

多枝雾水葛化学成分研究

莫楚铭, 陈先枚, 郭丽冰*, 陶曙红, 陈艳芬

广东药科大学中药学院, 广东 广州 510006

摘要: 目的 研究多枝雾水葛 *Pouzolzia zeylanica* var. *microphylla* 醋酸乙酯部位的化学成分。方法 采用 95%乙醇回流提取, 系统溶剂法对醇提物进行萃取, 醋酸乙酯萃取部位通过正相、反相色谱, 半制备高效液相色谱等方法进行分离, 化合物通过波谱解析法确定结构。结果 从多枝雾水葛醋酸乙酯部位分离鉴定了 10 个化合物, 分别为 (2*R*,3*S*,4*R*,5*S*)-2,5-二-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-3,4-二-(3,5-二羟基苯基) 四氢呋喃 (1)、pouzolignan K (2)、saropeptide (3)、去氢吐叶醇 (4)、对羟基苯甲酸 (5)、异香兰酸 (6)、原儿茶酸 (7)、丁香酸 (8)、原儿茶醛 (9)、原儿茶酸乙酯 (10)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为异雾水葛木脂素 K, 化合物 3~10 均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 多枝雾水葛; 降碳木脂素; 单环芳烃衍生物; 异雾水葛木脂素 K; 原儿茶酸乙酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)06-1294-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.06.004

Study on chemical constituents from *Pouzolzia zeylanica* var. *microphylla*

MO Chu-ming, CHEN Xian-mei, GUO Li-bing, TAO Shu-hong, CHEN Yan-fen

School of Traditional Chinese Medicine, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Pouzolzia zeylanica* var. *microphylla*. **Methods** 95% ethanol was used for reflux extraction. The solvent extraction method was used to extract the alcohol extracts. The ethyl acetate extracts were separated by normal phase and reversed phase column chromatography and semi-preparative high performance liquid chromatography. The compounds were determined by spectral analysis. **Results** Ten compounds were isolated and identified from the ethyl acetate part of *P. zeylanica*as, which were (2*R*,3*S*,4*R*,5*S*)-2,5-bis (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3,4-bis (3,5-dihydroxybenzene) tetrahydrofuran (1), pouzolignan K (2), saropeptide (3), dehydrocuciferol (4), *p*-hydroxybenzoic acid (5), isovanetic acid (6), protocatechuic acid (7), syringic acid (8), protocatechuic aldehyde (9), and ethyl protocatechuate (10), respectively. **Conclusion** Compound 1 is a new compound named isopouzolignan K, and compounds 3—10 are isolated from this genus for the first time.

Key words: *Pouzolzia zeylanica* (L.) Benn. var. *microphylla* (Wedd.) W. T. Wang; decarbonitin; monocyclic aromatic hydrocarbon derivative; isopouzolignan K; ethyl protocatechuate

多枝雾水葛 *Pouzolzia zeylanica* (L.) Benn. var. *microphylla* (Wedd.) W. T. Wang 为荨麻科 (Urticaceae) 雾水葛属 *Pouzolzia* Gaudich. 的一个变种, 多年生草本植物, 分布于广东、广西、江西、福建等地, 又名石珠、石珠子, 民间俗称脓见消、拔脓草, 广泛应用于脓肿、炎症、接骨、疮痍等疾病^[1-2]。现代药理研究表明, 其具有消炎镇痛、拔脓消肿等活性^[3-4]。化学成分研究证明其含有木脂素类、黄酮类、香豆素类、甾醇类、五环三萜类、生物碱类等结构类型化学成分, 其中的降碳木脂素类及

黄酮苷类化合物含量较大, 并有一定活性^[5-9]。本实验在前期药理实验和化学成分研究基础上, 继续开展多枝雾水葛醋酸乙酯部位的化学成分研究, 分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 (2*R*,3*S*,4*R*,5*S*)-2,5-二-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-3,4-二-(3,5-二羟基苯基) 四氢呋喃 [(2*R*,3*S*,4*R*,5*S*)-2,5-bis (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3,4-bis (3,5-dihydroxybenzene) tetrahydrofuran, 1]、pouzolignan K (2)、saropeptide (3)、去氢吐叶醇 (dehydrocuciferol, 4)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, 5)、异香兰酸 (isovanetic acid,

收稿日期: 2018-11-07

基金项目: 广东省科学技术厅项目 (2016A020215158); 广东省科学技术厅项目 (2014A020221095); 广东省科学技术厅项目 (2015A030302088)

作者简介: 莫楚铭 (1994—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药提取分离技术与应用。E-mail: 632082265@qq.com

*通信作者 郭丽冰, 教授, 硕士生导师, 研究方向为中药化学成分研究及开发。Tel: (020)393521779 E-mail: guolibing512@126.com

6)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, 7)、丁香酸 (syringic acid, 8)、原儿茶醛 (protocatechuic aldehyde, 9)、原儿茶酸乙酯 (ethyl protocatechuate, 10)。其中化合物 1、2 为同分异构体, 属于降碳木脂素类成分, 化合物 3 为二肽类成分, 5~10 为单环芳烃衍生物。化合物 1 为新化合物, 命名为异雾水葛木脂素 K, 化合物 3~10 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

ZF-20D 暗箱式紫外分析仪 (上海宝山顾村电光仪器厂); X-5 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); CHEETAHTM^{MP}200 快速纯化制备色谱仪 (天津 Agela Technologies 公司); LC-20AT 高效液相色谱仪, SPD-M20A PDA 检测器 (日本岛津企业管理有限公司); LC-6AD 高压半制备液相色谱仪, SPD-20A 检测器 (日本岛津企业管理有限公司); Waters AQUITYUPLC/Q-TOF micro 液-质联用质谱仪 (美国 Waters 公司); Sartorius BP211D 万分之一电子天平 (南京创睿仪器仪表有限公司); Bruker Avance III 500 型超导核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司)。

Flash Column 预制色谱柱 (天津 Agela Technologies 公司); Shim-pack GIS C₁₈ 半制备色谱柱 (250 mm×20 mm, 5 μm, 日本岛津企业管理有限公司); XBridgeTM Shield RP₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm, 美国 Waters 公司); GF₂₅₄ 制备薄层板 (山东烟台江友硅胶开发公司); 色谱甲醇 (广州飞恩新材料科技有限公司); 色谱甲酸 (广州飞恩新材料科技有限公司); 其他试剂均为分析纯。

多枝雾水葛药材于 2016 年 1 月购自广西省玉林市, 经广东药科大学中药标本馆刘基柱教授鉴定为荨麻科雾水葛属植物多枝雾水葛 *Pouzolizia zeylanica* (L.) Benn. var. *microphylla* (Wedd.) W. T. Wang 的带根全草。

2 提取与分离

多枝雾水葛药材粗粉 20 kg, 加入 95%乙醇 8 倍量回流提取 3 次, 每次 3 h, 滤过, 合并滤液, 减压回收溶剂, 得到多枝雾水葛总浸膏 1.5 kg, 总浸膏加入 2 倍量纯化水溶解为混悬溶液, 依次加入石油醚、醋酸乙酯、正丁醇等体积萃取至颜色变浅, 分别收集不同溶剂层和水层, 减压浓缩, 回收溶剂, 得到石油醚部位、醋酸乙酯部位、正丁醇部位和水部位, 分别称定质量, 备用。将醋酸乙酯部位浸膏 (193.1 g) 充分溶解于二氯甲烷-甲醇 (1:1) 中,

以 1:1.5 的比例硅胶拌样, 通过硅胶 (200~300 目, 14.5 cm×42 cm) 柱色谱分离, 依次用石油醚-醋酸乙酯 (5:1、2:1、1:1)、醋酸乙酯、二氯甲烷-甲醇 (20:1、10:1)、甲醇洗脱, TLC 检测各组分, 以碘和 10%硫酸乙醇为显色剂, 合并相同组分, 共得到 13 个流分 Fr. 1~13。Fr. 6 (3.2 g)、Fr. 7 (1.3 g) 和 Fr. 12 (26.7 g), 再反复经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、ODS 柱色谱和预制柱 Flash Column C₁₈ 分离纯化, 流分 Fr. 12 通过高压半制备液相色谱, 体积流量 8 mL/min, 检测波长为 280 nm, 流动相甲醇-水 (30:70), 得到化合物 1 (23.4 mg, $t_R = 116.8$ min)、2 (45.1 mg, $t_R = 132.5$ min); 流分 Fr. 6 通过高压半制备液相色谱, 体积流量 8 mL/min, 检测波长为 280 nm, 流动相甲醇-水 (20:80), 得到化合物 3 (1.5 mg, $t_R = 32.0$ min)、5 (10.9 mg, $t_R = 31.9$ min)、6 (10.1 mg, $t_R = 58.1$ min) 和 10 (9.4 mg, $t_R = 105.0$ min); 流分 Fr. 7 通过高压半制备液相色谱, 体积流量 8 mL/min, 检测波长为 280 nm, 流动相甲醇-水 (30:70), 得到化合物 4 (12.5 mg, $t_R = 129.0$ min)、7 (10.8 mg, $t_R = 35.3$ min)、8 (11.2 mg, $t_R = 22.3$ min) 和化合物 9 (10.5 mg, $t_R = 34.9$ min)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色无定形结晶 (甲醇), mp 116~118 °C, $[\alpha]_D^{20} +0.86^\circ$ (c 0.36, MeOH); TLC 鉴定: 紫外灯下为紫色斑点, 10%硫酸乙醇溶液加热显色为灰色斑点, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$: 279 nm; IR 图谱显示含羟基 (3 351 cm^{-1}), 苯环 (1 605, 1 516 cm^{-1})。HR-ESI/TOF-MS 得出准分子离子峰 m/z 531.166 18 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 确定分子式为 C₃₀H₂₈O₉, 相对分子质量为 532, 不饱和度为 17。

¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) 中, 由 δ_H 6.98 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz) 和 6.89 (1H, d, $J = 8.0, 2.0$ Hz), 推断存在 1,3,4-三取代苯环 (ABX 系统), 由 δ_H 6.06 (2H, d, $J = 1.5$ Hz), 6.04 (1H, t, $J = 1.5$ Hz), 推断存在 1,3,5-三取代苯环 (AB₂ 系统)。 δ_H 3.75 (3H, s) 信号说明存在甲氧基。¹³C-NMR 和 DEPT 谱显示有 13 个碳信号, 5 个季碳, 1 个伯碳, 7 个叔碳。其中 δ_C 56.4 处于较低场, 为甲氧基的碳信号, δ_C 58.9 和 δ_C 86.1 为非苯环的叔碳信号, 推断可能为饱和环状结构上的叔碳原子, 且 δ_C 86.1 与吸电子基相连。芳香区 δ_C 101~159 有 10 个碳信号 δ_C 135.1 (C-1'), 111.5 (C-2'), 147.1 (C-3'), 149.0

(C-4'), 116.2 (C-5'), 120.1 (C-6'), 142.3 (C-1''), 102.0 (C-4''), 109.0 (C-2'', 6''), 159.1 (C-3'', 5''), 推测有 2 种苯环, 且部分碳原子化学环境相同。根据分子式 C₃₀H₂₈O₉ 和 17 个不饱和度, ¹H- 和 ¹³C-NMR(表 1) 只显示很少原子信号, 表明此化合物为对称结构, 碳、氢原子数目应为显示的 2 倍。4 个苯环的不饱和度为 16, 剩下 1 个不饱和度, 结合 5.43 (2H, dd, *J* = 4.5, 1.5 Hz) 为 H-2 (5) 质子信号, 3.58 (2H, dd, *J* = 4.5, 1.5 Hz) 为 H-3 (4) 质子信号, 推测存在四氢呋喃环。δ_C 58.9 和 δ_C 86.1 为四氢呋喃环上碳信号, 分别为 C-3 (4) 信号和 C-2 (5) 信号。HSQC 和 HMBC (图 1) 显示 H-2, 5 (δ_H 5.43) 和 C-2, 5 (δ_C 86.1)、C-2', 2''' (δ_C 111.5)、C-6', 6''' (δ_C 120.1) 相关, 可以推断 2 个 ABX 系统苯环分别连在 C-2、C-5 位。同理, H-3, 4 (δ_H 3.58) 和 C-3, 4 (δ_C 58.9)、C-1'', 1'''' (δ_C 142.3)、C-2'', 6'', 2''''', 6'''' (δ_C 109.0) 相关, 可以

推断 2 个 AB₂ 系统苯环分别连在 C-3、C-4 位。HMBC 表明甲氧基 (δ_H 3.75) 与 C-3' (δ_C 147.1)、C-2' (δ_C 111.5)、C-4' (δ_C 149.0) 相关, 可确定甲氧基连接在 C-3' 上。2D-NOESY 谱中, H-2 与 H-3 的相关信号极弱, 说明 H-2 与 H-3 不在同一个平面上, 为反式构象, 同理, H-4 与 H-5 也是反式。该化合物的基本骨架与文献报道^[10]的化合物 **1a** 和 **1b** 母核相似, 文献中的化合物 **1a**、**1b** 为合成物, 且二者为同分异构体, 经过数据比对, 发现化合物 **1** 的四氢呋喃环 H-2 (5) 和 H-3 (4) 质子信号化学位移及偶合常数, 与化合物 **1b** 相近, 说明该化合物构型与 **1b** 一致。综上解析, 化合物 **1** 结构确定为 (2*R*,3*S*,4*R*,5*S*)-2,5-二-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-3,4-二-(3,5-二羟基苯基) 四氢呋喃, 结合文献检索, 该化合物为未经报道的新化合物, 其平面构型与本实验室前期分离得到的化合物 pouzolignan K^[11]相同, 二者为同

表 1 化合物 1 的核磁数据 (500/125 MHz, CD₃OD)

Table 1 NMR data of compound 1 (500/125 MHz, CD₃OD)

| 碳位 | δ _C | δ _H | HMBC |
|--------------------------|----------------|---------------------------------------|--|
| 2 (5) | 86.1 | 5.43 (2H, dd, <i>J</i> = 4.5, 1.5 Hz) | C-3 (4), C-2' (2'''), C-6' (6'''), C-1'' (1''''), C-1' (1''') |
| 3 (4) | 58.9 | 3.58 (2H, dd, <i>J</i> = 4.5, 1.5 Hz) | C-2 (5), C-1'' (1''''), C-1' (1'''), C-2'' (6'', 2''''', 6''''') |
| 1', 1'''' | 135.1 | — | — |
| 2', 2''' | 111.5 | 6.98 (2H, d, <i>J</i> = 2.0 Hz) | C-2 (5), C-1' (1'''), C-3' (3'''), C-4' (4'''), C-6' (6''') |
| 3', 3''' | 147.1 | — | — |
| 4', 4''' | 149.0 | — | — |
| 5', 5''' | 116.2 | 6.77 (2H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz) | C-2 (5), C-2' (2'''), C-6' (6'''), C-1' (1'''), C-3' (3'''), C-4' (4''') |
| 6', 6''' | 120.1 | 6.89 (2H, dd, <i>J</i> = 8.0, 2.0 Hz) | C-2 (5), C-2' (2'''), C-3' (3'''), C-4' (4''') |
| 1'', 1'''' | 142.3 | — | — |
| 2'', 6'', 2''''', 6''''' | 109.0 | 6.06 (4H, d, <i>J</i> = 1.5 Hz) | C-3 (4), C-4'' (4'''''), C-1'' (1'''''), C-3'' (3'''''), C-5'' (5''''') |
| 3'', 5'', 3''''', 5''''' | 159.1 | — | — |
| 4'', 4'''' | 102.0 | 6.04 (2H, t, <i>J</i> = 1.5 Hz) | C-2'' (2'''''), C-6'' (6'''''), C-3'' (3'''''), C-5'' (5''''') |
| 3', 3'''-OMe | 56.4 | 3.75 (6H, s) | C-3' (3''') |

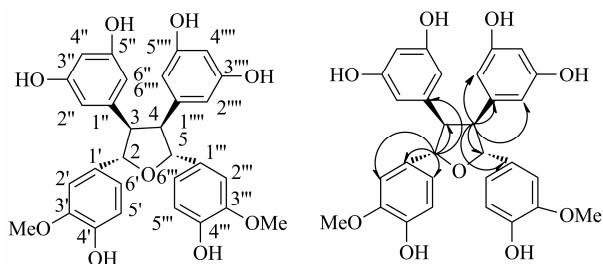


图 1 化合物 1 结构及 HMBC 关系

Fig. 1 Chemical structure and key HMBC correlation of compound 1

分异构体, 命名为异雾水葛木脂素 K。结构见图 1。

化合物 **2**: 棕色片状结晶 (甲醇), [α]_D²⁰ +71.4° (*c* 0.1, MeOH); UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 279, HR-ESI-TOF-MS *m/z*: 555.160 8 [M+Na]⁺, 531.174 0 [M-H]⁻; 确定其分子式为 C₃₀H₂₈O₉。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 3.44 (2H, dd, *J* = 6.5, 3.0 Hz, H-3, 4), 3.80 (6H, s, 3', 3'''-OMe), 5.21 (2H, dd, *J* = 6.5, 3.0 Hz, H-2, 5), 6.09 (2H, t, *J* = 2.0 Hz, H-4'', 4''''), 6.11 (4H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'', 6'', 2''''', 6'''''), 6.76 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5', 5'''), 6.80 (2H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6', 6'''),

6.85 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2', 2'''), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 89.2 (C-2, 5), 63.9 (C-3, 4), 134.5 (C-1', 1'''), 111.0 (C-2', 2'''), 147.2 (C-3', 3'''), 148.9 (C-4', 4'''), 116.2 (C-5', 5'''), 120.0 (C-6', 6'''), 141.8 (C-1'', 1'''), 107.9 (C-2'', 6'', 2''', 6'''), 159.6 (C-3'', 5'', 3''', 5'''), 102.4 (C-4'', 4'''), 56.5 (3', 3'''-OMe)。以上数据与文献报道对比^[11], 确定化合物 **2** 为雾水葛木脂素 K, 结构见图 2, 与化合物 **1** 为同分异构体。

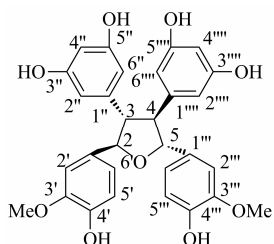


图 2 化合物 2 的结构

Fig. 2 Chemical structure of compound 2

化合物 **3**: 白色针晶 (甲醇), $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 230, EI-MS m/z : 444 $[\text{M}]^+$, 推测分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$, 不饱和度 15。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 2.01 (3H, s, H-2''), 2.83 (2H, dd, $J = 9.0, 6.5$ Hz, H-3'), 3.00 (1H, dd, $J = 14.0, 8.5$ Hz, H-3b), 3.14 (1H, dd, $J = 14.0, 6.5$ Hz, H-3a), 3.88 (1H, dd, $J = 11.5, 6.5$ Hz, H-1'b), 3.99 (1H, dd, $J = 11.5, 4.0$ Hz, H-1'a), 4.29 (1H, m, H-2'), 4.78 (1H, m, H-2), 7.16~7.22 (5H, m, H-5'~9'), 7.22~7.27 (5H, m, H-5~9), 7.42 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-13, 15), 7.53 (1H, t, $J = 7.0, 1.5$ Hz, H-14), 7.71 (2H, dd, $J = 7.0, 1.5$ Hz, H-12, 16); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 173.4 (C-1), 56.8 (C-2), 39.1 (C-3), 138.6 (C-4), 129.6 (C-5, 9), 130.4 (C-6, 8), 127.9 (C-7), 170.1 (C-10), 135.4 (C-11), 128.6 (C-12, 16), 129.6 (C-13, 15), 132.9 (C-14), 66.3 (C-1'), 51.3 (C-2'), 38.2 (C-3'), 139.1 (C-4'), 129.7 (C-5', 9'), 130.5 (C-6', 8'), 127.7 (C-7'), 172.7 (C-1''), 20.9 (C-2'')。以上数据与文献报道对比^[12], 鉴定化合物 **3** 为 saropeptide。

化合物 **4**: 黄色油状物, $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 241, EI-MS m/z : 222 $[\text{M}]^+$, 推测分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$, 不饱和度为 5。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 1.02 (3H, s, H-12), 1.06 (3H, s, H-11), 1.89 (3H, d, $J = 1.0$ Hz, H-13), 2.29 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2a), 2.61 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2b), 2.31 (3H, s, H-10), 5.93 (1H, s, H-4), 6.43 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 6.99 (1H, d, $J =$

16.0 Hz, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 42.8 (C-1), 50.7 (C-2), 200.8 (C-3), 128.1 (C-4), 161.2 (C-5), 80.1 (C-6), 148.5 (C-7), 131.8 (C-8), 200.5 (C-9), 27.8 (C-10), 24.9 (C-11), 23.7 (C-12), 19.3 (C-13)。NMR 数据与文献报道对比^[13], 确定化合物 **4** 为去氢吐叶醇。

化合物 **5**: 结晶状粉末 (甲醇), $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254, EI-MS m/z : 138 $[\text{M}]^+$, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.81 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2, 6), 7.88 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 123.2 (C-1), 133.1 (C-2, 6), 116.1 (C-3, 5), 163.3 (C-4), 170.7 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **5** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **6**: 白色针晶 (甲醇), $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 223, 280, 292, HR-ESI/TOF-MS m/z : 191.032 3 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.80 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 7.55 (1H, dd, $J = 9.0, 2.0$ Hz, H-6), 7.57 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 3.89 (3H, s, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 123.2 (C-1), 115.9 (C-2), 148.8 (C-3), 152.8 (C-4), 113.9 (C-5), 125.4 (C-6), 170.2 (C = O), 56.5 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **6** 为异香兰酸。

化合物 **7**: 灰白色粉末 (甲醇), $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 259, 294, EI-MS m/z : 154 $[\text{M}]^+$, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.81 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.44 (1H, d, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 123.3 (C-1), 115.9 (C-2), 146.1 (C-3), 151.6 (C-4), 177.8 (C-5), 124.0 (C-6), 170.5 (-COOH)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为原儿茶酸。

化合物 **8**: 白色针晶 (甲醇), $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 220, 274, HR-ESI/TOF-MS m/z : 221.081 4 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.88 (6H, s, 3, 5- OCH_3), 7.33 (2H, s, H-2, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 122.2 (C-1), 108.4 (C-2, 6), 148.9 (C-3, 5), 141.8 (C-4), 170.2 (-COOH), 56.9 (3, 5- OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为丁香酸。

化合物 **9**: 灰白色粉末 (甲醇), $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 231, 279, 310, HR-ESI/TOF-MS m/z : 161.022 5 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 139.040 4 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.28 (1H, d,

$J = 1.5$ Hz, H-2), 7.30 (1H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-6), 9.68 (1H, s, -CHO); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 130.9 (C-1), 115.4 (C-2), 147.4 (C-3), 154.0 (C-4), 116.4 (C-5), 126.6 (C-6), 193.2 (CHO)。经过与文献数据比对^[18], 故鉴定化合物 **9** 为原儿茶醛。

化合物 **10**: 类白色粉末 (甲醇), $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 223, 260, 294, HR-ESI/TOF-MS m/z : 205.075 6 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 1.35 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-9), 4.28 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, H-8), 6.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.42 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 123.0 (C-1), 115.9 (C-2), 146.3 (C-3), 151.8 (C-4), 117.5 (C-5), 123.7 (C-6), 168.5 (C-7), 61.8 (C-8), 14.8 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为原儿茶酸乙酯。

参考文献

- [1] 冯周莲, 高少茹, 陈婉敏, 等. 拔脓膏配合黄油纱治疗开放性骨折感染创面的效果观察 [J]. 护理学报, 2010, 17(7B): 52-54.
- [2] Li P, Huo L, Su W, *et al.* Free radical-scavenging capacity, antioxidant activity and phenolic content of *Pouzolzia zeylanica* [J]. *J Serb Chem Soc*, 2011, 76(5): 709-717.
- [3] 陈艳芬, 李开莹, 邓琪, 等. 多枝雾水葛对大鼠皮肤溃疡的作用及机制研究 [J]. 中药新药与临床药理, 2013, 24(3): 247-251.
- [4] 李开莹, 陆海玲, 陆幸妍, 等. 多枝雾水葛木脂素类化合物体外抗炎作用及其机制 [J]. 中国药理学与毒理学杂志, 2014, 28(5): 731-736.
- [5] 刘旭阳, 谢郁峰, 张慧, 等. 多枝雾水葛化学成分 (I) [J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(6): 43-47.
- [6] 罗钊, 钟楚倩, 刘旭阳, 等. 多枝雾水葛化学成分研究 (II) [J]. 广东药学院报, 2014, 12(4): 430-434.
- [7] 钟楚倩. 多枝雾水葛化学成分研究 [D]. 广州: 广东药科大学, 2016.
- [8] Chen Z H, Zhang H, Tao S H. Norlignans from *Pouzolzia zeylanica* var. *microphylla* and their nitric oxide inhibitory activity [J]. *J Asian Nat Prods Res*, 2015, 17(10): 959-966.
- [9] 李志慧, 陈先枚, 陶曙红, 等. 多枝雾水葛化学成分研究 (III) [J]. 广东药科大学学报, 2017, 33(2): 177-180.
- [10] Hong F J, Low Y Y, Chong K W, *et al.* Biomimetic oxidative dimerization of anodically generated stilbene radical cations: effect of aromatic substitution on product distribution and reaction pathways [J]. *J Org Chem*, 2014, 79(10): 4528-4543.
- [11] Zhong C Q, Tao S H, Yi Z B. Four new compounds from *Pouzolzia zeylanica* (L.) Benn. var. *microphylla* [J]. *Heterocycles*, 2015, 91(10): 1926-1936.
- [12] Nwodo N J, Okoye F B C, Lai D W, *et al.* Two trypanocidal dipeptides from the roots of *Zapoteca portoricensis* (Fabaceae) [J]. *Molecules*, 2014, 19: 5470-5477.
- [13] Kai H, Baba M, Okuyama T. Two new megastigmanes from the leaves of *Cucumis sativus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(1): 133-136.
- [14] 林建斌, 赵立春, 郭建忠, 等. 金荞麦地上部分化学成分的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(11): 1841-1844.
- [15] 岳苏, 马齿苋酚性成分的分离及马齿苋酰胺 E 的药代动力学研究 [D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [16] 王暉, 杨崇仁, 张颖君, 等. 草果果实中的酚类成分 [J]. 云南植物研究, 2009, 31(3): 284-288.
- [17] 左月明, 张忠立, 杨雅琴, 等. 梔子化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(2): 225-227.
- [18] 阎新佳, 项峥, 温静, 等. 中药连翘的酚酸类化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2017, 52(2): 105-108.
- [19] 张翠, 刘占云, 於洪建, 等. 黑豆种皮的酚酸类成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(24): 3440-3443.