS m/z : 717.6 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.27 (1H, t, J = 6.0, 2.0 Hz, H-2), 0.45 (2H, s, H-19), 5.18~5.32 (2H, d, J = 2.5 Hz, 31-C=CH₂), 4.77 (1H, s, -OH), 2.35 (2H, d, J = 4.0 Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 31.6 (C-1), 26.9 (C-2), 80.4 (C-3), 39.6 (C-4), 47.2 (C-5), 20.9 (C-6), 25.8 (C-7), 47.8 (C-8), 20.2 (C-9), 26.1 (C-10), 26.5 (C-11), 32.9 (C-12), 45.4 (C-13), 48.9 (C-14), 35.6 (C-15), 28.2 (C-16), 52.4 (C-17), 18.0 (C-18), 29.8 (C-19), 36.3 (C-20), 18.4 (C-21), 35.9 (C-22), 28.0 (C-23), 156.9 (C-24), 73.6 (C-25), 29.3 (C-26), 29.3 (C-27), 25.5 (C-28), 15.2 (C-29), 19.3 (C-30), 106.7 (C-31), 173.6 (C-1'), 34.9 (C-2'), 25.2 (C-3'), 29.2 (C-4'), 29.3 (C-5'-C-13'), 31.9 (C-14'), 22.7 (C-15'), 14.1 (C-16')。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故确定化合物 **26** 为 cyclotucanol cyclotucanol 3-palmitate。

参考文献

- [1] 陶弘景. 名医别录 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
- [2] 陈嘉谟. 本草蒙筌 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1988.
- [3] 刘 灏. 广群芳谱 (卷九十八) [M]. 上海: 上海书店, 1985.
- [4] 宋·太医院编. 圣济总录 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2013.
- [5] 屠婕红, 余 菁, 盛 静. 瓜蒌多糖的提取及组分分析 [J]. 中国现代应用药学, 2005, 22(3): 239-241.
- [6] 范雪梅, 陈 刚, 苏姗姗, 等. 瓜蒌化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 28(12): 947-948.
- [7] Lian L, Fan X M, Chen G, *et al.* Two new compounds from the fruits of *Trichosanthes kirilowii* Maxim [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2012, 14(1): 64-67.
- [8] 曹正中, 易以军, 曹 园, 等. 土茯苓挥发油化学成分的研究 (II) [J]. 天然产物研究与开发, 1994, 6(2): 33-36.
- [9] 赵 瑞, 李进军, 彭海燕, 等. 海洋青霉属真菌菌株 XGH2321 抑菌活性代谢产物的分离与鉴定 [J]. 中国抗生素杂志, 2012, 37(4): 261-264.
- [10] 范雪梅, 陈 刚, 苏姗姗, 等. 瓜蒌化学成分的分离与

- 鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2011, 28(12): 947-948.
- [11] 王方方, 汪 治. 仙茅中的 3 个苯酚类化合物鉴定 [J]. 山地农业生物学报, 2012, 31(4): 372-373.
- [12] Shukla R S, Agrawal K, Thakur R S, *et al.* Drechslerol-B, a host-selective phytotoxin produced by *Drechslera maydis* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(8): 2089-2091.
- [13] 潘少斌. 栝楼藤的化学成分研究 [D]. 济南: 山东中医药大学, 2014.
- [14] 卢星原, 孙启时, 查美娜, 等. 辽藁本化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(6): 434-435.
- [15] 徐美霞. 瓜蒌皮化学成分分离与鉴定 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2013.
- [16] 刘 飞, 方 磊, 李 佳, 等. 栝楼雄株茎叶酚酸类化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2016, 18(4): 407-409.
- [17] Lee S J, Kim H M, Lee J M, *et al.* Artemisterol, a new steryl ester from the whole plant of *Artemisia apiacea* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10(4): 281-283.
- [18] 刘天行, 郭 佳, 王 伟, 等. 小米中结合型酚类化合物的分离与鉴定 [J]. 南京农业大学学报, 2014, 37(1): 138-142.
- [19] Li A, Sun A, Liu R, *et al.* An efficient preparative procedure for main flavonoids from the peel of *Trichosanthes kirilowii* Maxim. using polyamide resin followed by semi-preparative high performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr B*, 2014, 965: 150-157.
- [20] 刘 飞, 李 佳, 张永清. 栝楼雄株茎叶黄酮类化合物的分离及其清除 DPPH 能力研究 [J]. 中草药, 2016, 47(23): 4141-4145.
- [21] 孙晓业, 吴红华, 付爱珍, 等. 瓜蒌的化学成分研究 [J]. 药学学报, 2012, 47(7): 922-925.
- [22] 王先荣, 王兆全, 李 颖. 黄蜀葵的化学成分研究 [J]. *J Integr Plant Biol*, 1981(3): 222-227.
- [23] 冯宝民, 段礼新, 杨 静, 等. 三子养亲汤化学成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(10): 1474-1476.
- [24] Saepou S, Pohmakotr M, Reutrakul V, *et al.* Anti-HIV-1 diterpenoids from leaves and twigs of *Polyalthia sclerophylla* [J]. *Planta Med*, 2010, 76(7): 721-725.