

柳蒿化学成分研究(II)

王美娇, 王金兰, 王 丹, 时志春, 李 军, 赵 明, 张树军*

齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

摘要: 目的 研究柳蒿 *Artemisia integrifolia* 的化学成分。方法 采用溶剂萃取、硅胶柱色谱、高效液相色谱等方法进行分离纯化, 通过核磁共振谱等波谱数据分析鉴定结构。使用 DPPH 进行抗氧化活性测定。结果 从柳蒿中分离得到 21 个化合物, 分别鉴定为 2*R*-(2*Z*-戊烯酸甲酯基)-3*S*-(乙酸甲酯基) 环戊酮 (1)、methyl-4*S*-6*α*-hydroxy-3-oxoeudesma-1,11(13)-dien-12-oate (2)、咖啡酸甲酯 (3)、右旋肌醇甲醚 (4)、富马酸单丁酯 (5)、咖啡酸 (6)、丙二酸单丁酯 (7)、6,8-二甲氧基香豆素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (8)、3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸丁酯 (9)、3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸丁酯 (10)、4,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸丁酯 (11)、3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (12)、4,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (13)、1,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (14)、3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (15)、邻羟基桂皮酸葡萄糖苷 (16)、1,3-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (17)、绿原酸 (18)、3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (19)、3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (20)、邻羟基桂皮酸甲酯葡萄糖苷 (21)。结论 化合物 1 为新天然产物, 化合物 2、5、7~11、14、16、21 为首次从蒿属植物中分离得到, 其余均为首次从柳蒿中分离得到。二咖啡酰基奎宁酸类化合物均具有较强的抗氧化能力, 活性与维生素 C (Vc) 基本相当。

关键词: 柳蒿; 2*R*-(2*Z*-戊烯酸甲酯基)-3*S*-(乙酸甲酯基) 环戊酮; 咖啡酸; 奎宁酸; 1,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸; 邻羟基桂皮酸葡萄糖苷; 抗氧化

中图分类号: R 284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)22-5411-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.22.005

Study on chemical constituents of *Artemisia integrifolia* (II)

WANG Mei-jiao, WANG Jin-lan, WANG Dan, SHI Zhi-chun, LI Jun, ZHAO Ming, ZHANG Shu-jun

Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Artemisia integrifolia*. **Methods** Solvent extraction, silica gel column chromatography, and HPLC were used for isolation and purification. The structure was identified by NMR spectrum analysis. Anti-oxidant activity tests were performed using DPPH. **Results** A total of 21 monomeric compounds were isolated from *A. integrifolia* and identified as 2*R*-(2*Z*-pentenoic acid methyl ester)-3*S*-(methyl acetate) cyclopentanone (1), methyl-4*S*-6*α*-hydroxy-3-oxoeudesma-1,11(13)-dien-12-oate (2), methyl caffeate (3), dextrin inositol (4), monobutyl fumarate (5), caffeic acid (6), monobutyl malonate (7), 6,8-dimethoxycoumarin-7-*O*- β -*D*-glucoside (8), 3,5-*O*-di-caffeoyl quinic acid butyl ester (9), 3,4-*O*-di-caffeoyl quinic acid butyl ester (10), 4,5-*O*-di-caffeoyl quinic acid butyl ester (11), 3,5-*O*-di-caffeoyl quinic acid methyl ester (12), 4,5-*O*-di-caffeoylquinic acid (13), 1,5-*O*-di-caffeoylquinic acid (14), 3,5-*O*-di-caffeoylquinic acid (15), *o*-hydroxycinnamic acid glucoside (16), 1,3-*O*-di-caffeoyl quinic acid (17), chlorogenic acid (18), 3,4-*O*-di-caffeoylquinic acid (19), methyl 3,4-*O*-di-caffeoylquinic acid (20), and *o*-hydroxycinnamate methyl glucoside (21). **Conclusion** Compound 1 is a new natural product. Compounds 2, 5, 7—11, 14, 16, and 21 are isolated from *Artemisia* for the first time, and the rest are isolated from *A. integrifolia* for the first time. Both caffeoyl quinic acid compounds had strong anti-oxidant capacity, and the activity is basically equivalent to Vc.

Key words: *Artemisia integrifolia* Linn.; 2*R*-(2*Z*-pentenoic acid methyl ester)-3*S*-(methyl acetate) cyclopentanone; caffeic acid; quinic acid; 1,5-*O*-di-caffeoylquinic acid; *o*-hydroxycinnamic acid glucoside; anti-oxidant

柳蒿 *Artemisia integrifolia* Linn. 又名菱蒿、藜蒿, 分布于我国华中、华北、东北等地, 具有清热凉血、蒿、水蒿、柳叶蒿等, 为菊科蒿属多年生草本植物, 利尿、调脂、降压及降糖等作用^[1], 富含氮

收稿日期: 2019-06-03

基金项目: 黑龙江省教育厅基本业务专项重点项目 (135209101); 齐齐哈尔大学研究生创新基金项目 (YJSCX2017-026X)

作者简介: 王美娇, 女, 硕士研究生, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: 1984377159@qq.com

*通信作者 张树军, 男, 教授。E-mail: shjzhang2005@126.com

基酸、维生素和多糖等营养成分,是一种药食两用植物^[2]。为进一步开发柳蒿植物资源利用,在前期研究^[3-5]的基础上,进一步对柳蒿甲醇提取液正丁醇萃取物的化学成分进行研究,从中分离得到 21 个化合物,分别鉴定为 2*R*-(2*Z*-戊烯酸甲酯基)-3*S*-(乙酸甲酯基)环戊酮 [2*R*-(2*Z*-pentenoic acid methyl ester)-3*S*-(methyl acetate) cyclopentanone, **1**]、methyl-4*S*-6 α -hydroxy-3-oxoeudesma-1,11(13)-dien-12-oate (**2**)、咖啡酸甲酯 (methyl caffeate, **3**)、右旋肌醇甲醚 (dextrin inositol, **4**)、富马酸单丁酯 (monobutyl fumarate, **5**)、咖啡酸 (caffeic acid, **6**)、丙二酸单丁酯 (monobutyl malonate, **7**)、6,8-二甲氧基香豆素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (6,8-dimethoxycoumarin-7-*O*- β -*D*-glucoside, **8**)、3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸丁酯 (3,5-*O*-di-caffeoyl quinic acid butyl ester, **9**)、3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸丁酯 (3,4-*O*-di-caffeoyl quinic acid butyl ester, **10**)、4,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸丁酯 (4,5-*O*-di-caffeoyl quinic acid butyl ester, **11**)、3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (3,5-*O*-di-caffeoyl quinic acid methyl ester, **12**)、4,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (4,5-*O*-di-caffeoylquinic acid, **13**)、1,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (1,5-*O*-di-caffeoylquinic acid, **14**)、3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (3,5-*O*-di-caffeoylquinic acid, **15**)、邻羟基桂皮酸葡萄糖苷 (*o*-hydroxycinnamic acid glucoside, **16**)、1,3-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (1,3-*O*-di-caffeoyl quinic acid, **17**)、绿原酸 (chlorogenic acid, **18**)、3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (3,4-*O*-di-caffeoylquinic acid, **19**)、3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (methyl 3,4-*O*-di-caffeoylquinic acid, **20**)、邻羟基桂皮酸甲酯葡萄糖苷 (*o*-hydroxycinnamate methyl glucoside, **21**)。其中,化合物 **1** 作为天然产物首次被分离得到,化合物 **2**、**5**、**7**~**11**、**14**、**16**、**21** 为首次从蒿属植物中分离得到,其余均为首次从柳蒿中分离得到。

1 仪器与材料

X-6 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); Bruker AV-600 核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); 美国鲁道夫公司 AUTOPOL V 型旋光仪; 美国 Waters Xevo QTOF 质谱仪; 美国 Waters 2489 制备液相色谱仪: PREP-ODS Φ 19 mm $\times$ 100 mm 不锈钢色谱柱; 半制备高效液相色谱仪: HITACHI L-7100 输液泵, HITACHI L-3350 示差折光检测器, GL SCIRNCES Inc. Inertsil PREP-ODS Φ 10 mm $\times$

250 mm 不锈钢色谱柱; 柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品 (200~300 目); 薄层色谱 (TLC) 硅胶板为烟台化工厂生产, 有机溶剂为国药集团上海试剂厂产品, 其他试剂为分析纯, 1,1-二苯基苦基苯肼 (DPPH), 北京华越洋生物制品。

柳蒿于 2013 年 6 月 27 日采自黑龙江省齐齐哈尔市嫩江河畔, 剪粹后室内阴干, 经齐齐哈尔大学裴世春教授鉴定为 *Artemisia integrifolia* Linn., 标本 (编号 LH-20130627) 收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 方法

2.1 提取与分离

干燥柳蒿 2.2 kg, 每次用 7.5 L 甲醇浸泡, 室温浸泡 3 d 后滤过, 重复 3 次, 合并浸出液, 减压浓缩至 0.5 L 左右, 加水 1.2 L 混悬, 依次用正己烷 (1.2 L)、醋酸乙酯 (1.2 L) 和正丁醇 (1.2 L) 萃取 3 次, 分别将正己烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取液减压浓缩至恒重, 得到正己烷萃取物 44.5 g、醋酸乙酯萃取物 49.9 g、正丁醇萃取物 75.9 g。

取柳蒿正丁醇萃取物 30.0 g 用硅胶柱色谱分离, 依次采用醋酸乙酯-甲醇 8:2 (2.0 L)、6:4 (2.0 L)、4:6 (1.0 L)、2:8 (2.0 L)、100% 甲醇 (1.0 L) 进行洗脱, 用 TLC 跟踪分析, 合并相近组分, 浓缩得到 7 个组分 (F1~F7)。

F2 (4.0 g) 进行硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 8:2 (1.0 L), 正己烷-醋酸乙酯 2:8 (750 mL), 醋酸乙酯 (1.0 L), 醋酸乙酯-甲醇 8:2 (1.0 L)、1:1 (750 mL)、2:8 (500 mL) 洗脱, 用 TLC 跟踪分析, 合并相近组分, 浓缩得到 6 个组分 (F2-1~F2-6)。F2-1 (258.4 g) 经硅胶柱色谱、反相半制备 HPLC 分离, 得化合物 **1** (6.6 mg)、**2** (6.1 mg)、**3** (17.7 mg)、**4** (33.9 mg); F2-2 (83.4 mg) 进行反相半制备 HPLC 分离, 得化合物 **5** (5.6 mg); F2-3 (91.2 mg) 进行反相半制备 HPLC 分离, 得化合物 **6** (17.2 mg)、**7** (24.4 mg)、**8** (5.8 mg); F2-4 (468.0 mg) 进行反相半制备 HPLC 分离, 得化合物 **9** (20.9 mg)、**10** (14.5 mg)、**11** (20.3 mg); F2-6 (359.7 mg) 进行反相半制备 HPLC 分离, 得化合物 **12** (79.6 mg)、**13** (17.5 mg), **14** (14.4 mg)。

F3 (3.5 g) 进行硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 8:2 (1.0 L), 醋酸乙酯 (1.9 L), 醋酸乙酯-甲醇 8:2 (1.0 L)、6:4 (800 mL) 洗脱, 用 TLC 跟踪分析, 合并相近组分, 浓缩得 5 个组分

(F3-1~F3-5)。F3-2 (285.9 mg) 进行反相半制备 HPLC 分离, 得化合物 **15** (25.5 mg)。

F4 (4.0 g) 进行硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 2:8 (1.5 L), 醋酸乙酯-甲醇 9:1 (500 mL)、6:4 (1.0 L)、2:8 (500 mL) 洗脱, 用 TLC 跟踪分析, 合并相近组分, 浓缩得 4 个部分 (F4-1~4-4)。F4-3 (2.7 g) 再一次用硅胶柱色谱分离, 依次用醋酸乙酯-甲醇 8:2 (1.3 L)、3:7 (500 mL)、2:8 (250 mL) 洗脱, 用 TLC 跟踪分析, 合并相近组分, 浓缩得到 5 个组分 (F4-3-1~4-3-5)。F4-3-4 (200.8 mg) 进行反相半制备 HPLC 分离, 得化合物 **16** (25.5 mg)。

F5 (610.0 mg) 用甲醇-水为流动相, 检测波长 255 nm, 进行制备型高效液相分离, 得到 7 个组分 (F5-1~5-7)。F5-3 (117.5 mg) 经反相半制备 HPLC 分离, 得到化合物 **17** (23.3 mg); F5-2 (53.3 mg) 进行反相半制备 HPLC 分离, 得化合物 **18** (9.1 mg); F5-4 (85.5 mg) 进行反相半制备 HPLC 分离, 得化合物 **19** (33.0 mg); F5-5 (52.5 mg) 进行反相半制备 HPLC 分离, 得化合物 **20** (15.8 mg); F5-7 (46.1 mg) 进行反相半制备 HPLC 分离, 得化合物 **21** (5.3 mg)。

2.2 DPPH 抗氧化活性实验

选用维生素 C (Vc) 作对照品, 分别称取 Vc 及待测样品配制成 100、50、10、5、1 $\mu\text{g/mL}$ 5 种

不同质量浓度, 将配制好的待测样品及 Vc 加入到 96 孔培养板的小孔中, 避光条件下再分别将 0.1 mmol/L 的 DPPH 乙醇溶液 180 μL 加入到每个孔中, 反应 0.5 h 后放入酶标仪中, 在 517 nm 的波长下测定吸光度 (A) 值, 计算半数抑制浓度 (IC_{50}) 值。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 浅黄色脂状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -37.4^{\circ}$ (c 0.053 4, MeOH); UPLC-QTOF-MS m/z : 268.132 1, 给出分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (理论值 268.131 1); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 表 1), 在 δ 5.68 (1H, dt, $J=9.0, 7.2$ Hz), 5.56 (1H, dt, $J=9.0, 7.2$ Hz) 给出 1 个可能为两端均与亚甲基相连的顺式双键, 在 δ 3.70 (6H, s) 给出 2 个甲氧基, 在 δ 3.13 (2H, d, $J=7.2$ Hz) 给出 1 个双峰的亚甲基, 在 δ 2.67 (1H, dd, $J=14.8, 3.9$ Hz), 2.40~2.20 (5H, m), 2.12 (1H, m) 等给出 7 个与不饱和碳相邻碳上质子吸收信号; $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 给出 14 个碳的吸收信号, 在 δ 218.5 给出 1 个酮羰基, δ 172.4, 172.0 给出 2 个酯羰基, δ 123.3 和 129.3 给出 1 个双键, 在 δ 51.8 和 51.6 给出 2 个甲氧基。在 HMBC 谱中 (图 1), 甲氧基质子 (δ 3.70) 分别与 C-5' (δ 172.0) 和 C-2'' (δ 172.4) 相关, 表明存在两个甲酯, H-5, H-4, H-3 以及 H-1' 都与 C-1 (δ 218.5) 相关, H-1'' 与 C-2 (δ 53.8), C-3 (δ 37.9), C-4 (δ 27.5) 相关, H-1' 与 C-1 (δ 218.5) C-2 (δ 53.8), C-3 (δ 37.9) 以 C-2' (δ 123.3), C-3' (δ 129.3) 相关, 表明 2

表 1 化合物 **1** 的 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz), $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz) 和 HMBC
Table 1 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz), $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz), and HMBC data of compound **1**

碳位	δ_{C}	δ_{H}	HMBC
1	218.5		H-2, H-3, H-4, H-5, H-1'
2	53.8	2.35 (1H, m)	H-4, H-2', H-1''
3	37.9	2.35 (1H, m)	H-4, H-5, H-1'
4	27.5	1.56 (1H, m), 1.50 (1H, m)	H-2, H-3, H-1''
5	37.6	2.35 (1H, m), 2.12 (1H, m)	H-2, H-3
1'	38.6	2.35 (1H, m), 1.94 (1H, m)	H-3, H-3'
2'	123.3	5.56 (1H, dt, $J=9.0, 7.2$ Hz)	H-1', H-2, H-4'
3'	129.3	5.68 (1H, dt, $J=9.0, 7.2$ Hz)	H-1', H-4'
4'	32.7	3.13 (2H, d, $J=7.2$ Hz)	H-2'
5'	172.0		H-3', -OCH ₃
1''	25.5	2.67 (1H, dd, $J=14.8, 3.9$ Hz), 2.35 (1H, m)	H-2, H-4
2''	172.4		H-3, -OCH ₃
-OCH ₃	51.8	3.70 (3H, s)	—
-OCH ₃	51.6	3.70 (3H, s)	—

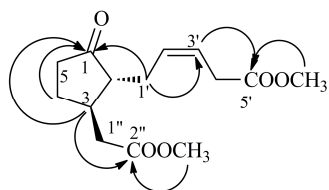


图 1 化合物 1 的主要 HMBC 相关 (H→C)

Fig. 1 Key HMBC correlations of compound 1 (H→C)

个侧链分别连在 C-2 和 C-3 上, 依据以上结果初步确定化合物 1 的平面结构, 又依据文献报道^[6]鉴定为 2*R*-(2*Z*-戊烯酸甲酯基)-3*S*-(乙酸甲酯基) 环戊酮。

化合物 2: 淡黄色蜡状物 (甲醇); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 6.74 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-1), 6.33 (1H, s, H-13a), 5.91 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-2), 5.76 (1H, s, H-13b), 3.97 (1H, t, *J* = 10.2 Hz, H-6), 3.79 (3H, s, -OCH₃), 2.94 (1H, m, H-4), 2.51 (1H, m, H-7), 1.96 (1H, m, H-8), 1.89 (1H, m, H-8), 1.74 (1H, m, H-9), 1.57 (1H, m, H-5), 1.55 (1H, m, H-9), 1.28 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-15), 1.21 (3H, s, H-14); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 203.6 (C-3), 168.0 (C-12), 159.6 (C-1), 141.8 (C-11), 126.4 (C-2), 126.3 (C-13), 69.5 (C-6), 52.1 (-OCH₃), 50.3 (C-5), 49.6 (C-7), 39.9 (C-4), 39.2 (C-10), 37.3 (C-9), 26.0 (C-8), 21.7 (C-14), 13.4 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 2 为 methyl-4*S*-6*α*-hydroxy-3-oxoeudesma-1,11(13)-dien-12-oate。

化合物 3: 淡黄色晶体 (甲醇), mp 165~168 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.60 (1H, s, 4-OH), 9.14 (1H, s, 3-OH), 7.46 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-7), 7.04 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 6.98 (1H, dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, H-6), 6.76 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5), 6.25 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8), 3.68 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 167.4 (C-9), 148.9 (C-4), 146.0 (C-7), 145.6 (C-3), 125.9 (C-1), 121.8 (C-6), 116.2 (C-5), 115.2 (C-2), 114.1 (C-8), 51.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 3 为咖啡酸甲酯。

化合物 4: 白色粒状结晶 (甲醇), mp 184.0~186.0 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 4.68 (1H, d, *J* = 3.4 Hz, 5-OH), 4.67 (1H, d, *J* = 3.4 Hz, 1-OH), 4.47 (1H, d, *J* = 4.5 Hz, 2-OH), 4.44 (1H, d, *J* = 4.5 Hz, 4-OH), 4.32 (1H, d, *J* = 5.7 Hz, 3-OH), 3.86 (1H, dd, *J* = 6.8, 3.6 Hz, H-2), 3.68 (1H, d, *J* = 3.6 Hz, H-3), 3.42 (1H, m, H-4), 3.37 (1H, m, H-6), 3.34 (3H,

s, -OCH₃), 3.31 (1H, m, H-5), 3.09 (1H, dd, *J* = 6.8, 3.6 Hz, H-1); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 81.5 (C-1), 68.5 (C-2), 72.5 (C-3), 70.9 (C-4), 73.7 (C-5), 72.6 (C-6), 57.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 4 为右旋肌醇甲醚。

化合物 5: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 141~143 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 4.09 (2H, t, *J* = 6.6 Hz, H-1'), 2.67 (2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-3), 2.64 (2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-2'), 1.41 (2H, m, H-3'), 0.94 (3H, t, *J* = 7.3 Hz, H-4'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 175.9 (C-4), 171.6 (C-1), 64.2 (C-1'), 30.0 (C-2'), 28.3 (C-3), 28.1 (C-2), 18.5 (C-3'), 13.0 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 5 为富马酸单丁酯。

化合物 6: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 116~170 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.10 (1H, brs, -COOH), 9.52 (1H, s, 4-OH), 9.12 (1H, s, 3-OH), 7.41 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 7.02 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-8), 6.96 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 6.75 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.16 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-2); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 167.7 (C-9), 148.0 (C-4), 145.4 (C-3), 144.4 (C-7), 125.5 (C-1), 121.0 (C-6), 114.9 (C-5), 115.6 (C-2), 114.5 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 6 为咖啡酸。

化合物 7: 淡黄色粉末 (甲醇); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 4.20 (2H, t, *J* = 6.6 Hz, H-1'), 3.43 (2H, s, H-2), 1.67 (2H, m, H-2'), 1.42 (2H, m, H-3'), 0.95 (3H, t, *J* = 7.8 Hz, H-4'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 169.5 (C-3), 166.9 (C-1), 65.4 (C-1'), 39.7 (C-2), 29.8 (C-2'), 18.4 (C-3'), 13.0 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 7 为丙二酸单丁酯。

化合物 8: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 201~205 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.93 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4), 7.10 (1H, s, H-5), 6.39 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-3), 5.37 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'), 3.82 (6H, s, 2 × -OCH₃), 3.62~3.77 (2H, m, H-6'), 3.57 (2H, m, H-2', 3'), 3.49 (1H, m, H-4'), 3.22 (1H, m, H-5'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 160.2 (C-2), 114.7 (C-3), 144.8 (C-4, 9), 105.3 (C-5), 142.4 (C-6), 150.2 (C-7), 136.9 (C-8), 102.7 (C-10), 56.5 (2 × -OCH₃), 74.5 (C-2'), 77.9 (C-3'), 70.3 (C-4'), 76.9 (C-5'), 61.2

(C-6'), 61.1 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **8** 为 6,8-二甲氧基香豆素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色粉末(甲醇), mp 246~248 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.61 (2H, brs, 4', 4''-OH), 9.15 (2H, brs, 3', 3''-OH), 7.51 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7''), 7.42 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7'), 7.04 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-2', 2''), 6.97 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-6', 6''), 6.74 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5', 5''), 6.25 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8''), 6.13 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8'), 4.97 (1H, m, H-4), 4.14 (1H, m, H-3), 4.02 (1H, m, H-5), 3.99 (1H, m, H-1'''), 3.93 (1H, m, H-1'''), 2.24 (2H, m, H-2a, 6a), 1.99 (2H, m, H-2b, 6b), 1.50 (2H, m, H-2'''), 1.26 (2H, m, H-3'''), 0.83 (3H, t, *J* = 7.3 Hz, H-4'''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 173.3 (C-7), 166.3 (C-9', 9''), 149.0 (C-4', 4''), 146.1 (C-3', 3''), 146.1 (C-7', 7''), 125.7 (C-1', 1''), 121.9 (C-6'), 121, 8 (C-6''), 116.2 (C-5', 5''), 115.3 (C-2'), 115.2 (C-2''), 114.3 (C-8'), 113.7 (C-8''), 79.6 (C-1), 73.6 (C-4), 68.2 (C-3), 64.7 (C-5), 64.5 (C-8), 40.5 (C-6), 38.1 (C-2), 30.5 (C-9), 19.0 (C-10), 13.9 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为 3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸丁酯。

化合物 **10**: 黄绿色粉末(甲醇), mp 240~243 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.24 (4H, brs, 4', 4'', 3', 3''-OH), 7.51 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7''), 7.42 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7''), 7.03 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 2''), 6.97 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6', 6''), 6.74 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5', 5''), 6.24 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8'), 6.10 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8''), 5.26 (1H, m, H-3), 4.95 (1H, m, H-4), 4.17 (1H, m, H-5), 4.01 (2H, m, H-1'''), 1.97-2.24 (4H, m, H-2, 6), 1.54 (2H, m, H-2'''), 1.27 (2H, m, H-3'''), 0.88 (3H, t, *J* = 7.6 Hz, H-4'''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 173.3 (C-7), 166.4 (C-9', 9''), 149.0 (C-4', 4''), 146.2 (C-7', 7''), 146.1 (C-3', 3''), 125.7 (C-1', 1''), 121.9 (C-6'), 121, 8 (C-6''), 116.2 (C-5', 5''), 115.3 (C-2'), 115.1 (C-2''), 114.2 (C-8'), 113.7 (C-8''), 73.6 (C-1), 72.6 (C-4), 68.2 (C-3), 64.7 (C-5), 64.6 (C-1'''), 38.1 (C-2), 36.7 (C-6), 30.4 (C-2'''), 19.0 (C-3'''), 13.9 (C-4''')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸丁酯。

化合物 **11**: 淡黄色粉末(甲醇), mp 245~

247 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.48 (4H, brs, 4', 4'', 3', 3''-OH), 7.50 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-7''), 7.41 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-7''), 7.04 (1H, s, H-2'), 7.03 (1H, s, H-2''), 6.99 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-6', 6''), 6.76 (2H, *J* = 8.1 Hz, H-5', 5''), 6.24 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-8'), 6.10 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-8''), 5.19 (1H, m, H-4), 5.07 (1H, m, H-5), 4.01 (1H, m, H-3), 4.00 (2H, m, H-1'''), 1.96~2.00 (4H, m, H-2, 6), 1.52 (2H, m, H-2'''), 1.27 (2H, m, H-3'''), 0.90 (3H, t, *J* = 7.6 Hz, H-4'''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 173.7.9 (C-7), 166.4 (C-9'), 165.7 (C-9''), 149.0 (C-4'), 148.7 (C-4''), 148.0 (C-3'), 147.7 (C-3''), 146.1 (C-7'), 146.0 (C-7''), 126.4 (C-1'), 126.3 (C-1''), 121.9 (C-6'), 121.8 (C-6''), 116.3 (C-5'), 116.2 (C-5''), 115.4 (C-2'), 115.1 (C-2''), 115.0 (C-8'), 114.9 (C-8''), 72.9 (C-1), 71.4 (C-5), 70.3 (C-4), 64.8 (C-3), 64.7 (C-1'''), 35.1 (C-6), 34.8 (C-2), 30.4 (C-2'''), 19.0 (C-3'''), 13.9 (C-4''')。上述数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为 4,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸丁酯。

化合物 **12**: 淡黄色粉末(甲醇), mp 243~248 °C; $[\alpha]_D^{25}$ -80.1° (*c* 0.015, 甲醇); ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.62 (1H, s, 4'-OH), 9.58 (1H, s, 4''-OH), 9.22 (1H, s, 3'-OH), 9.17 (1H, s, 3''-OH), 7.48 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-7'), 7.45 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-7''), 7.02 (2H, s, H-2', 2''), 6.98 (1H, dd, *J* = 1.6, 8.4 Hz, H-6'), 6.96 (1H, dd, *J* = 1.6, 8.4 Hz, H-6''), 6.76 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-5'), 6.74 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-5''), 6.24 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8'), 6.12 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8''), 5.41 (1H, m, H-3), 5.07 (1H, m, H-5), 4.05 (1H, m, H-4), 2.17~2.19 (2H, m, H-2, 6), 1.95 (2H, m, H-2, 6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.1 (C-7), 166.4 (C-9'), 165.7 (C-9''), 149.2 (C-4'), 148.9 (C-4''), 146.1 (C-3'), 146.0 (C-3''), 145.9 (C-7'), 145.4 (C-7''), 125.9 (C-1'), 125.5 (C-1''), 121.2 (C-6'), 121.0 (C-6''), 116.3 (C-5'), 116.2 (C-5''), 115.2 (C-2'), 115.1 (C-2''), 114.9 (C-8'), 114.0 (C-8''), 72.8 (C-1, 4), 68.4 (C-5), 64.9 (C-3), 52.4 (-OCH₃), 49.1 (C-2), 34.9 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为 3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **13**: 微黄色粉末(甲醇), mp 203~209 °C; $[\alpha]_D^{25}$ -94.3° (*c* 0.035, 甲醇); ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.60 (2H, brs, 4', 4''-OH), 9.18

(2H, brs, 3', 3''-OH), 7.49 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7'), 7.45 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7''), 7.05 (2H, brs, H-2', 2''), 6.99 (2H, m, H-6', 6''), 6.78 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-5), 6.76 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-5''), 6.26 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8'), 6.17 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8''), 5.33 (1H, m, H-3), 5.20 (1H, m, H-5), 3.83 (1H, m, H-4), 2.16~2.10 (2H, m, H-2a, 6a), 2.00~1.90 (2H, m, H-2b, 6b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 176.1 (C-7), 165.9 (C-9'), 165.4 (C-9''), 148.2 (C-4'), 148.1 (C-4''), 145.4 (C-7', 7''), 145.0 (C-3', 3''), 125.9 (C-1'), 125.5 (C-1''), 121.2 (C-6'), 121.0 (C-6''), 114.8 (C-5'), 114.6 (C-5''), 114.5 (C-2', 2''), 113.9 (C-8', 8''), 72.3 (C-1), 70.7 (C-4), 70.4 (C-5), 69.6 (C-3), 36.0 (C-2), 34.5 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为 4,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **14**: 微黄色粉末 (甲醇), mp 213~217 °C; $[\alpha]_D^{25} +29.3^\circ$ (c 0.053, 甲醇); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.62 (2H, brs, 4', 4''-OH), 9.19 (2H, brs, 3', 3''-OH), 7.49 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.46 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7''), 7.05 (2H, brs, H-2', 2''), 6.99 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6', 6''), 6.77 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5', 5''), 6.22 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 6.19 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8''), 4.60 (1H, m, H-5), 4.08 (1H, m, H-4), 3.62 (1H, m, H-3), 2.40~2.20 (2H, m, H-2, 6), 2.00~1.85 (2H, m, H-2, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 172.4 (C-7), 165.9 (C-9'), 165.8 (C-9''), 148.3 (C-4'), 148.2 (C-4''), 147.2 (C-7', 7''), 145.4 (C-3'), 145.3 (C-3''), 125.8 (C-1'), 125.5 (C-1''), 121.2 (C-6'), 121.1 (C-6''), 117.7 (C-5'), 115.7 (C-5''), 115.6 (C-2'), 115.2 (C-2''), 114.6 (C-8', C-8''), 79.0 (C-1), 72.2 (C-4), 69.6 (C-5), 67.2 (C-3), 38.9 (C-2), 35.5 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **14** 为 1,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **15**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇), mp 157~163 °C; $[\alpha]_D^{25} +38.6^\circ$ (c 0.05, 甲醇); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.54 (2H, brs, 4', 4''-OH), 9.22 (2H, brs, 3', 3''-OH), 7.49 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7'), 7.40 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7''), 7.06 (1H, s, H-2'), 7.04 (1H, s, H-2''), 6.97 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6', 6''), 6.75 (2H, $J = 8.1$ Hz, H-5', 5''), 6.25 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8'), 6.11 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8''), 5.28 (1H, m, H-3), 5.19 (1H, m, H-5), 3.82 (1H, m, H-3), 1.86-2.25 (4H, m, H-2, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz,

DMSO- d_6) δ : 172.9 (C-7), 166.5 (C-9'), 166.0 (C-9''), 148.8 (C-4'), 148.7 (C-4''), 146.0 (C-3'), 145.9 (C-3''), 145.6 (C-7'), 145.2 (C-7''), 126.1 (C-1'), 126.0 (C-1''), 121.8 (C-6', 6''), 116.2 (C-5'), 116.2 (C-5''), 115.3 (C-2'), 115.2 (C-2'', 8'), 114.6 (C-8''), 72.9 (C-1), 71.2 (C-5), 70.4 (C-4), 67.8 (C-3), 36.3 (C-2), 35.1 (C-6)。

上述数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **15** 为 3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **16**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.89 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 7.68 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-6), 7.37 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4), 7.19 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-3), 7.03 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-5), 6.54 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 5.0 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.68 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-6'), 3.46 (1H, dd, $J = 10.8, 6.0$ Hz, H-6'), 3.33 (3H, m, H-2', 4', 5'), 3.18 (1H, m, H-3'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.6 (C-9), 156.0 (C-2), 138.7 (C-7), 131.8 (C-4), 128.4 (C-6), 123.9 (C-5), 122.4 (C-1), 120.7 (C-8), 115.6 (C-3), 100.5 (C-1'), 77.5 (C-5'), 77.2 (C-3'), 73.7 (C-2'), 70.0 (C-4'), 61.1 (C-6')。上述数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **16** 为邻羟基桂皮酸葡萄糖苷。

化合物 **17**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 159~165 °C; $[\alpha]_D^{25} -36.4^\circ$ (c 0.03, 甲醇); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.31 (4H, brs, Ar-OH), 7.48 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7'), 7.46 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7''), 7.05 (1H, brs, H-2'), 7.05 (1H, brs, H-2''), 7.00 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6'), 7.00 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6''), 6.77 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5''), 6.21 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-8'), 6.21 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-8''), 5.22 (1H, m, H-3), 4.05 (1H, m, H-5), 3.60 (1H, m, H-4), 2.33 (2H, m, H-2, 6), 2.28 (1H, m, H-2), 2.26 (1H, m, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 173.1 (C-7), 166.4 (C-9'), 165.6 (C-9''), 148.9 (C-4'), 148.8 (C-4''), 145.6 (C-7', 7''), 146.0 (C-3', 3''), 126.0 (C-1', 1''), 121.8 (C-6'), 121.6 (C-6''), 116.3 (C-5'), 116.2 (C-5''), 115.3 (C-2', 2''), 114.6 (C-8'), 114.6 (C-8''), 79.4 (C-1), 71.4 (C-4), 70.4 (C-3), 67.9 (C-5), 34.6 (C-6), 36.0 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **17** 为 1,3-*O*-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **18**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 205~209 °C; $[\alpha]_D^{25} -35.2^\circ$ (c 0.028, 甲醇); $^1\text{H-NMR}$ (600

MHz, DMSO- d_6) δ : 9.61 (1H, brs, 4'-OH), 9.19 (1H, brs, 3'-OH), 7.47 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7'), 7.03 (1H, brs, H-2'), 7.01 (1H, brd, J = 7.8 Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5'), 6.17 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8'), 5.07 (1H, m, H-3), 3.91 (1H, m, H-4), 3.55 (1H, m, H-5), 1.74-2.02 (4H, m, H-2, 6); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.4 (C-7), 166.2 (C-9'), 148.8 (C-4'), 146.0 (C-7'), 145.3 (C-3'), 126.0 (C-1'), 121.7 (C-6'), 116.2 (C-5'), 115.1 (C-2'), 114.7 (C-8'), 74.0 (C-1), 71.3 (C-5), 70.9 (C-4), 68.6 (C-3), 37.6 (C-2), 36.7 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **18** 为绿原酸。

化合物 **19**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 173~178 °C; $[\alpha]_D^{25}$ -23.7° (c 0.038, 甲醇); ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.61 (2H, brs, 4', 4''-OH), 9.15 (2H, brs, 3', 3''-OH), 7.50 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7''), 7.44 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7'), 7.02 (1H, brs, H-2'), 7.02 (1H, brs, H-2''), 6.96 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6''), 6.95 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 6.74 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5''), 6.73 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.25 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8''), 6.13 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8'), 5.36 (1H, m, H-3), 5.11 (1H, m, H-4), 4.17 (1H, m, H-5), 2.16 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-2), 2.14 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-6), 2.13 (1H, d, J = 11.7 Hz, H-2), 2.03 (1H, d, J = 11.7 Hz, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 172.4 (-COOH), 166.4 (C-9'), 166.0 (C-9''), 148.9 (C-4', 4''), 146.0 (C-7', 7''), 145.9 (C-3', 3''), 125.8 (C-1', 1''), 121.9 (C-6'), 121.8 (C-6''), 115.3 (C-5', 5''), 114.3 (C-8', 8''), 114.0 (C-2', 2''), 75.0 (C-1), 74.0 (C-4), 66.8 (C-5), 68.1 (C-3), 40.6 (C-6), 37.9 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **19** 为 3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **20**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 136~141 °C; $[\alpha]_D^{25}$ -65.5° (c 0.045, 甲醇); ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.27 (4H, brs, Ar-OH), 7.48 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7'), 7.43 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7''), 7.04 (1H, s, H-2'), 7.00 (1H, s, H-2''), 6.99 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-6'), 6.99 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-6''), 6.78 (1H, s, H-5'), 6.77 (1H, s, H-5''), 6.26 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8'), 6.19 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8''), 5.25 (1H, m, H-3), 4.96 (1H, dd, J = 6.5, 3.0 Hz, H-4), 3.83 (1H, m, H-5), 3.60 (3H, s, -OCH₃), 2.24 (2H, m, H-2, 6), 1.97 (1H, m, H-2), 1.88 (1H, m, H-6); ^{13}C -NMR (150

MHz, DMSO- d_6) δ : 175.9 (C-7), 166.6 (C-9'), 166.1 (C-9''), 148.8 (C-4'), 148.7 (C-4''), 146.0 (C-3', 3''), 145.6 (C-7'), 145.2 (C-7''), 126.1 (C-1'), 126.0 (C-1''), 121.8 (C-6'), 121.6 (C-6''), 116.3 (C-5'), 116.2 (C-5''), 115.2 (C-2', 2''), 115.1 (C-8'), 114.6 (C-8''), 73.0 (C-1), 71.3 (C-4), 71.2 (C-5), 68.1 (C-3), 52.5 (-OCH₃), 37.7 (C-2), 35.2 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **20** 为 3,4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **21**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇), mp 175~178 °C; $[\alpha]_D^{25}$ +70° (c 0.035, 甲醇); ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.87 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-7), 7.67 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-6), 7.36 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-4), 7.18 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-3), 7.03 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-5), 6.53 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-8), 5.0 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 3.67 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-6'), 3.46 (1H, dd, J = 10.8, 6.0 Hz, H-6''), 3.33 (3H, m, H-2', 4', 5'), 3.19 (1H, m, H-3'), 3.17 (1H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.6 (C-9), 156.0 (C-2), 138.7 (C-7), 131.6 (C-4), 128.4 (C-6), 124.1 (C-5), 122.3 (C-1), 120.7 (C-8), 115.5 (C-3), 100.4 (C-1'), 77.2 (C-3'), 77.5 (C-5'), 73.7 (C-2'), 70.1 (C-4'), 61.1 (C-6'), 49.1 (C-OCH₃)。上述数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **21** 为邻羟基桂皮酸甲酯葡萄糖苷。

4 抗氧化活性研究结果

选用 Vc 作对照品, 对以上得到咖啡酸、咖啡酸甲酯以及 7 个二咖啡酰基奎宁酸类化合物用 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH) 进行抗氧化活性测定, 经计算所得样品及 Vc 抗氧化活性的 IC₅₀ 见表 2。

表 2 样品及 Vc 抗氧化活性的 IC₅₀

Table 2 Anti-oxidant activity IC₅₀ of samples and Vc

化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
3	23.33	15	82.09
6	26.53	17	92.80
12	35.87	19	79.13
13	87.67	20	50.44
14	65.61	Vc	32.49

由表 2 的结果可知, 二咖啡酰基奎宁酸类化合物都表现出较强的抗氧化活性, IC₅₀ 值与 Vc 同属一个数量级, 但活性都不如咖啡酸和咖啡酸甲酯, 且咖啡酰基所连位置对二咖啡酰基奎宁酸及其酯类成分的抗氧化活性影响没有明显的变化规律性。

5 讨论

柳蒿作为药食两用植物,具有很好的应用前景。干燥的柳蒿甲醇浸泡液经正己烷、醋酸乙酯萃取后的水层用正丁醇萃取可得占干燥柳蒿质量 3.45% 的正丁醇萃取物。该萃取物经硅胶柱色谱及 HPLC 等方法分离纯化,得 21 个化合物,其中有 11 个为奎宁酸及其酯类,表明柳蒿醇提液正丁醇萃取物化学成分以奎宁酸衍生物为主。化合物 **1** 属茉莉酸甲酯衍生物,作为化学合成品已有报道^[6],但作为天然产物首次被分离得到。

参考文献

- [1] 托娅,金晓红. 达斡尔人喜食-柳蒿芽 [J]. 中国民间疗法, 2007, 15(8): 10.
- [2] 穆师洋,胡文忠,姜爱丽. 柳蒿芽营养成分及生物活性成分研究进展 [J]. 食品工业科技, 2015, 36(13): 385-387.
- [3] 王金兰,易志聪,马耀玲,等. 柳蒿化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(13): 2241-2245.
- [4] 马耀玲,王美娇,易志聪,等. 柳蒿中 1 个新的双倍半萜 [J]. 中草药, 2017, 48(14): 2817-2819.
- [5] 王金兰,马耀玲,王美娇,等. 柳蒿中的倍半萜类化合物 [J]. 中草药, 2018, 49(16): 3758-3762.
- [6] Bleichert S, Bockelmann C, Füßlein M, et al. Structure-activity analyses reveal the existence of two separate groups of active octadecanoids in elicitation of the tendril-coiling response of *Bryonia dioica* Jacq [J]. *Planta*, 1999, 207: 470-479.
- [7] Grass S, Zidorn C, Ellmerer E, et al. Eudesmane derivatives from *Hieracium intybaceum* [J]. *Chem Biodiv*, 2010, 1(2): 353-360.
- [8] Zhu Y, Zhang L X, Zhao Y, et al. Unusual sesquiterpene lactones with a new carbon skeleton and new acetylenes from *Ajania przewalskii* [J]. *Food Chem*, 2009, 118(2): 228-238.
- [9] 王金兰,赵岩磊,王丹,等. 大籽蒿化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(17): 3486-3492.
- [10] 梁耀光,徐新亚,谢海辉,等. 细花线纹香茶菜的化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2010, 18(5): 564-568.
- [11] 谢光波,赵明波,王晓静,等. 猫儿刺叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(8): 1132-1135.
- [12] 靳鑫,时圣明,张东方,等. 穿心莲化学成分的研究 (II) [J]. 中草药, 2014, 45(2): 164-169.
- [13] Byung U, Merve P, Annelise L, et al. A new dicaffeoylquinic acid butyl ester from *Iseria pittieri* [J]. *Fitoterapia*, 2003, 73(6): 550-552.
- [14] 瞿璐,史文中,张静慧,等. 祁菊秸秆中奎宁酸酯类成分的分离与结构鉴定 [J]. 天津中医药, 2016, 33(8): 496-499.
- [15] 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.
- [16] Purohit M C, Rawat M S M, Pant G, et al. A methyl ester of melilotoside from the sapwood of *Prunus cornuta* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(2): 431-432.
- [17] 孙昱,马晓斌,刘建勋. 野菊花心血管活性部位化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(1): 61-65.