

multiflora[J]. *Tetrahedron Lett*, 2008, 49(36): 5276-5278.

[6] Ting C W, Hwang T L, Chen I S, *et al.* Garcimultiflorone G, a novel benzoylphloroglucinol derivative from *Garcinia multiflora* with inhibitory activity on neutrophil pro-inflammatory responses [J]. *Chem Biodivers*, 2014, 11(5): 819-824.

[7] Jiang G Q, Du F G, Fang G Z. Two new proanthocyanidins from the leaves of *Garcinia multiflora*[J]. *Nat Prod Res*, 2014, 28(7): 449-453.

[8] Lin Y M, Anderson H, Flavin M T, *et al.* In vitro anti-HIV activity of biflavonoids isolated from *Rhus succedanea* and *Garcinia multiflora*[J]. *J Nat Prod*, 1997, 60(9): 884-888.

[9] Liu X, Yu T, Gao X M, *et al.* Apoptotic effects of polyprenylated benzoylphloroglucinol derivatives from the twigs of *Garcinia multiflora*[J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(8): 1355-1359.

[10] Ting C W, Hwang T L, Chen I S, *et al.* A new benzoylphloroglucinol derivative with an adamantyl skeleton and other constituents from *Garcinia multiflora*: effects on neutrophil pro-inflammatory responses[J]. *Chem Biodivers*, 2012, 9(1): 99-105.

[11] 周大颖, 杨小生, 杨波, 等. 黔产毛子草化学成分研究[J]. *天然产物研究与开发*, 2007, 19(5): 807-808.

[12] 马宁宁, 陈光英, 宋小平, 等. 匍匐滨藜的化学成分[J]. *中成药*, 2013, 35(5): 982-985.

[13] Luo J R, Jiang H E, Zhao Y X, *et al.* Components of the heartwood of *Populus euphratica* from an ancient tomb[J]. *Chem Nat Comp*, 2008, 44(1): 6-9.

[14] Jefferson A, Scheinmann F. Extractives from Guttiferae. Part 33. Synthesis of the ozonolysis product from dimethylmangostin, 1-hydroxy-3, 6, 7-trimethoxy-2, 8-bis- (2-oxoethyl) xanthone; Some ¹³C nuclear magnetic resonance spectra of xanthones[J]. *J Chem Soc*, 1977, 19: 2158-2162.

[15] Ikeya Y, Sugama K, Okada M, *et al.* Two xanthones from *Polygala tenuifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(6): 2061-2065.

[16] Compagnone R S, Suarez A C, Leita S G, *et al.* Flavonoids, benzophenones and a new euphane derivative from *Clusia columnaris* Engl[J]. *Rev Bras Farmacogn*, 2008, 18(1): 6-10.

[17] Masuda T, Yamashita D, Takeda Y, *et al.* Screening for tyrosinase inhibitors among extracts of seashore plants and identification of inhibitors from *Garcinia subelliptica*[J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2005, 69(1): 197-201.

[19] Otuki M F, Bernardi G A, Prudente A S, *et al.* *Garcinia gardneriana* (Planchon & Triana) Zappi. (*Clusiaceae*) as a topical anti-inflammatory alternative for cutaneous inflammation [J]. *Basic Clin Pharmacol*, 2011, 109(1): 56-62.

[20] Castardo J C, Prudente A S, Ferreira J, *et al.* Anti-inflammatory effects of hydroalcoholic extract and two biflavonoids from *Garcinia gardneriana* leaves in mouse paw oedema[J]. *J Ethnopharmacol*, 2008, 118(3): 405-411.

马齿苋中脂肪族化合物的研究

杨楸楠^{1,2}, 叶昊宇², 唐欢², 陈凯², 陈俐娟², 万丽^{1*}

(1. 成都中医药大学中药材标准化教育部重点实验室, 四川 成都 611137; 2. 四川大学生物治疗国家重点实验室, 四川 成都 610041)

摘要: **目的** 研究马齿苋 *Portulaca oleracea* L. 中的脂肪族化合物。**方法** 马齿苋石油醚提取物采用硅胶、半制备 HPLC 色谱柱等方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱技术对所得化合物的结构进行鉴定。**结果** 从中分离出 12 个化合物, 分别鉴定为亚麻酸乙酯 (1)、木栓酮 (2)、羽扇豆醇 (3)、硬脂酸 (4)、棕榈酸 (5)、油酸 (6)、亚油酸 (7)、亚麻酸 (8)、(9*Z*, 11*E*, 15*Z*) -13-羟基-9, 11, 15-十八碳三烯酸乙酯 (9)、(9*Z*, 11*E*) -13-羟基-9, 11-十八碳二烯酸乙酯 (10)、13 (*R*) -hydroxy-octadeca- (9*Z*, 11*E*, 15*Z*) -trienoic acid (11)、马桑酸 (12)。**结论** 化合物 1、9~12 为首次从马齿苋属植物中分离得到, 并且化合物 9 的波谱数据为首次报道。

关键词: 马齿苋; 脂肪族化合物; 分离鉴定

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2016)03-0583-05

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2016.03.022

收稿日期: 2015-09-14

基金项目: 国家自然科学基金 (81374017)

作者简介: 杨楸楠 (1989—), 女, 硕士生, 从事中药化学成分与质量标准化研究。Tel: (028) 61800231, E-mail: jolian0904@163.com

* **通信作者:** 万丽 (1965—), 女, 教授, 博士生导师, 从事药物分析、中药有效成分及质量标准化研究。Tel: (028) 61800231, E-mail: wanli8801@163.com

Aliphatic compounds from *Portulaca oleracea* L.

YANG Qiu-nan^{1,2}, YE Hao-yu², TANG Huan², CHEN Kai², CHEN Li-juan², WAN Li^{1*}

(1. Ministry of Education Key Laboratory of Standardization of Chinese Herbal Medicine, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China; 2. State Key Laboratory of Biotherapy, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the aliphatic compounds from *Portulaca oleracea* L. **METHODS** The petroleum ether extract of *Portulaca oleracea* L. was isolated and purified by silica and semi-preparative HPLC column. Then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectrum technologies. **RESULTS** Twelve compounds were isolated and identified as ethyl linolenate (**1**), friedelin (**2**), lupeol (**3**), stearic acid (**4**), palmitic acid (**5**), oleic acid (**6**), linoleic acid (**7**), linolenic acid (**8**), (9*Z*, 11*E*, 15*Z*)-13-hydroxy-9, 11, 15-octadecatrienoic acid ethyl ester (**9**), (9*Z*, 11*E*)-13-hydroxy-9, 11-octadecadienoic acid ethyl ester (**10**), 13 (*R*)-hydroxy-octadeca- (9*Z*, 11*E*, 15*Z*)-trienoic acid (**11**), coriolic acid (**12**). **CONCLUSION** Compounds **1**, **9-12** are isolated from genus *Portulaca* for the first time, and the spectral data of compound **9** are firstly reported.

KEY WORDS: *Portulaca oleracea* L.; aliphatic compounds; isolation and identification

马齿苋 *Portulaca oleracea* L. 系马齿苋科马齿苋属植物马齿苋的干燥地上部分^[1], 多生于田边路野等地, 适应干旱、盐碱、贫瘠等恶劣条件, 世界各地均有分布^[2]。它为药食两用植物, 具有清热解毒、凉血止血、止痢的功效, 用于热毒血痢、痈肿疔疮、湿疹、丹毒、蛇虫咬伤、便血、痔血、崩漏下血^[1]。马齿苋中主要含有机酸、黄酮、萜类、生物碱等化合物, 具有抗炎、抑菌、抗氧化、降血糖等药理作用。研究显示, 马齿苋中丰富的不饱和脂肪酸是人类生长发育的必需物质, 具有抑制心血管系统疾病、维持免疫系统稳定的生物活性^[3], 此外还具有协同抑菌作用^[4]。因此, 本实验对马齿苋的石油醚部位进行研究, 结果分离得到 12 个脂肪族化合物, 包括 8 个不饱和脂肪酸(酯)、2 个饱和脂肪酸、2 个其他脂肪族化合物。其中, 化合物 **1**、**9~12** 为首次从该属植物中分离得到, 并且首次报道了化合物 **9** 的波谱数据。

1 仪器与材料

C605 中压柱层析系统 (瑞士 Buchi 公司); Waters 液相色谱仪, 包括 Waters 2695 分离单元、Waters 2996 二极管阵列检测器、Empower 工作站和 Waters Sunfire C₁₈ 反相色谱柱 (150 mm × 4.6 mm, 5 μm) (美国 Waters 公司); 半制备型 HPLC 色谱柱, 包括 GL-3250 泵、C₁₈ 制备色谱柱 (25.4 mm × 450 mm, 9 μm) (成都格莱精密仪器有限公司); 2500UV 检测器 (德国 Knauer 公司); N-1100 旋转蒸发仪 (日本 Eyela 公司); Bruker AV 600 NMR 核磁共振仪 (德国布鲁克公司);

Waters Q-TOF 质谱仪 (美国 Waters 公司); Milli-Q 纯水系统 (美国密理博公司), MCO-18AIC 二氧化碳培养箱、MCV-711ATS 型超净工作台 (日本 Sanyo 公司); Legend Micro017 高速离心机 (美国 Thermo Scientific 公司); M5 酶标仪 (德国 Spectromax 公司)。GF254 薄层硅胶、200~300 目柱色谱硅胶 (青岛海洋化工有限公司)。甲醇为色谱纯 (天津市科密欧化学试剂有限公司); 氘代试剂 (英国 Cambridge Isotope Laboratories 公司); 其他试剂均为分析纯 (成都科龙化工厂)。

马齿苋购自四川成都荷花池中药材市场, 经成都中医药大学卢先明教授鉴定为马齿苋科马齿苋属植物马齿苋 *Portulaca oleracea* L. 的地上部分

2 提取与分离

取干燥的马齿苋药材 10 kg, 粉碎后用 60 L 95% 乙醇室温浸提 1 周, 重复两次, 合并提取液, 减压浓缩, 得到乙醇粗浸膏。将浸膏分散于温水中, 石油醚萃取, 萃取液减压浓缩, 得到石油醚层浸膏 198 g。

浸膏经硅胶柱色谱, 石油醚: 乙酸乙酯 (1:0 → 0:1) 梯度洗脱后甲醇洗脱, 得到 26 个流份 (Fr. 1 ~ Fr. 26)。其中, Fr. 2 (12.034 g) 经硅胶、半制备柱, 得到化合物 **1** (23 mg); Fr. 6 (2.082 g) 和 Fr. 8 (1.528 g) 经石油醚、甲醇反复重结晶, 得化合物 **2** (39 mg)、化合物 **3** (23 mg); Fr. 9 (5.328 g)、10 (11.478 g)、13 (7.293 g) 经硅胶、半制备柱, 得到化合物 **4** (37 mg)、**5** (28 mg)、**6** (34 mg)、**7** (24 mg)、**8** (68 mg);

Fr. 16 (4.918 g) 经甲醇萃取后, 可溶物经半制备柱, 得到化合物 **9** (12 mg)、**10** (103 mg); Fr. 22 (3.046 g) 经硅胶、半制备柱, 得到化合物 **11** (18 mg)、**12** (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状液体。ESI-MS m/z : 329.245 1 $[M + Na]^+$, 分子式 $C_{20}H_{34}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.98 (3H, t, $J=7.6$ Hz, H-20), 1.25 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-1), 1.28 (8H, m, H-6~9), 1.62 (2H, m, H-5), 2.08 (2H, m, H-10), 2.29 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-4), 2.81 (6H, m, H-13, 16, 19), 4.12 (2H, dd, $J=14.4, 7.2$ Hz, H-2), 5.34 (6H, m, H-11, 12, 14, 15, 17, 18)。 ^{13}C -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 14.2 (C-1, 20), 60.1 (C-2), 173.9 (C-3), 34.4 (C-4), 25.0 (C-5), 29.1 (C-6~7), 29.2 (C-8), 29.6 (C-9), 7.2 (C-10), 130.2 (C-11), 127.1 (C-12), 25.6 (C-13), 128.2 (C-14), 128.3 (C-15), 25.5 (C-16), 127.7 (C-17), 131.9 (C-18), 20.5 (C-19)。以上数据与文献 [5] 报道基本一致, 故鉴定为亚麻酸乙酯 (ethyl linolenate)。

化合物 **2**: 白色针晶。ESI-MS m/z : 449.376 6 $[M + Na]^+$, 分子式 $C_{30}H_{50}O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.73 (3H, s, H-29), 0.87 (3H, s, H-28), 0.95 (3H, s, H-16), 1.00 (3H, s, H-25), 1.01 (3H, s, H-12), 1.05 (3H, s, H-20), 1.18 (3H, s, H-19)。 ^{13}C -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 213.2 (C-1), 59.5 (C-2), 58.2 (C-3), 53.1 (C-4), 42.8 (C-5), 42.2 (C-6), 41.5 (C-7), 41.3 (C-8), 39.7 (C-9), 39.3 (C-10), 38.3 (C-11), 37.5 (C-12), 36.0 (C-13), 35.6 (C-14), 35.3 (C-15), 35.0 (C-16), 32.8 (C-17), 32.4 (C-18), 32.1 (C-19), 31.8 (C-20), 30.5 (C-21), 30.0 (C-22), 28.2 (C-23), 22.3 (C-24), 20.3 (C-25), 18.7 (C-26), 18.2 (C-27), 18.0 (C-28), 14.7 (C-29), 6.8 (C-30)。以上数据与文献 [6] 报道基本一致, 故鉴定为本栓酮 (friedelin)。

化合物 **3**: 白色针状结晶。ESI-MS m/z : 427.387 9 $[M + H]^+$, 分子式 $C_{30}H_{50}O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.68, 1.03, 0.97, 0.94, 0.83, 0.79, 0.76 (各 3H, s), 其中 1.68 处的宽单峰是羽扇豆烷型三萜的 30- CH_3 与双键相连的特征峰。 ^{13}C -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.7 (C-1), 27.5 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-

5), 18.3 (C-6), 34.3 (C-7), 40.8 (C-8), 50.4 (C-9), 37.2 (C-10), 20.9 (C-11), 25.1 (C-12), 38.1 (C-13), 42.8 (C-14), 27.4 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.3 (C-18), 48.0 (C-19), 151.0 (C-20), 29.9 (C-21), 40.0 (C-22), 28.0 (C-23), 15.4 (C-24), 16.1 (C-25), 16.0 (C-26), 14.6 (C-27), 18.0 (C-28), 109.3 (C-29), 19.3 (C-30)。以上数据与文献 [7] 报道基本一致, 故鉴定为羽扇豆醇 (lupeol)。

化合物 **4**: 白色蜡状物。ESI-MS m/z : 283.273 9 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{18}H_{36}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.88 (3H, t, $J=6.8$ Hz, H-18), 1.28 (28H, m, H-4~17), 1.63 (2H, m, H-3), 2.34 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-2)。 ^{13}C -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 178.9 (C-1), 34.9 (C-2), 31.9 (C-3), 29.0~30.0 (C-4~15), 24.7 (C-3), 22.8 (C-17), 14.2 (C-18)。以上数据与文献 [8] 报道基本一致, 故鉴定为硬脂酸 (stearic acid)。

化合物 **5**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 255.241 7 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{16}H_{32}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.87 (3H, t, $J=6.8$ Hz, H-16), 1.28 (24H, m, H-4~15), 1.62 (2H, m, H-3), 2.32 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-2)。 ^{13}C -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 180.2 (C-1), 34.1 (C-2), 31.9 (C-3, 14), 29.0~29.7 (C-4~13), 22.6 (C-15), 14.1 (C-16)。以上数据与文献 [9] 报道基本一致, 故鉴定为棕榈酸 (palmitic acid)。

化合物 **6**: 无色油状液体。ESI-MS m/z : 281.251 1 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{18}H_{34}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.88 (3H, t, $J=6.8$ Hz, H-18), 1.25~1.30 (20H, m, H-4~7, 12~17), 1.62 (2H, m, H-3), 2.03 (4H, m, H-8, 11), 2.35 (2H, t, $J=7.4$ Hz, H-2), 5.34 (2H, m, H-9, 10)。 ^{13}C -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.8 (C-1), 34.0 (C-2), 24.7 (C-3), 29.2~29.4 (C-4~7), 27.2 (C-8, 11), 129.7 (C-9), 130.0 (C-10), 29.5 (C-12), 29.7 (C-13), 29.6 (C-14, 15), 31.9 (C-16), 22.6 (C-17), 14.1 (C-18)。以上数据与文献 [10] 报道基本一致, 故鉴定为油酸 (oleic acid)。

化合物 **7**: 无色油状液体。ESI-MS m/z : 279.241 7 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{18}H_{32}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.89 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-18), 1.30~1.34 (14H, m, H-4~7, 15~17), 1.64 (2H,

m, H-3), 2.04 (2H, m, H-8), 2.05 (2H, m, H-14), 2.35 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 2.77 (2H, m, H-11), 5.36 (4H, m, H-9, 10, 12, 13)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 180.2 (C-1), 34.2 (C-2), 24.7 (C-3), 29.2 (C-4, 5), 29.6 (C-6), 29.3 (C-7), 27.1 (C-8), 30.1 (C-9), 28.0 (C-10), 25.6 (C-11), 127.9 (C-12), 130.3 (C-13), 27.2 (C-14), 29.8 (C-15), 31.9 (C-16), 22.5 (C-17), 14.0 (C-18)。以上数据与文献 [11] 报道基本一致, 故鉴定为亚油酸 (linoleic acid)。

化合物 **8**: 无色油状液体。ESI-MS m/z : 277.217 3 $[\text{M-H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-18), 1.33 (8H, m, H-4~7), 1.62 (2H, m, H-3), 2.07 (4H, m, H-8, 17), 2.34 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 2.81 (4H, m, H-11, 14), 5.36 (6H, m, H-9, 10, 12, 13, 15, 16)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 180.2 (C-1), 34.1 (C-2), 24.7 (C-3), 29.1 (C-4, 5), 29.2 (C-6), 29.6 (C-7), 27.2 (C-8), 130.3 (C-9), 127.1 (C-10), 25.6 (C-11), 128.3 (C-12), 128.4 (C-13), 25.5 (C-14), 127.8 (C-15), 132.0 (C-16), 20.6 (C-17), 14.3 (C-18)。以上数据与文献 [12] 报道基本一致, 故鉴定为亚麻酸 (linolenic acid)。

化合物 **9**: 无色油状液体。ESI-MS m/z : 345.240 3 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 0.95 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-18), 1.24 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-20), 1.32 (8H, m, H-4~7), 1.60 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-3), 2.05 (2H, m, H-17), 2.19 (2H, dd, $J = 15.2, 7.2$ Hz, H-8), 2.29 (4H, m, H-2, 14), 4.10 (3H, dd, $J = 14.0, 6.8$ Hz, H-13, 19), 5.40 (3H, m, H-9, 15, 16), 5.64 (1H, dd, $J = 15.2, 7.2$ Hz, H-12), 5.96 (1H, t, $J = 10.8$ Hz, H-10), 6.50 (1H, dd, $J = 15.2, 7.2$ Hz, H-11)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 175.6 (C-1), 35.1 (C-2), 26.1 (C-3), 30.7 (C-4), 30.1~30.2 (C-5~7), 28.6 (C-8), 133.0 (C-9), 136.7 (C-10), 126.7 (C-11), 136.7 (C-12), 73.2 (C-13), 36.3 (C-14), 125.6 (C-15), 134.6 (C-16), 21.7 (C-17), 14.6 (C-18), 61.4 (C-19), 14.6 (C-20)。对比文献 [13] 中化合物 **3** 的核磁数据, 发现其-COOH 上的-OH 被- CH_2CH_3 取代, 故鉴定为 (9Z, 11E, 15Z) -13-羟基-9, 11, 15-

十八碳三烯酸乙酯 [(9Z, 11E, 15Z) -13-hydroxy-9, 11, 15-octadecatrienoic acid ethyl ester]^[14]。

化合物 **10**: 无色油状液体。ESI-MS m/z : 347.255 7 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 0.90 (6H, t, $J = 6.8$ Hz, H-18, 20), 1.24 (12H, t, $J = 7.2$ Hz, H-4~7, 15, 16), 1.32 (2H, m, H-17), 1.47 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-14), 1.59 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-3), 2.19 (2H, dd, $J = 14.0, 6.8$ Hz, H-8), 2.29 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 3.32 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-13) 4.10 (2H, m, H-19), 5.40 (1H, dd, $J = 18.4, 7.6$ Hz, H-9), 5.61 (1H, dd, $J = 15.2, 6.4$ Hz, H-12), 5.97 (1H, t, $J = 10.8$ Hz, H-10), 6.50 (1H, dd, $J = 15.2, 11.2$ Hz, H-11)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 178.1 (C-1), 37.6 (C-2), 28.6 (C-3), 32.6 (C-4), 32.7 (C-5), 32.8 (C-6), 33.22 (C-7), 31.12 (C-8), 135.4 (C-9), 129.0 (C-10), 131.9 (C-11), 139.9 (C-12), 75.9 (C-13), 41.0 (C-14), 28.9 (C-15), 35.5 (C-16), 26.3 (C-17), 17.0 (C-18), 63.9 (C-19), 17.1 (C-20)。对比化合物 **9**, 发现是其 C-15 和 16 位的-C=C-被还原, 故鉴定为 (9Z, 11E) -13 羟基-9, 11-十八碳二烯酸乙酯 [(9Z, 11E) -13-hydroxy-9, 11-octadecadienoic acid ethyl ester]。

化合物 **11**: 无色油状液体。ESI-MS m/z : 293.212 9 $[\text{M-H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.95 (3H, m, H-18), 1.32 (8H, m, H-4~7), 1.63 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-3), 2.06 (2H, m, H-8, 17), 2.34 (4H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2, 14), 4.14 (2H, m, H-13), 5.41 (2H, m, H-9, 15), 5.68 (2H, dd, $J = 15.2, 6.4$ Hz, H-12, 16), 5.99 (1H, t, $J = 10.8$ Hz, H-10), 6.52 (1H, m, H-11)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 179.3 (C-1), 34.0 (C-2), 24.7 (C-3), 29.0 (C-4~6), 29.4 (C-7), 27.2 (C-8), 130.7 (C-9), 127.8 (C-10), 125.8 (C-11), 134.9 (C-12), 74.2 (C-13), 37.2 (C-14), 127.2 (C-15), 135.9 (C-16), 27.2 (C-17), 14.2 (C-18)。以上数据与文献 [13] 报道基本一致, 故鉴定为 13 (R) -hydroxy-octadeca- (9Z, 11E, 15Z) -trien-oic acid。

化合物 **12**: 无色油状液体。ESI-MS m/z : 319.224 6 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.89 (3H, t, H-7, H-18),

1.32 (8H, m, H-4, 15 ~ 17), 1.63 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-3), 2.17 (2H, m, H-8), 2.34 (4H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 4.16 (2H, dd, $J = 13.2$, 6.4 Hz, H-13), 5.45 (1H, m, H-9), 5.65 (1H, dd, $J = 15.2$, 6.8 Hz, H-12), 5.97 (1H, t, $J = 10.8$ Hz, H-10), 6.48 (1H, dd, $J = 15.2$, 11.2 Hz, H-11)。¹³C-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 179.5 (C-1), 34.0 (C-2), 24.7 (C-3), 29.0 ~ 29.4 (C-4 ~ 7), 27.7 (C-8), 133.1 (C-9), 127.7 (C-10), 125.9 (C-11), 135.6 (C-12), 72.9 (C-13), 37.3 (C-14), 25.3 (C-15), 31.5 (C-16), 22.5 (C-17), 14.0 (C-18)。以上数据与文献 [15] 报道基本一致, 故鉴定为马桑酸 (coriolic acid)。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2010 年版一部 [S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 46.

[2] Uddin M K, Juraimi A S, Hossain M A, *et al.* Effect of salt stress of *Portulaca oleracea* on antioxidant properties and mineral compositions [J]. *Australian J Crop Science*, 2012, 6: 1732-1736.

[3] Gill I, Valivety R. Polyunsaturated fatty acids. Part 1: occurrence, biological activities and applications[J]. *Trends Biotechnol*, 1997, 15(10): 401-409.

[4] Chan B C, Han X Q, Lui S L. Combating against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*-two fatty acids from Purslane (*Portulacaoleracea* L.) exhibit synergistic effects with erythro-

mycin[J]. *Pharm Pharmacol*, 2015, 67(1): 107-116.

[5] 王 冬, 李文明. 密腺小连翘的化学成分研究[J]. 西北药学杂志, 2012, 27(6): 509-511.

[6] 金 妍, 徐华影, 陈 琛. 马齿苋抗糖尿病活性成分研究[J]. 中成药, 2015, 37(1): 124-128.

[7] 雷 军, 肖云川, 刘 森, 等. 糯米藤化学成分研究[J]. 中成药, 2013, 35(7): 1489-1493.

[8] 陈 艳, 思秀玲, 韦 松, 等. 兔尾草化学成分的研究[J]. 中成药, 2009, 2(2): 266-269.

[9] 潘 正, 高运玲, 刘 毅, 等. 蕲藜的化学成分研究[J]. 中成药, 2013, 35(5): 995-997.

[10] 郭 盛, 段金殿, 赵金龙, 等. 酸枣果肉资源化学成分研究[J]. 中草药, 2012, 43(10): 1905-1909.

[11] 荣光庆, 耿长安, 马方保, 等. 合欢花乙酸乙酯部位化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(10): 1847-1851.

[12] 路利芹, 崔海燕, 张立春, 等. 瑞香狼毒地上部分化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(1): 53-55.

[13] Waridel P, Wolfender J L, Lachavanne J B, *et al.* ent-Labdane glycosides from the aquatic plant *Potamogeton lucens* and analytical evaluation of the lipophilic extract constituents of various *Potamogeton* species [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65 (7): 945-954.

[14] Alaiz M, Maza M P, Zamora R, *et al.* Epoxidation of ethyl (Z) -9- (Z) -12- (Z) -15-octadecatrienoate with *m*-chloroperbenzoic acid [J]. *Chem Phys Lipids*, 1989, 49 (4): 221-224.

[15] Tran T H H, Dan T T H, Chan V M, *et al.* Anti-inflammatory effects of fatty acids isolated from *Chromoleana odorata*[J]. *Asian Pac J Trop Med*, 2011, 4(10): 760-763.

细叶杜香化学成分的研究

张洪财¹, 王 宇¹, 霍 研², 刘树民^{3*}

(1. 黑龙江中医药大学中医药研究院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 哈尔滨市第五医院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 3. 黑龙江中医药大学药物安全性评价中心, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: **目的** 研究细叶杜香 *Ledum palustre* L. 的化学成分。**方法** 细叶杜香的正丁醇提取物采用硅胶、ODS 柱、HPLC 柱及重结晶进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为秦皮苷 (1)、6-甲氧基香豆素-7- β -D-葡萄糖苷 (2)、槲皮素 (3)、 β -谷甾醇 (4)、山奈酚- β -D-葡萄糖苷 (5)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷 (6)、flavanol glycoside (7)、芦丁 (8)。**结论** 化合物 1、2 和 7 为首次从该植物中得到。

关键词: 细叶杜香; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2016)03-0587-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2016.03.023

收稿日期: 2015-04-20

基金项目: 黑龙江中医药大学校科研基金资助项目 (201210)

作者简介: 张洪财 (1983—), 男, 硕士, 助理研究员, 研究方向为中药化学。Tel: 13144506710, E-mail: zhanghongcai-237@163.com

* **通信作者:** 刘树民 (1963—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药药效物质基础。E-mail: lsm@hljnm.net