

## 彝药鬼吹箫的化学成分研究

向彩朋, 王莹, 王倩, 冯阳, 潘卉, 许敏\*, 李海舟\*

昆明理工大学生命科学与技术学院, 昆明 650500

**摘要:** 采用凝胶树脂(Toyopearl HW-40c)、正相硅胶、反相硅胶(ODS)、大孔树脂(MCI)等柱层析方法从忍冬科鬼吹箫属植物鬼吹箫(*Leycesteria formosa* Wall.)的茎干部位分离得到8个化合物, 包括1个降木脂素类(1)、2个黄酮类(4和5)、3个咖啡酸类(2、3和8)和2个三萜类(6和7)。运用波谱光谱学方法分别鉴定为:samwirin(1)、顺式咖啡酸(2)、反式咖啡酸(3)、木犀草素(4)、芹菜素(5)、3-羟基齐墩果烷(6)、熊果酸(7)和咖啡酸甲酯(8)。化合物1、2、4和5均首次从该植物中分离得到。采用MTT法测试了化合物1对肺癌细胞株(A549)和肝癌细胞株(HepG2)2种人肿瘤细胞株的体外细胞毒活性, 结果表明化合物1在40  $\mu\text{M}$ 浓度下对所测试的2种细胞株未显示细胞毒活性。

**关键词:** 鬼吹箫; 化学成分; 木脂素

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.1.010

Chemical Constituents from *Leycesteria formosa*

XIANG Cai-peng, WANG Ying, WANG Qian, FENG Yang, PAN Hui, XU Min\*, LI Hai-zhou\*

Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

**Abstract:** Eight compounds were isolated from the stems of *Leycesteria formosa* including one neolignan, two flavonoids, three caffeic acids and two triterpenoids. These compounds were identified as samwirin(1), *cis*-caffeic acid(2), *trans*-caffeic acid(3), luteolin(4), apigenin(5), 3-ketooleanane(6), ursolic acid(7) and caffeic acid methyl ester(8), respectively. Compounds 1, 2, 4 and 5 were firstly isolated from *L. formosa*. In addition, the cytotoxic activities of 1 against A549 and HepG2 cell lines were investigated by MTT assay. The results showed that at the concentration of 40  $\mu\text{M}$ , no cytotoxic activities were detected for 1 against A549 and HepG2 cell lines.

**Key words:** *Leycesteria formosa*; chemical constituents; lignans

鬼吹箫(*Leycesteria formosa* Wall.)为忍冬科(Caprifoliaceae)鬼吹箫属(*Leycesteria*)落叶灌木或小灌木植物。全世界约8种, 分布于喜马拉雅地区和缅甸, 我国有6种, 主要分布在西南部的温带和亚热带山区<sup>[1]</sup>。鬼吹箫(*L. formosa*)又称之为炮仗筒、空心木、野芦柴、金鸡一把锁等, 作为西南地区传统彝药, 具有利湿清热; 活血止血的功能。主治湿热黄疸、风湿痹痛、哮喘、月经不调、外伤出血、膀胱炎、骨折损伤等<sup>[2]</sup>。浙江大学何正春<sup>[3]</sup>对产自云南大理鬼吹箫的地上部分的化学成分进行了研究, 发现其主要含齐墩果酸型三萜和环烯醚萜类两大成分。Lobstein<sup>[4]</sup>等从产自法国梅斯植物园鬼吹箫的茎干的乙醇提取物中分离得到的具有抗炎活性的罗汉松

黄酮A和穗花杉双黄酮, 半数有效量(IC<sub>50</sub>)值分别为2.26和0.145  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。但是, 迄今为止, 尚未见云南普洱产鬼吹箫植物的化学成分的报道。本文对产自云南普洱鬼吹箫的茎干部位进行化学成分研究, 从中共分离出8个化合物, 运用波谱学和光谱学方法分别鉴定为:samwirin(1)、顺式咖啡酸(2)、反式咖啡酸(3)、木犀草素(4)、芹菜素(5)、3-羟基齐墩果烷(6)、熊果酸(7)和咖啡酸甲酯(8)。其中, 化合物1、2、4和5均首次从该植物中分离得到。采用MTT法测试了化合物1对肺癌细胞株(A549)和肝癌细胞株(HepG2)2种人肿瘤细胞株的体外细胞毒活性, 结果表明化合物1在40  $\mu\text{M}$ 浓度下对所测试的2种细胞株未显示细胞毒活性。

## 1 仪器与材料

柱色谱采用的材料包括: 80~100、100~200和200~300目正相硅胶(青岛海洋化工厂); 反相填充

收稿日期: 2016-09-12 接受日期: 2016-11-01

基金项目: 云南省中青年学术和技术带头人后备人才项目(2011CJ044)

\* 通讯作者 Tel: 86-871-65223235; E-mail: xumin8121@hotmail.com; 651125836@qq.com

材料 ODS(40 ~ 63  $\mu\text{m}$ , Merk, Darmstadt, Germany); 葡萄糖凝胶材料 Sephadex LH-20(Amersham Biosciences AB, Uppsala, Sweden); 凝胶树脂材料 Toyopearl HW-40c(Amersham Biosciences AB, Uppsala, Sweden); 大孔树脂材料 MCI-gel-CHP-20P(75 ~ 150  $\mu\text{m}$ , Mitsubishi Chemical Corporation, Tokyo, Japan)。TLC 采用 GF<sub>254</sub> 型和 G 型薄层正相硅胶板(青岛海洋化工厂), 显色剂为 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-EtOH 溶液, 均匀喷洒后加热至显色。

1D 和 2D-NMR 在 Bruker DRX-600 核磁共振仪上测定, TMS 作内标,  $\delta$  为 ppm,  $J$  为 Hz(Bruker Bio-Spin group, Germany); ESI-MS 在 Agilent 液质联用仪(美国安捷伦公司, 1260HPLC 二元梯度泵、内置真空脱气机、100 位自动进样器、G6530B 高精度四级杆串联飞行时间质谱仪)上测定; 分析柱为 Zorbax SB-C<sub>18</sub>(5  $\mu\text{m}$ , 4.6 × 250 mm) 柱。

实验药材于 2015 年 8 月购于云南四物生物科技有限公司, 产自云南省普洱市, 经昆明理工大学生命科学与技术学院李海舟教授鉴定为鬼吹箫(*Lycocysteria formosa* Wall.), 凭证标本现存放于昆明理工大学生命科学与技术学院药物化学生物学实验室, 标号为 KMUST 20150801。

## 2 提取与分离

取干燥的鬼吹箫药材茎干 10 kg, 粉碎后用 80% 的甲醇水溶液室温下浸渍 3 次, 每次使用 40 L 甲醇水溶液, 浸渍 2 d, 合并浸渍液回收甲醇水溶液, 浓缩得到浸膏 760 g。浸膏用水混悬后分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯以及水饱和的正丁醇等体积萃取 3 次, 得到乙酸乙酯相 40.3 g。乙酸乙酯相经过凝胶树脂 Toyopearl HW-40c 柱层析, 以甲醇-水(40% ~ 100%) 梯度洗脱, 得到 8 个组分(Fr. 1 ~ Fr. 8)。将 Fr. 8(2.5 g) 经过反复常压和中压 ODS 柱柱层析, 以甲醇-水(40% ~ 100%) 为洗脱液, 重结晶分别得到化合物 4(55.2 mg) 和 5(16.6 mg)。Fr. 5(600 mg) 经过常压反相硅胶柱层析, 用甲醇-水(20% ~ 100%) 得到化合物 6(27 mg)。Fr. 7(8.0 g) 经过硅胶柱柱层析, 以氯仿-甲醇(1:0→0:1) 为洗脱液, 得到 3 个部分(Fr. 7.1 ~ Fr. 7.3), 其中 Fr. 7.1(288 mg) 经 Sephadex LH-20 柱柱层析, 以甲醇-水(30% ~ 60% ~ 90% ~ 100%) 为洗脱液, 得到的 Fr. 7.1a(105 mg), 经过硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯(5:1→0:1) 为洗脱液得到化合物 7(13 mg)。Fr. 7.1b

(23.2 mg) 经过薄层制备, 以石油醚-丙酮(2:1) 为展开系统得到化合物 2(13 mg)。Fr. 7.2(483.5 mg) 经过常压反向硅胶柱层析, 以甲醇-水(20% ~ 25% ~ 30% ~ 45% ~ 55% ~ 100%) 为洗脱液, 得到化合物 3(68.4 mg)、化合物 8(10.2 mg) 和化合物 1(5 mg)。

## 3 细胞毒活性测试

用含 10% 胎牛血清的培养液(DMEM 或者 RPMI1640) 配成单个细胞悬液, 以每孔 3000 ~ 15000 个细胞接种到 96 孔板, 每孔体积 100  $\mu\text{L}$ , 贴壁细胞提前 12 ~ 24 h 接种培养。待测化合物用 DMSO 溶解, 40  $\mu\text{M}$  为浓度初筛。37  $^{\circ}\text{C}$  培养 48 h 后, 贴壁细胞弃孔内培养液, 贴壁细胞用 200  $\mu\text{L}$  每孔的 PBS 洗 3 次, 每孔加 MTS 溶液 20  $\mu\text{L}$  和培养液 100  $\mu\text{L}$ ; 悬浮细胞每孔弃 100  $\mu\text{L}$  培养上清液, 每孔加 MTS 溶液 20  $\mu\text{L}$ 。继续孵育 2 ~ 4 h, 使反应充分进行后, 选择 492 nm 波长, 多功能酶标仪(MULTISKAN FC) 读取各孔光吸收值, 记录结果。紫杉醇(Taxol) 为阳性对照化合物。结果表明化合物 1 在 40  $\mu\text{M}$  浓度下对所测试的 2 种细胞株未显示细胞毒活性。

## 4 结构鉴定

化合物 1 为黄色油状物, 质谱 ESI-MS 准分子离子峰为  $m/z$  357 [M + K]<sup>+</sup>, 结合<sup>13</sup>C NMR 和 DEPT 谱, 推测其分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, 不饱和度为 9。红外光谱显示分子中羟基的存在。<sup>13</sup>C NMR 和 DEPT 谱(见表 1) 显示该分子含有 17 个 C 信号, 其中包括两组苯环信号, 两个甲氧基信号和 1 个次甲基  $\delta_{\text{C}}$  53.00 (C-8), 1 个连氧次甲基  $\delta_{\text{C}}$  88.07 (C-7) 和一个连氧亚甲基  $\delta_{\text{C}}$  63.22 (C-9)。从<sup>1</sup>H NMR 谱(见表 1) 可以观察到两个甲氧基单峰信号  $\delta_{\text{H}}$  3.73 (3H, s) 和 3.78 (3H, s); 苯环上具有 ABX 偶合系统的三个质子信号 [ $\delta_{\text{H}}$  6.91 (1H, d,  $J$  = 1.5 Hz), 6.77 (1H, dd,  $J$  = 8.2, 1.5 Hz) 和 6.75 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz)] 以及一个 1, 3, 4, 5-四取代苯环上的质子信号 [ $\delta_{\text{H}}$  7.43 (1H, s) 和 7.47 (1H, s)]。上述碳谱和氢谱信号与已知苯并四氢呋喃型木脂素类化合物 samwirin<sup>[5]</sup> 非常相似。进一步通过 HMBC 谱中亚甲基质子 ( $\delta_{\text{H}}$  5.51, H-7) 与 1, 3, 4-三取代苯环上碳信号  $\delta_{\text{C}}$  128.94 (C-5') 和  $\delta_{\text{C}}$  118.93 (C-6') 相关信号和含氧亚甲基质子 ( $\delta_{\text{H}}$  3.42, H-8) 与 1, 3, 4, 5-四取代苯环上碳信号  $\delta_{\text{C}}$  132.39 (C-1),  $\delta_{\text{C}}$  110.70 (C-2) 和  $\delta_{\text{C}}$

118.93 (C-6) 的相关信号确定了化合物 **1** 的骨架 (见图 1)。此外,在 HMBC 谱上,两个甲氧基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  3.73 和 3.78 分别与季碳信号  $\delta_{\text{C}}$  147.88 (C-3') 和 143.08 (C-3'') 相关,可推测两个甲氧基分别连在 C-3 和 C-3'' 上。在 ROESY 谱中,可以观察到两个甲氧基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  3.73 和 3.78 分别与  $\delta_{\text{H}}$  6.91 (H-2) 和 7.43 (H-2'') 相关,进一步确证了两个甲氧基的连接位置。再结合其他的 HMBC 相关和 ROESY 相关信号 (见图 1),确认了化合物 **1** 的平面结构与 samwirin 一致。化合物 **1** 的构型进一步通过氢谱中相关氢的耦合常数、ROESY 相关以及 CD 谱确定。

表 1 化合物 **1** 的  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 数据 (DMSO- $d_6$ )  
Table 1  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR data of compound **1** (DMSO- $d_6$ )

Position	$\delta_{\text{H}}$ (mult., $J$ in Hz)	$\delta_{\text{C}}$
1		132.39
2	6.91 (1H, d, $J = 1.5$ Hz)	110.70
3		147.88
4		146.85
5	6.77 (1H, dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz)	115.65
6	6.75 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)	118.93
7	5.51 (1H, d, $J = 6.7$ Hz)	88.07
8	3.42 (1H, overlapped with H <sub>2</sub> O)	53.00
9	3.46 (2H, dd, $J = 10.8, 5.4$ Hz) 3.43 (2H, dd, $J = 10.8, 6.7$ Hz)	63.22
1'		150.14
2'	7.43 (1H, br s)	113.59
3'		143.08
4'		150.14
5'		128.94
6'	7.47 (1H, br s)	118.93
3-OMe	3.73 (3H, s)	55.84
3''-OMe	3.78 (3H, s)	55.94

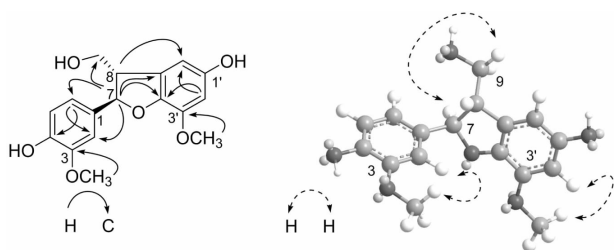


图 1 化合物 **1** 的结构以及关键的 HMBC 和 ROESY 相关  
Fig. 1 Chemical structure, key HMBC and ROESY correlation of compound **1**

H-7 和 H-8 的耦合常数为 6.7 Hz,可以推测 C-7 和 C-8 的相对构型为反式<sup>[5-7]</sup>。此外,H-7 和 H-9 的 ROSRY 相关进一步确定上述推测。化合物 **1** 的 CD 谱显示在 206 和 227 nm 处为负 Cotton 效应 ( $\Delta(\epsilon = -2.3, -1.9)$ ),进一步确定 C-7 和 C-8 的绝对构型为 7*R*,8*S*<sup>[5,7]</sup>。综上所述,化合物 **1** 与文献报道的化合物 samwirin<sup>[5]</sup> 波谱和光谱数据基本一致,确定为 samwirin (见图 1)。但是,文献<sup>[5]</sup> 推导的化合物结构与文章中画的结构不一致,所提供的数据及推导 C-7 和 C-8 应为 *R,S* 构型,但所画的结构为 7*S*,8*R* 构型,在此本文对其结构进行修正。

化合物 **1** (黄色油状物); ESI-MS  $m/z$  357 [ $\text{M} + \text{K}$ ]<sup>+</sup>;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -0.6$  ( $c = 0.02$ , MeOH); CD (MeOH):  $\Delta\epsilon_{206}$  nm -2.3,  $\Delta\epsilon_{227}$  nm -1.9; UV (MeOH) max (log $\epsilon$ ): 205 (0.46), 264 (0.96) nm; IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$ : 3421, 1277, 1203, 1116, 1028, 816  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 谱: 见表 1。

化合物 **2** (淡黄色无定型粉末); ESI-MS  $m/z$  179 [ $\text{M}-\text{H}$ ]<sup>-</sup>; 结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 Hz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.40

(1H, d,  $J = 12.7$  Hz), 7.00 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz), 6.94 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz), 6.73 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.15 (1H, d,  $J = 12.7$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 Hz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 115.5 (C-8), 116.0 (C-6), 116.6 (C-2), 122.0 (C-5), 126.5 (C-1), 145.4 (C-7), 146.4 (C-3), 148.9 (C-4), 168.8 (C-9)。以上波谱数据与文献<sup>[8]</sup>对照基本一致,故鉴定为顺式咖啡酸。

**化合物 3** (淡黄色无定型粉末); ESI-MS  $m/z$  179  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; 结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 Hz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.44 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz), 7.08 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz), 6.96 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.7$  Hz), 6.78 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz), 6.24 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR 数据与化合物 2 基本一致<sup>[8]</sup>, 但是氢谱中双键质子氢耦合常数大于 15 Hz, 故鉴定为反式咖啡酸。

**化合物 4** (黄色针状晶体); ESI-MS  $m/z$  287  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ; 结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 Hz, MeOD)  $\delta$ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.86 (1H, s, 7-OH), 9.94 (1H, s, 4'-OH), 9.46 (1H, s, 3'-OH), 7.91 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, 2'-H), 7.40 (1H, dd,  $J = 8.8, 2.4$  Hz, 6'-H), 6.92 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, 5'-H), 6.65 (1H, br s, 8-H), 6.44 (1H, s, 3-H), 6.19 (1H, br s, 6-H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 Hz, MeOD)  $\delta$ : 94.0 (C-8), 99.1 (C-6), 102.9 (C-3), 104.3 (C-10), 113.1 (C-2'), 115.8 (C-5'), 119.3 (C-6'), 122.7 (C-1'), 146.0 (C-3'), 150.0 (C-4'), 158.4 (C-9), 162.2 (C-5), 165.0 (C-2), 165.4 (C-7), 182.9 (C-3, C=O)。以上波谱数据表与文献<sup>[9]</sup>对照基本一致,故鉴定为木犀草素。

**化合物 5** (黄色无定型粉末); ESI-MS  $m/z$  271  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ; 结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 Hz, MeOD)  $\delta$ : 7.93 (2H, d,  $J = 10.2$  Hz, 2'-H, 6'-H), 6.93 (2H, d,  $J = 9.78$  Hz, 3'-H, 5'-H), 6.79 (1H, s, 3-H), 6.50 (1H, s, 8-H), 6.20 (1H, s, 6-H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 Hz, MeOD)  $\delta$ : 94.8 (C-8), 99.7 (C-6), 103.7 (C-3), 104.5 (C-10), 116.8 (C-3', C-5'), 122.0 (C-1'), 129.3 (C-2', C-6'), 158.2 (C-9), 162.0 (C-5), 162.3 (C-4'), 164.6 (C-2), 165.1 (C-7), 182.6 (C-3, C=O)。以上波谱数据与文献<sup>[10]</sup>对照基本一致,故鉴定为芹菜素。

**化合物 6** (白色针状晶体); ESI-MS  $m/z$  427  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ; 结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 Hz,  $\text{CD}_3\text{Cl}$ )  $\delta$ : 0.76 (3H, s, H-26), 0.82 (3H, s, H-25), 0.90 (3H, s, H-28), 0.99 (3H, s, H-30), 1.02 (3H, s, H-29), 1.10 (3H, s, H-27), 1.16 (3H, s, H-24), 1.28 (3H, s, H-23);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 Hz,  $\text{CD}_3\text{Cl}$ )  $\delta$ : 38.9 (C-1), 27.3 (C-2), 79.4 (C-3), 39.0 (C-4), 55.6 (C-5), 18.8 (C-6), 32.9 (C-7), 38.9 (C-8), 48.0 (C-9), 37.3 (C-10), 27.3 (C-11), 122.1 (C-12), 145.6 (C-13), 39.0 (C-14), 28.5 (C-15), 26.4 (C-16), 32.8 (C-17), 47.6 (C-18), 47.2 (C-19), 30.1 (C-20), 33.8 (C-21), 37.3 (C-22), 15.9 (C-23), 28.5 (C-24), 16.0 (C-25), 17.2 (C-26), 26.4 (C-27), 28.5 (C-28), 32.9 (C-29), 23.9 (C-30)。以上波谱数据与文献<sup>[11]</sup>对照基本一致,故鉴定为 3-羟基齐墩果烷。

**化合物 7** (白色无定型粉末); ESI-MS  $m/z$  457  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ; 结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 Hz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 0.66 (3H, s), 0.73 (3H, s), 0.79 (3H, d,  $J = 7.5$  Hz), 0.84 (3H, d,  $J = 7.5$  Hz), 1.02 (3H, s), 1.22 (3H, s), 1.26 (3H, s), 5.11 (1H, t);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 Hz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 37.2 (C-1), 27.8 (C-2), 77.7 (C-3), 42.5 (C-4), 55.6 (C-5), 17.9 (C-6), 29.1 (C-7), 30.1 (C-8), 47.7 (C-9), 37.2 (C-10), 27.8 (C-11), 125.4 (C-12), 139.1 (C-13), 42.5 (C-14), 53.2 (C-15), 27.8 (C-16), 47.7 (C-17), 55.6 (C-18), 30.1 (C-19), 37.2 (C-20), 29.1 (C-21), 37.2 (C-22), 17.9 (C-23), 17.8 (C-24), 16.1 (C-25), 16.9 (C-26), 21.9 (C-27), 179.2 (C-28), 17.8 (C-29), 21.9 (C-30)。以上波谱数据与文献<sup>[12]</sup>对照基本一致,故鉴定为熊果酸。

**化合物 8** (淡黄色无定型粉末); ESI-MS  $m/z$  217  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ; 结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 Hz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.45 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz), 7.09 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz), 6.96 (1H, dd,  $J = 1.7, 8.1$  Hz), 6.78 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz), 6.24 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 Hz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 52.1 (C-10, -OCH<sub>3</sub>), 114.4 (C-8), 115.6 (C-6), 116.7 (C-2), 122.3 (C-5), 126.2 (C-1), 146.1 (C-7), 146.5 (C-3), 149.5 (C-4), 168.0 (C-9)。以上波谱数据与文献<sup>[3]</sup>对照基本一致,故鉴定为咖啡酸甲酯。

**致谢:**中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室分析中心测试所有图谱,感谢国家云南省中青年学术和技术带头人后备人才项目(2011CI044)资助。

#### 参考文献

- 1 The Editorial Committee of Flora of China(中国科学院中国植物志编委). The Flora of China (Vol. 72) (中国植物志第72卷). Beijing: Science Press (科学出版社), 1988. 136.
- 2 The Editorial Committee of Pharmaceutical Administration of China (中国中医药管理局编委会). Chinese Materia Medica(中华本草). Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- 3 He ZC (何正春). Phytochemical and primary biological research on three medicinal plants. Zhejiang: Zhejiang University (浙江大学), PhD. 2014.
- 4 Lobstein A, Yepes Y, Um BH, *et al.* Bioactive compounds from *Leycesteria formosa*. *Pharmazie*, 2002, 57:431-432.
- 5 Huang XX, Zhou CC, Li LZ, *et al.* Cytotoxic and antioxidant dihydrobenzofuranolignans from the seeds of *Crataeguspinnatifida*. *Fitoterapia*, 2013, 91:217-223.

- 6 Shi YN, Shi YM, Yang L, *et al.* Lignans and aromatic glycosides from *Piper wallichii* and their antithrombotic activities. *J Ethnopharmacol*, 2015, 162:87-92.
- 7 Xiao HH, Dai Y, Wong MS, *et al.* Two new phenylpropanoids and one new sesquiterpenoid from the bioactive fraction of *Sambucuswilliamsii*. *J Asian Nat Prod Res*, 2015, 6:625-632.
- 8 Yue JM, Lin ZW, Sun HD. A new caffeoyl conjugate from *E-rigeron breviscapus*. *Chin Chem Lett*, 1997, 8:225-228.
- 9 Diao Y, August WF. Constituents of the Egyptian *centaurea scoparia*; III. Phenolic constituents of the aerial parts. *Plant Med*, 1995, 61:570-573.
- 10 Itokawa H, Sueo K, Takeya K. Studies on a novel *p*-coumaroyl glucoside of apigenin and on other flavonoids isolated from Patchouli (Labiatae). *Chem Pharm Bull*, 1981, 29:254-256.
- 11 Gong YJ (巩玉静), Dong CX (董彩霞), Zhou Y (周洋), *et al.* Studies chemical constituents of *Clematis finetiana*. *Chin Wild Plant Res*(中国野生植物资源), 2011, 30:39-41.
- 12 Nam JY, Liu XQ (刘向前), Zhang CY (张承烨), *et al.* Triterpenoids constituents of Sichuan *Gentiana*. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2002, 33:888-889.

(上接第113页)

- 7 Wei XJ(魏锡均), Zheng GB(郑光波), Hu BB(胡贝贝), *et al.* Absorption of phosphorus by lemon residues. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2016, 28:959-964.
- 8 Han B(韩彬), Xu G(薛罡), Rong D(荣达), *et al.* Studies on adsorption properties of activated carbon of rice straw on phenol and methylene blue. *J Anhui Agric Sci* (安徽农业科学), 2009, 37:3196-3199.
- 9 Yu QF(余琼粉), Li M(李明), Ning P(宁平), *et al.* Preparation of walnut-shell activated carbon and its application in environmental protection. *Chem Ind Eng* (化学工业与工程), 2011, 28(6):63-68.
- 10 Xue MX(薛美香), Huang XD(黄晓丹), Ruan LS(阮黎珊), *et al.* Study on the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  in water by modi-

- fied pomelo peel. *New Chem Mat* (化工新型材料), 2015, 43:213-215.
- 11 Han F, Zhang GH, Gu P. Adsorption kinetics and equilibrium modeling of cesium copper ferrocyanide. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 295:369-377.
- 12 Javadian H, Ghaemy M, Taghavi M. Adsorption kinetics, isotherm, and thermodynamics of  $\text{Hg}^{2+}$  to polyaniline/hexagonal mesoporous silica nanocomposite in water/wastewater. *J Mater Sci*, 2014, 49:232-242.
- 13 Yu H, Pang J, Ai T, *et al.* Biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous solution by modified corn silk: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *J Taiwan Inst Chem E*, 2016, 62(5):21-30.