

筒鞘蛇菰乙酸乙酯部位的化学成分研究^Δ

魏江春*, 龙国清, 王安华, 贾景明*(沈阳药科大学中药学院, 沈阳 110016)

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2019)07-0922-05

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2019.07.13

摘要 目的:研究筒鞘蛇菰乙酸乙酯部位的化学成分,为进一步丰富该属植物的化学成分及筒鞘蛇菰的开发利用提供参考。方法:以75%乙醇提取筒鞘蛇菰全株得到醇提物,依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯对提取物进行萃取得到相应部位萃取物。通过硅胶柱、凝胶柱、半制备柱对乙酸乙酯部位萃取物中化学成分进行分离纯化,然后结合波谱(质谱、氢谱、碳谱)数据和文献报道对分离得到的化学成分进行结构鉴定。结果:从筒鞘蛇菰乙酸乙酯部位共分离得到了13个化合物,分别鉴定为pyracanthoside(1)、5,7,3',5'-四羟基二氢黄酮(2)、柚皮素(3)、高圣草酚(4)、橙皮素(5)、樱花亭(6)、圣草酚(7)、金鱼草素6-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(8)、青霉酸(9)、二氢青霉酸(10)、2-甲基-3-咪喃甲酸(11)、5-hydroxymaltol(12)和5,7-二羟基色原酮(13),多为二氢黄酮类化合物。化合物2~13为首次从蛇菰属植物中分离得到。结论:本研究丰富了蛇菰属植物的化学成分,并为筒鞘蛇菰的质量评价奠定了一定基础。

关键词 筒鞘蛇菰;化学成分;结构鉴定;二氢黄酮类化合物;乙酸乙酯部位

Study on the Chemical Constituents in the Ethyl Acetate Extract of *Balanophora involucrate*

WEI Jiangchun, LONG Guoqing, WANG Anhua, JIA Jingming (College of TCM, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

- 2017,57(32):5-9.
- [8] 曾荣香,徐志毅,雷凯君,等.补阳还五汤对激素性股骨头坏死大鼠血液流变学、凝血及纤溶的影响[J].中华中医药学刊,2012,30(8):1852-1854.
- [9] 吴俊颖,张璐,谢依子,等.基于网络药理学研究温胆汤治疗冠心病的作用机制[J].中国药房,2018,29(23):3227-3232.
- [10] 樊耀华,欧海亚,王汉裕,等.基于网络药理学的茵陈五苓散作用机制分析[J].中国实验方剂学杂志,2018,24(11):179-185.
- [11] 马剑雄,何伟伟,赵杰,等.股骨头坏死发病机制研究的最新进展[J].中国组织工程研究,2017,21(27):4397-4402.
- [12] 刘艳玲,李方兵,赵曦,等. Wnt 信号通路在成骨细胞中的作用:成骨还是破骨?[J].中国组织工程研究,2014,18(33):5366-5371.
- [13] 李晨睿,孟志远,牛银波,等.黄芩苷通过 Wnt/β-catenin 信号通路对大鼠骨髓间充质干细胞成骨分化的促进作用[J].中国药理学通报,2015,31(7):919-924.
- [14] 刘彬,舒欣,葛怡坤,等.野黄芩苷对大鼠成骨细胞 OPG、RANKL 表达的影响[J].临床口腔医学杂志,2017,33(1):7-10.
- [15] 王琰,刘超,宋仁纲,等. RANK/RANKL/OPG 信号通路的研究进展[J].医学综述,2013,19(7):1166-1168.
- [16] 宋红梅,魏迎辰,吴斌,等.温阳补肾方对兔激素性股骨头坏死组织 RANKL/RANK/OPG 通路的影响[J].中华中医药杂志,2016,31(1):302-305.
- [17] 孔祥英,田能,王荣田,等.活骨 II 方加不同引经药对股骨头坏死兔股骨头内血管内皮生长因子表达的影响[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(8):237-241.
- [18] 邹俊,江蓉星,丁志清,等.活血通络汤对激素性股骨头坏死模型 VEGF、TNF-α 影响的研究[J].时珍国医国药,2016,27(3):555-557.
- [19] 周勇,任菲菲,丰凡翔,等.血管内皮生长因子和骨形态发生蛋白 2 在非创伤性股骨头坏死不同区域的表达[J].中医正骨,2015,27(8):7-10.
- [20] 王钰钢,范启明,汤亭亭. AMPK 信号通路对骨代谢的调节作用[J].中国骨质疏松杂志,2014,20(3):322-326.
- [21] 韦艳,陆艳玲,王荣荣,等.槲皮素对缺氧人肝癌细胞 HepG2 增殖及 HIF-1α、VEGF 的影响[J].武警医学,2018,29(2):134-137.
- [22] 褚韦韦,吴国水,孙雪东.槲皮素对肾细胞氧化损伤的保护作用及机制[J].浙江预防医学,2015,27(7):677-681.
- [23] 肖洁,尹松梅,谢双锋,等.槲皮素调控 AMPK 活性诱导 HL-60 细胞自噬与凋亡[J].中山大学学报(医学科学版),2018,39(4):501-509.

Δ 基金项目:国家自然科学基金面上项目(No.81374061)
* 博士研究生。研究方向:天然产物分离及有效成分代谢调控。电话:024-43520726。E-mail:jiangchun_w@126.com
通信作者:教授,博士。研究方向:中药资源、天然产物分离及有效成分代谢调控。电话:024-43520725。E-mail:jiajingming@163.com

(收稿日期:2018-09-05 修回日期:2019-01-02)
(编辑:唐晓莲)

ABSTRACT OBJECTIVE: To study the chemical constituents in the ethyl acetate extract of *Balanophora involucrate*, and to provide reference for further enriching chemical constituent of the plant and the development and utilization of *B. involucrate*. METHODS: The whole plant of *B. involucrate* was extracted with 75% ethyl alcohol. The extraction was carried out by petroleum ether, dichloromethane, ethyl acetate and *n*-butyl alcohol in turn. The chemical compounds from ethyl acetate extract part were isolated and purified by silica gel column, gel column and semi-preparative HPLC. The structures were identified on the basis of spectral spectrum (mass spectrum, hydrogen spectrum and carbon spectrum) data and literature reports. RESULTS: Thirteen compounds were isolated from ethyl acetate extract part of *B. involucrate*, identified respectively as pyracanthoside (1), 5,7,3',5'-tetrahydroxyflavanone (2), naringenin (3), homoeriodictyol (4), hesperetin (5), sakuranetin (6), eriodictyol (7), aureusidin-6-*O*- β -D-glucopyranoside (8), penicillic acid (9), dihydropenicillic acid (10), 2-methyl-3-feroic acid (11), 5-hydroxymaltol (12) and 5,7-dihydroxy chromone (13). Most of them were dihydroflavones. Compounds 2 to 13 are isolated from *Balanophora* genus for the first time. CONCLUSIONS: The study enriched the chemical constituents of the *Balanophora* genus and lays foundation for quality evaluation of *B. involucrate*.

KEYWORDS *Balanophora involucrate*; Chemical constituent; Structure identification; Dihydroflavones; Ethyl acetate extract part

筒鞘蛇菰(*Balanophora involucrate* Hook.f.)为蛇菰科(Banophoraceae)蛇菰属(*Balanophora*)双子叶多年生寄生肉质草本植物,又名鹿仙草、文王一支笔、鸡心七,分布于全世界热带和亚热带地区,如中国台湾、香港、广东、福建、江西、湖北、四川等地^[1],多生长在海拔1 600~2 000 m的阴湿环境中^[2],常寄生于杜鹃属植物的根上^[3]。筒鞘蛇菰全株可入药,但产量较少,多为民间用药。研究表明,筒鞘蛇菰在镇痛抗炎^[4]、醒酒保肝^[5]、抑菌^[6]、抗衰老和抗疲劳^[7-8]等方面有显著作用,其中的化学成分主要为黄酮类^[9-10]、苯丙素类^[11]、三萜类^[12]和甾体类^[13]。目前,已有文献对筒鞘蛇菰乙酸乙酯部位化学成分进行了报道,但相对集中在极性偏小部分,报道的化合物类型也主要为三萜类和甾体类^[1,9,11-12]。本课题组在前期试验中发现,筒鞘蛇菰乙酸乙酯萃取部位具有较好的抗炎活性,为进一步探究其抗炎活性的物质基础,本研究对筒鞘蛇菰乙酸乙酯萃取部位极性偏大的化学成分进行了系统地分离鉴定,以期明确筒鞘蛇菰抗炎活性成分及探索抗炎药物的先导化合物提供理论依据。

1 材料

1.1 仪器

AAPI 3200 质谱(MS)仪(美国 Sciex 公司); Bruker 601 核磁共振(NMR)仪(瑞士 Bruker 公司); JASCO V-650 紫外-可见分光光度仪(日本 Jasco 公司); UltiMate 3000 分析型高效液相色谱(HPLC)仪(美国 Thermo 公司); Waters 2545 全自动制备型 HPLC 仪(美国 Waters 公司)。

1.2 药品与试剂

筒鞘蛇菰药材于2015年7月采摘于湖北神农架林区,经江西中医药大学刘勇教授鉴定为蛇菰科筒鞘蛇菰(*B. involucrate* Hook.f.)的全株;甲醇和乙腈为色谱纯(美国 Sigma-Aldrich 公司);其余试剂均为分析纯(天津科密欧化学试剂有限公司);水(杭州娃哈哈集团有限

公司)。

1.3 其他

硅胶 GF254 薄层预制板(烟台化学工业研究所); 色谱硅胶(200~300 目,青岛海洋化工厂); YMC-Pack ODS-A 制备型 C₁₈ 色谱柱和 ODS 填料(日本 YMC 公司); Waters RP C₁₈ 色谱柱(美国 Waters 公司)。

2 方法与结果

2.1 化合物的提取分离

取干燥筒鞘蛇菰全株 2.5 kg, 粉碎, 用 75% 乙醇加热回流提取 3 次、每次 2 h, 提取液经石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯萃取后, 取乙酸乙酯部位(316 g)经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇(50:1, 30:1, 20:1, 15:1, 10:1, 6:1, 3:1, 1:1, *V/V*) 梯度洗脱, 按柱体积收集洗脱液, 每个比例分别收集 3、3、5、5、5、5、5 个柱体积, 得到 36 个组分, 分别记为(Fr.a1~Fr.a36), 经薄层色谱鉴别后, 将 Fr.a1 和 Fr.a2 合并, Fr.a3~Fr.a5 合并, Fr.a7 和 Fr.a8 合并, 其他单独作为一个组分, 最终得到 32 个组分(Fr.1~Fr.32)。取 Fr.28(482 mg) 过制备型 HPLC 仪[甲醇-水(0.03% 三氟乙酸), 10%~50%, 60 min; 流速 10.0 mL/min] 进行纯化, 得到化合物 1(5.1 mg, 保留时间(t_R)=22.6 min)。取 Fr.3(5.23 g) 过 ODS 中压色谱[甲醇-水(0.03% 三氟乙酸), 30%~70%, 300 min; 流速 10.0 mL/min], 得到 29 个组分(P.1~P.29)。取 P.4 过制备型 HPLC 仪[甲醇-水(0.03% 三氟乙酸), 5%; 流速 8.0 mL/min], 得到化合物 11(11.3 mg, t_R =8.2 min)、化合物 12(7.6 mg, t_R =11.7 min)。取 P.8 过制备型 HPLC 仪[甲醇-水(0.03% 三氟乙酸), 12%; 流速 8.0 mL/min], 得到化合物 9(3.5 mg, t_R =12.2 min)、化合物 10(5.6 mg, t_R =18.6 min)。取 P.12 过制备型 HPLC 仪[甲醇-水(0.03% 三氟乙酸), 35%; 流速 8.0 mL/min], 得到化合物 13(27.4 mg, t_R =22.4 min)。取 P.16 通过制备型 HPLC 仪[甲醇-水(0.03% 三氟乙酸), 45%; 流速 8.0 mL/min], 得到化合

物2(4.3 mg, $t_R=48.6$ min)。取P.18通过制备型HPLC仪[甲醇-水(0.03%三氟乙酸A), 50%; 流速8.0 mL/min], 得到化合物3(7.2 mg, $t_R=30.5$ min)、化合物4(10.6 mg, $t_R=33.9$ min)、化合物5(18.3 mg, $t_R=40.6$ min)。取P.23过制备型HPLC仪[甲醇-水(0.03%三氟乙酸), 60%; 流速8.0 mL/min], 得到化合物6(3.7 mg, $t_R=30.26$ min)。取Fr.4(8.12 g)过ODS中压色谱[甲醇-水(0.03%三氟乙酸), 30%~60%, 300 min; 流速15.0 mL/min], 得到18个组分(Q.1~Q.18)。取Q.10通过制备型HPLC仪[甲醇-水(0.03%三氟乙酸), 30%; 流速8.0 mL/min], 得到化合物7(2.4 mg, $t_R=28.22$ min)。

2.2 化合物的结构鉴定

本研究根据化合物的理化性质和波谱数据[紫外光谱、MS、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、核磁共振碳谱($^{13}\text{C-NMR}$)]对分离得到的13个化合物进行结构鉴定。

化合物1: 黄色无定型粉末; 盐酸-镁粉反应阳性; 紫外-可见光谱最大吸收波长($\text{UV}_{\lambda_{\max}}$): 278.9 nm; 电子电离源(ESI)-MS: 质荷比(m/z) 485.3[$\text{M}+\text{Cl}$] $^-$; 分子式: $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, 分子量: 450。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ_{H} : 12.14(1H, s, 5-OH), 9.11(1H, s, 4'-OH), 9.05(1H, s, 3'-OH), 6.87(1H, brs, H-2'), 6.74(1H, brs, H-5', H-6'), 5.88(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 5.86(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 5.37(1H, dd, $J=12.0, 2.4$ Hz, H-2), 4.86(1H, brs, H-1''), 3.65(1H, brd, $J=11.4$ Hz, H-6'' b), 3.42(1H, brd, $J=10.8$ Hz, H-6'' a), 3.20(1H, dd, $J=17.4, 12.0$ Hz, H-3a), 3.02-3.18(4H, m, H-2''-5''), 2.66(1H, dd, $J=17.4, 2.4$ Hz, H-3b); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ_{C} : 196.4(C-4), 166.7(C-7), 163.5(C-5), 162.9(C-8a), 145.7(C-3'), 145.2(C-5'), 129.5(C-1'), 118.0(C-4'), 115.4(C-2'), 114.4(C-6'), 101.8(C-5), 97.0(C-1''), 95.8(C-6), 95.0(C-8), 78.5(C-2), 76.8(C-5''), 74.9(C-3''), 73.1(C-2''), 70.3(C-4''), 61.2(C-6''), 42.1(C-3)。以上波谱数据与文献报道^[14]数据基本一致, 故鉴定化合物1为pyracanthoside。

化合物2: 淡黄色无定型粉末; 盐酸-镁粉反应阳性; $\text{UV}_{\lambda_{\max}}$: 278.9 nm; ESI-MS m/z 311.2[$\text{M}+\text{Na}$] $^+$; 分子式: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$, 分子量: 288。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ_{H} : 6.87(1H, s, H-4'), 6.74(2H, s, H-2', 6'), 5.88(2H, s, H-6, 8), 5.38(1H, dd, $J=12.6, 3.0$ Hz, H-2), 3.19(1H, dd, $J=17.4, 12.6$ Hz, H-3b), 2.67(1H, dd, $J=17.4, 3.0$ Hz, H-3a); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ_{C} : 196.4(C-4), 166.7(C-7), 163.5(C-9), 162.9(C-5), 145.7(C-5'), 145.2(C-3'), 129.4(C-1'), 118.0(C-4'), 115.3(C-6'), 114.4(C-2'), 101.8(C-10), 95.8(C-6), 95.0(C-8), 78.5(C-2), 42.1(C-3)。以上波谱数据与文献报道^[15]数据基本一致, 故鉴定化合物2为5, 7, 3', 5'-四羟

基二氢黄酮。

化合物3: 淡黄色无定型粉末; 盐酸-镁粉反应阳性; $\text{UV}_{\lambda_{\max}}$: 212.3, 222.3, 290.6 nm; ESI-MS m/z 295.2[$\text{M}+\text{Na}$] $^+$; 分子式: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$, 分子量: 273。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ_{H} : 12.15(1H, brs, 5-OH), 10.79(1H, brs, 7-OH), 9.60(1H, brs, 4'-OH), 7.31(2H, dd, $J=8.4, 3.0$ Hz, H-2', H-6'), 6.79(2H, dd, $J=8.0, 3.0$ Hz, H-3', H-5'), 5.94(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 5.93(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 5.43(1H, dd, $J=13.2, 3.0$ Hz, H-2a), 3.27(1H, dd, $J=17.4, 13.2$ Hz, H-3a), 2.67(1H, dd, $J=17.4, 3.0$ Hz, H-3e); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ_{C} : 196.4(C-4), 166.7(C-7), 163.6(C-5), 163.0(C-9), 157.8(C-4'), 128.9(C-1'), 128.4(C-2', 6'), 115.2(C-3', 5'), 101.8(C-10), 95.8(C-6), 95.0(C-8), 78.4(C-2), 42.0(C-3)。以上数据与文献报道^[16]数据基本一致, 故鉴定化合物3为柚皮素。

化合物4: 淡黄色无定型粉末; 盐酸-镁粉反应阳性; ESI-MS m/z 325.3[$\text{M}+\text{Na}$] $^+$; 分子式: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$, 分子量: 302。 $\text{UV}(\text{MeOH})_{\lambda_{\max}}$: 288.3 nm; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ_{H} : 12.16(1H, brs, 5-OH), 10.79(1H, brs, 7-OH), 9.15(1H, s, 4'-OH), 7.09(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.90(1H, dd, $J=8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 6.79(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 5.89(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 5.88(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 5.42(1H, dd, $J=13.2, 2.4$ Hz, H-2), 3.88(3H, s, 3'-OCH₃), 3.32(1H, dd, $J=17.4, 13.2$ Hz, H-3a), 2.71(1H, dd, $J=17.4, 2.4$ Hz, H-3b); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ_{C} : 196.4(C-4), 166.7(C-7), 163.5(C-5), 162.9(C-9), 147.6(C-3'), 147.0(C-4'), 129.4(C-1'), 119.7(C-6'), 115.2(C-5'), 111.2(C-2'), 101.7(C-10), 95.8(C-6), 95.0(C-8), 78.7(C-2), 42.1(C-3), 55.7(3'-OCH₃)。以上数据与文献报道^[17]数据基本一致, 故鉴定化合物4为高圣草酚。

化合物5: 淡黄色针状结晶; 盐酸-镁粉反应阳性; $\text{UV}_{\lambda_{\max}}$: 212.3, 222.3, 290.6 nm; ESI-MS m/z 295.2[$\text{M}+\text{Na}$] $^+$; 分子式: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$, 分子量: 302。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ_{H} : 12.13(1H, s, 5-OH), 10.85(1H, brs, 7-OH), 9.12(1H, s, 3'-OH), 6.93(2H, m, H-2', H-6'), 6.87(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5'), 5.89(2H, m, H-6, H-8), 5.43(1H, dd, $J=12.0, 2.4$ Hz, H-2), 3.19(1H, dd, $J=16.8, 12.0$ Hz, H-3a), 2.71(1H, dd, $J=17.0, 2.4$ Hz, H-3b), 3.77(3H, s, 4'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ_{C} : 196.3(C-4), 166.7(C-7), 163.5(C-5), 162.8(C-9), 147.9(C-4'), 146.5(C-3'), 131.2(C-1'), 117.7(C-6'), 114.1(C-2'), 112.0(C-5'), 101.8(C-10), 95.8(C-6), 95.0(C-8), 78.3(C-2), 42.1(C-3), 55.7(7-OCH₃)。以上数据与文献报道^[18]数据基本一致, 故鉴

定化合物5为橙皮素。

化合物6:淡黄色色无定型粉末;盐酸-镁粉反应阳性;UV_{λmax}:215.1,289.9 nm;ESI-MS *m/z* 287.1[M+H]⁺;分子式:C₁₆H₁₄O₆,分子量:286。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,600 MHz)δ_H:12.12(1H,s,5-OH),9.60(1H,s,4'-OH),7.33(2H,dd,*J*=8.4,2.0 Hz,H-2',H-6'),6.79(2H,dd,*J*=8.4,2.0 Hz,H-3',H-5'),6.10(1H,s,H-8),6.08(1H,s,H-6),5.49(1H,dd,*J*=13.2,3.0 Hz,H-2),3.33(1H,dd,*J*=17.4,13.2 Hz,H-3),3.17(1H,dd,*J*=17.4,3.0 Hz,H-3),3.78(3H,s,-OCH₃);¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,150 MHz)δ_C:197.0(C-4),167.4(C-7),162.9(C-5),163.2(C-9),157.8(C-4'),128.7(C-1'),128.4(C-2',6'),115.2(C-3',5'),104.0(C-10),94.6(C-6),93.8(C-8),78.6(C-2),42.0(C-3),55.9(-OCH₃)。以上数据与文献报道^[19]数据基本一致,故鉴定化合物6为樱花亭。

化合物7:黄色无定型粉末;盐酸-镁粉反应阳性;UV_{λmax}:220.1,301.4 nm;ESI-MS *m/z* 311.2[M+Na]⁺;分子式:C₁₆H₁₄O₆,分子量:288。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,600 MHz)δ_H:6.82(1H,brs,H-2'),6.70(2H,s,H-5',H-6'),5.79(1H,d,*J*=2.0 Hz,H-6),5.77(1H,d,*J*=2.1 Hz,H-8),5.18(1H,dd,*J*=12.8,3.0 Hz,H-2),2.97(1H,dd,*J*=17.1,13.0 Hz,H-3a),2.61(1H,dd,*J*=3.1 Hz,17.1 Hz,H-3e);¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,150 MHz)δ_C:196.8(C-4),166.7(C-7),163.5(C-5),162.9(C-9),145.7(C-4'),145.2(C-3'),129.5(C-1'),118.0(C-6'),115.3(C-5'),114.4(C-2'),101.8(C-10),95.0(C-6),95.8(C-8),78.5(C-2),42.1(C-3)。以上数据与文献报道^[20]数据基本一致,故鉴定化合物7为圣草酚。

化合物8:橙黄色粉末;盐酸-镁粉反应阳性;UV_{λmax}:253.8,269.7,338.2 nm;ESI-MS *m/z* 451.2[M+H]⁺;分子式:C₂₁H₂₂O₁₁,分子量:450。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,600 MHz)δ_H:7.41(1H,d,*J*=1.8 Hz,H-2'),7.18(1H,dd,*J*=8.4,1.8 Hz,H-6'),6.82(1H,d,*J*=7.8 Hz,H-5'),6.50(1H,s,H-10),6.37(1H,brs,H-5),6.31(1H,brs,H-7),5.10(1H,d,*J*=7.2 Hz),根据H-2'的化学位移可知此化合物双键为*Z*构型(*E*构型的H-2'为δ_H 8.48)^[21]。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,150 MHz)δ_C:178.4(C-3),167.3(C-4),167.3(C-6),156.8(C-8),147.6(C-4'),145.5(C-3'),145.4(C-2),124.1(C-6'),117.5(C-2'),115.8(C-5'),110.3(C-10),103.5(C-9),99.5(C-1'),97.4(C-7),92.1(C-5),77.1(C-5''),76.6(C-3''),72.9(C-2''),69.2(C-4''),60.3(C-6''),23.3(C-1')。以上数据与文献报道^[22]数据基本一致,故鉴定化合物8为金鱼草素6-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物9:无色针状结晶;UV_{λmax}:227.8 nm;ESI-MS *m/z* 193.1[M+Na]⁺;分子式:C₈H₁₀O₄,分子量:170。

¹H-NMR(MeOD-*d*₄,600 MHz)δ_H:5.38(1H,s,H-6),5.26(1H,s,H-6),5.12(1H,s,H-2),3.91(3H,s,-OCH₃),1.73(3H,s,H-7);¹³C-NMR(MeOD-*d*₄,150 MHz)δ_C:181.7(C-3),173.3(C-1),140.3(C-5),116.1(C-6),104.7(C-4),89.9(C-2),60.5(C-8),17.6(C-7)。以上数据与文献报道^[23]数据基本一致,故鉴定化合物9为penicillic acid。

化合物10:无色针状结晶;UV_{λmax}:227.8 nm;ESI-MS *m/z* 173.1[M+H]⁺;分子式:C₈H₁₂O₄,分子量:172。¹H-NMR(MeOD-*d*₄,600 MHz)δ_H:5.21(1H,s,H-2),3.93(3H,s,-OCH₃),2.12(1H,m,H-4),1.04(3H,d,*J*=7.2 Hz,H-7),0.88(3H,d,*J*=7.2 Hz,H-6);¹³C-NMR(MeOD-*d*₄,150 MHz)δ_C:182.2(C-3),173.5(C-1),107.2(C-4),90.1(C-2),60.3(C-8),34.7(C-5),16.8(C-7),16.0(C-6)。以上数据与文献报道^[23]数据基本一致,故鉴定化合物10为二氢青霉酸。

化合物11:无色片状结晶;UV_{λmax}:212.6,274.8 nm;ESI-MS *m/z* 127.0[M+H]⁺;分子式:C₆H₆O₃,分子量:126。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,600 MHz)δ_H:8.02(1H,d,*J*=5.4 Hz,H-4),6.33(1H,d,*J*=5.4 Hz,H-3),2.34(3H,s,-CH₃);¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,150 MHz)δ_C:172.6(C-5),154.7(C-4),149.2(C-1),143.0(C-2),113.6(C-3),14.0(-CH₃)。以上数据与文献报道^[24]数据基本一致,故鉴定化合物11为2-甲基-3-咪唑甲酸。

化合物12:无色结晶;UV_{λmax}:212.6,274.8 nm;ESI-MS *m/z* 165.1[M+Na]⁺;分子式:C₆H₆O₄,分子量:142。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,600 MHz)δ_H:8.95(1H,s,5-OH),8.78(1H,s,3-OH),7.95(1H,s,H-2),2.22(3H,s,-CH₃);¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,150 MHz)δ_C:168.5(C-4),149.2(C-3),144.3(C-6),141.4(C-5),139.0(C-2),14.4(-CH₃)。以上数据与文献报道^[25]数据基本一致,故鉴定化合物12为5-hydroxymaltol。

化合物13:白色无定型粉末;UV_{λmax}:204.5,256.1,295.6 nm;ESI-MS *m/z* 179.1[M+H]⁺;分子式:C₉H₆O₄,分子量:178。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,600 MHz)δ_H:12.70(1H,s,5-OH),10.89(1H,brs,7-OH),8.19(1H,d,*J*=6.0 Hz,H-2),6.36(1H,d,*J*=2.4 Hz,H-8),6.28(1H,d,*J*=6.0 Hz,H-3),6.20(1H,d,*J*=2.4 Hz,H-6);¹³C-NMR(DMSO-*d*₆,150 MHz)δ_C:181.8(C-4),164.9(C-7),162.2(C-5),158.4(C-9),157.8(C-2),110.8(C-3),105.5(C-10),99.5(C-6),94.6(C-8)。以上数据与文献报道^[26]的5,7-二羟基色原酮数据基本一致,故鉴定化合物13为5,7-二羟基色原酮。

3 讨论

本研究对筒鞘蛇菰乙酸乙酯部位的化学成分进行

分离,共鉴定出13个化合物,分别为pyracanthoside、5,7,3',5'-四羟基二氢黄酮、柚皮素、高圣草酚、橙皮素、樱花亭、圣草酚、金鱼草素6-O-β-D-吡喃葡萄糖苷、penicillic acid、二氢青霉酸、2-甲基-3-咪喃甲酸、5-hydroxymaltol和5,7-二羟基色原酮。其中化合物1~7为二氢黄酮类化合物,化合物8为橙酮类化合物,化合物2~13首次从蛇菰属植物中分离得到。并且,化合物1~8已由本课题组研究证实具有较强的抗炎活性(另文待发),且计划对其进一步进行生物转化和结构修饰。蛇菰属中有关二氢黄酮类成分的报道较少,本课题组首次大量地报道了蛇菰属中的二氢黄酮类成分,在很大程度上丰富了蛇菰属植物的化学成分。然而,虽然分离得到的化合物大多都具有较强的抗炎活性,但还不足以解释筒鞘蛇菰较好的抗炎止痛作用以及筒鞘蛇菰的抗炎机制,尚需进一步的研究。

参考文献

- [1] 徐海云,杨尚军,白少岩,等.筒鞘蛇菰化学成分研究[J].食品与药品,2015,17(1):14-16.
- [2] 阮汉利,张勇慧,皮慧芳,等.蛇菰的化学成分研究[J].天然产物研究与开发,2006,18(1):74-75.
- [3] 陈吉炎,李聪,王雪琴,等.蛇菰属药用植物的种类与研究进展[J].时珍国医国药,2010,21(8):2032-2034.
- [4] 阮汉利,张娟,赵晓亚,等.筒鞘蛇菰镇痛抗炎作用的研究[J].中医药理学,2003,21(6):910-911.
- [5] 周卫华,石慧娟,杨梅松竹,等.蛇菰水提物对大鼠酒精性肝损伤的保护作用[J].中国老年学杂志,2012,32(20):4438-4440.
- [6] 张亚雄,涂璇,胡滨,等.蛇菰内生菌的抑菌作用及活性有效成分分析[J].时珍国医国药,2010,21(10):2509-2510.
- [7] 何玲,高辉,李春艳.筒鞘蛇菰多糖抗疲劳作用研究[J].怀化学院学报,2011,30(11):43-45.
- [8] 王慧,张红岐,郭昊洋,等.筒鞘蛇菰提取物及松柏苷的抗氧化作用研究[J].三峡大学学报,2009,31(3):99-101.
- [9] PAN J, ZHANG S, YAN L, et al. Separation of flavanone enantiomers and flavanone glucoside diastereomers from *Balanophora involucreta* Hook. f. by capillary electrophoresis and reversed-phase high-performance liquid chromatography on a C₁₈ column[J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1185(1):117-129.
- [10] TAO J, ZHAO J, ZHAO Y, et al. BACE inhibitory flavanones from *Balanophora involucreta* Hook. f.[J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(8):1386-1390.
- [11] 潘建宇,周媛,邹坤,等.筒鞘蛇菰的化学成分研究[J].中草药,2008,39(3):327-331.
- [12] 罗兵,邹坤,王慧,等.筒鞘蛇菰化学成分研究[J].时珍国医国药,2007,18(8):1929-1930.
- [13] LUO B, ZOU K, GUO Z. Balanoinvolin, a new steroid derivative from *Balanophora involucreta*[J]. *Chem Nat Comp*, 2009, 45(3):371-373.
- [14] OLENNIKOV DN, TANKHAEVA LM, PARTILKHAEV VV, et al. Chemical study of *caragana spinosa* seeds[J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2012, 48(1):114-117.
- [15] 周学明,刘洪新,陈寿,等.桃金娘叶的化学成分研究[J].中草药,2016,47(15):2614-2620.
- [16] 李瑞玲,孙俊馥,杨森,等.白英正丁醇萃取部位的化学成分研究[J].中国药房,2016,27(30):4252-4254.
- [17] LIU L, HO DK, CASSADY JM, et al. Isolation of potential cancer chemopreventive agents from *Eriodictyon californicum*[J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(3):357-363.
- [18] 樊晓娜,林生,朱承根,等.小花异裂菊中的芳香化学成分及其活性[J].中国中药杂志,2011,36(1):48-56.
- [19] VASCONCELOS JMJ, SILVA AMS, CAVALEIRO JAS. Chromones and flavanones from *artemisia campestris* subsp. *maritime*[J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5):1421-1424.
- [20] MORETTI C, SAUVAIN M, LAVAUD C. A novel antiprotozoal aminosteroid from *Saracha punctuata*[J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(11):1390-1393.
- [21] SEABRA RM, ANDRADE PB, FERRERES F, et al. Methoxylated aurones from *Cyperus capitatus*[J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(4):839-840.
- [22] 王立波,王健伟,甘春丽,等.沙生蜡菊花降脂活性部位的化学成分[J].沈阳药科大学学报,2011,28(11):868-870.
- [23] SETO H, CARY LW, TANABE M. Letter: utilization of ¹³C-¹³C coupling in structural and biosynthetic studies. IV. penicillic acid[J]. *J Antibiot (Tokyo)*, 1974, 27(7):558-567.
- [24] 陈光英,朱峰,林永成.海洋放线菌 *Streptomyces* sp.V5 产生的一个新的八元环内酯[J].有机化学,2007,27(9):1159-1161.
- [25] 蒲首丞,郭远强,高文远.天胡荽化学成分的研究[J].中草药,2010,41(9):1440-1442.
- [26] 李占林,李丹毅,李铄,等.文冠果果壳中一个新生物碱[J].药学学报,2006,41(12):1197-1200.

(收稿日期:2018-12-10 修回日期:2019-01-09)

(编辑:林 静)