

## 宽跗陇马陆中2个新含氮化合物的分离鉴定

李 淇<sup>1,2</sup>, 袁苑楠<sup>2</sup>, 晏永明<sup>2</sup>, 程永现<sup>1,2\*</sup>

(1. 成都中医药大学药学院, 四川 成都 611137; 2. 深圳大学医学部药学院, 中医药守正创新研究院, 广东省中药有效成分与肠道微生物组学重点实验室, 广东 深圳 518060)

**摘要:** 利用各种色谱技术从宽跗陇马陆 [*Kronopolites svenhedini* (Verhoeff)] 中分离得到了14个化合物。结合波谱学方法和文献鉴定其结构, 分别为 kronoponit A (1)、kronoponit B (2)、neoechinulin A (3)、2-(1,1-dimethyl-2-propen-1-yl)-1*H*-indole-3-carboxaldehyde (4)、尿嘧啶 (5)、对羟基苯乙胺 (6)、对羟基苯乙酸 (7)、对羟基苯甲酸 (8)、对乙酰基苯甲酸 (9)、2-甲基-1,4-苯二酚 (10)、1,2,4-苯三酚 (11)、没食子酸 (12)、没食子酸-3-甲基醚 (13) 和 4-甲氧基-3,5-羟基苯甲酸 (14)。其中, 1 和 2 为新化合物, 3~14 为首次从马陆中分到的化合物。

**关键词:** 宽跗陇马陆; 化学成分; 分离纯化; 含氮化合物; 芳香化合物

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2025)04-1069-05

## Isolation and identification of two new nitrogen-containing compounds from *Kronopolites svenhedini* (Verhoeff)

LI Qi<sup>1,2</sup>, YUAN Yuan-nan<sup>2</sup>, YAN Yong-ming<sup>2</sup>, CHENG Yong-xian<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Chinese Medicine Ingredients and Gut Microbiomics, Institute for Inheritance-Based Innovation of Chinese Medicine, School of Pharmacy, Shenzhen University Medical School, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

**Abstract:** Fourteen compounds including two new compounds were isolated from *Kronopolites svenhedini* (Verhoeff). These structures were identified as kronoponit A (1), kronoponit B (2), neoechinulin A (3), 2-(1,1-dimethyl-2-propen-1-yl)-1*H*-indole-3-carboxaldehyde (4), uracil (5), *p*-hydroxy phenyl ethylamine (6), *p*-hydroxyphenylacetic acid (7), *p*-hydroxybenzoic acid (8), *p*-ethylbenzoic acid (9), 2-methyl-1,4-benzenediol (10), 1,2,4-benzenetriol (11), gallic acid (12), gallic acid-3-methyl ether (13), and 4-methoxy-3,5-hydroxybenzoic acid (14) by spectroscopic methods and literature. Among them, compounds 1 and 2 are new, while compounds 3–14 are reported here for the first time from *K. svenhedini*.

**Key words:** *Kronopolites svenhedini* (Verhoeff); chemical component; separation and purification; nitrogen-containing compound; aromatic compound

宽跗陇马陆 [*Kromopolites sevenhedini* (Verhoeff)] 又名掸子虫、千足虫等, 是圆马陆科 (*Strongylosomidae*) 陇马陆属 (*Kronopolites*) 多足动物, 喜居于阴暗潮湿的环境, 多分布于我国甘肃临夏地区<sup>[1]</sup>。宽跗陇马陆药

用历史悠久, 始载于《神农本草经》, 味辛性温, 具有治腹中大坚症, 破积聚、息肉、恶创、白秃的功效<sup>[2]</sup>。现代研究发现宽跗陇马陆主要化学成分为芳香酮类<sup>[3]</sup>、壳聚糖<sup>[4]</sup>、醌类、多肽和蛋白质、微量元素<sup>[5]</sup>等, 具有广谱抗癌<sup>[6]</sup>、抗炎<sup>[7]</sup>、抗菌<sup>[8]</sup>、提高免疫<sup>[9]</sup>等药理活性, 临床上用于治疗溃疡、胃溃疡和萎缩性胃炎<sup>[10,11]</sup>等, 但总体上其化学成分的研究尚不充分。为进一步探索其化学成分, 本文采用多种色谱分离方法对宽跗陇马陆化学成

收稿日期: 2025-01-16; 修回日期: 2025-02-24.

基金项目: 深圳市高层次人才团队项目 (KQTD20210811090219022); 国家自然科学基金项目 (82322071).

\*通讯作者 Tel: 86-755-86172799, E-mail: yxcheng@szu.edu.cn

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2025-0056

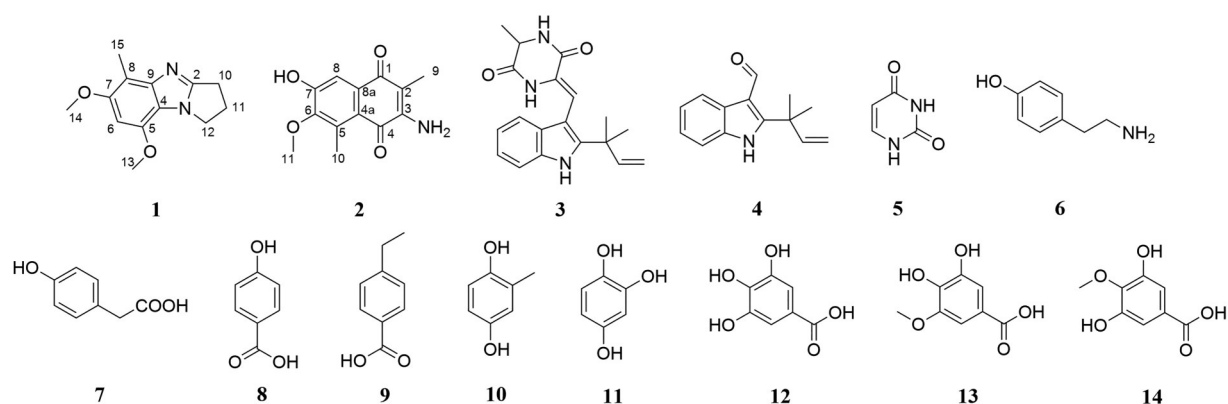


Figure 1 Structures of compounds 1-14

分进行提取分离,得到了14个化合物,包括6个含氮化合物(1~6),8个芳香化合物(7~14),结构见图1。其中1和2为新化合物,3~14均为首次从马陆中分离得到的化合物。

## 结果与讨论

化合物1为褐色胶状。根据HR-ESI-MS  $m/z$  233.127 6  $[M+H]^+$  (calcd. for 233.128 5,  $C_{13}H_{17}N_2O_2$ ) 结合其核磁数据,确定其分子式为 $C_{13}H_{16}N_2O_2$ ,不饱和度为7。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ ) 谱(表1)显示低场区有1个H信号 [ $\delta_H$  7.24 (1H, s, H-6)],中高场区有3个亚甲基信号 [ $\delta_H$  4.40 (2H, t,  $J = 7.3$  Hz, H-12), 3.37 (2H, t,  $J = 7.8$  Hz, H-10), 2.91 (2H, m, H-11)],3个甲基信号 [ $\delta_H$  3.96 (3H, s, H-13), 3.83 (3H, s, H-14), 2.47 (3H, s, H-15)]。在 $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ ) 和DEPT谱(表1)中显示有13个碳原子,6个非质子碳(芳香区或烯区) [ $\delta_C$  158.6 (C-2), 126.6 (C-4), 154.2 (C-5), 148.0 (C-7), 119.3 (C-8), 130.7 (C-9)],1个次甲基 [ $\delta_C$  94.4 (C-6)],2个甲氧基 [ $\delta_C$  56.9 (C-13), 61.3 (C-14)],3个亚甲基 [ $\delta_C$  24.7 (C-10), 26.7 (C-11), 47.0 (C-12)],1个甲基 [ $\delta_C$  10.4 (C-15)]。 $^1H$ - $^1H$  COSY谱(图2)中 $H_2$ -10/ $H_2$ -11/ $H_2$ -12的相关推断C-10-C-11-C-12片段的存在。HMBC谱(图2)中 $H_2$ -10、 $H_2$ -11/C-2相关,可知C-10-C-11-C-12片段连接于C-2位。HMBC谱中 $H_3$ -15/C-7、C-8、C-9和H-6/C-4、C-5、C-7、C-8、C-9的相关,结合化学位移、分子式及不饱和度,推测C-4、C-5、C-6、C-7、C-8、C-9依次连接组成了一个五取代苯环,其中C-5、C-7连接了氧原子,C-4、C-9连接了N-3、N-1,C-15甲基连接于C-8位。HMBC谱中 $H_3$ -13/C-5和 $H_3$ -14/C-7的相关,证明两个甲氧基分别连接于C-5和C-7。根据不饱和度和分子式可以推测出,C-2与N-1通过双键相连,同时C-2与N-3通过单键相连,C-12与N-3相连,即N-1、C-2、N-3、C-4、C-9依次连接形成一个2-吡唑啉

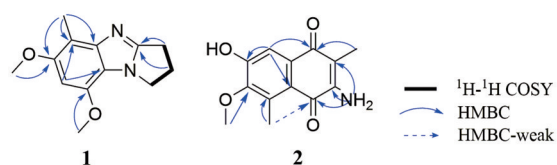


Figure 2 The key  $^1H$ - $^1H$  COSY and HMBC correlations of compounds 1 and 2

Table 1  $^{13}C$  NMR (150 MHz) and  $^1H$  NMR (500 MHz) spectra of 1 (in  $CD_3OD$ ) and 2 (in  $DMSO-d_6$ )

No.	1		2	
	$\delta_C$ , type	$\delta_H$ (J in Hz)	$\delta_C$ , type	$\delta_H$ (J in Hz)
1			180.8, C	
2	158.6, C		107.9, C	
3			148.2, C	
4	126.6, C		181.4, C	
4a			120.7, C	
5	154.2, C		135.1, C	
6	94.4, CH	7.24, s	148.3, C	
7	148.0, C		155.0, C	
8	119.3, C		112.4, CH	7.39, s
8a			132.3, C	
9	130.7, C		9.4, $CH_3$	1.83, s
10	24.7, $CH_2$	3.37, t (7.8)	13.8, $CH_3$	2.52, s
11	26.7, $CH_2$	2.91, m	59.8, $CH_3$	3.71, s
12	47.0, $CH_2$	4.40, t (7.3)		
13	56.9, $CH_3$	3.96, s		
14	61.3, $CH_3$	3.83, s		
15	10.4, $CH_3$	2.47, s		
-NH <sub>2</sub>				6.66, s

环。综上所述,确定化合物1的结构如图1所示,命名为kronoponit A。

化合物2为红色胶状。根据HR-ESI-MS  $m/z$  248.090 7  $[M+H]^+$  (calcd. for 248.091 7,  $C_{13}H_{14}NO_4$ ) 结合其核磁数据,确定其分子式为 $C_{13}H_{13}NO_4$ ,不饱和度为8。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ ) 谱(表1)显示低场区有3个H信号 [ $\delta_H$  7.39 (1H, s, H-8), 6.66 (2H, s, 3-NH<sub>2</sub>)],中高场区有3个甲基信号 [ $\delta_H$  3.71 (3H, s, H-11), 2.52 (3H, s, H-10), 1.83 (3H, s, H-9)]。在 $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $DMSO-d_6$ ) 和DEPT谱(表1)中显示有13个

碳原子, 9个非质子碳 [ $\delta_c$  180.8 (C-1), 107.9 (C-2), 148.2 (C-3), 181.4 (C-4), 120.7 (C-4a), 135.1 (C-5), 148.3 (C-6), 155.0 (C-7), 132.3 (C-8a)], 1个次甲基 [ $\delta_c$  112.4 (C-8)], 1个甲氧基 [ $\delta_c$  59.8 (C-11)], 2个甲基 [ $\delta_c$  9.4 (C-9), 13.8 (C-10)]。HMBC谱中 $H_3$ -10/C-6、C-5、C-4a、C-4、H-8/C-6、C-7、C-8a、C-4a、C-1和 $H_3$ -9/C-1、C-2、C-3的相关, 结合化学位移、分子式及不饱和度, 推定其母核为 $\alpha$ -(1,4)萘醌; 其中C-5被甲基C-10取代, C-2被甲基C-9取代, C-7被羟基取代。HMBC谱中 $H_3$ -11/C-6的相关确定一个甲氧基连接于C-6位。HMBC谱中3-NH<sub>2</sub>/C-2、C-3、C-4的相关确定存在一个氨基位于C-3位。综上所述, 确定化合物2的结构如图1所示, 命名为kronoponit B。

## 实验部分

Bruker AVANCE III 500 MHz 和 AVANCE III 600 MHz 核磁共振仪以及 ALPHA II 傅立叶红外光谱仪 (德国布鲁克公司); GENESYS150 紫外分光光度计 (美国赛默飞公司); Shimazu LC-20 CE AB SCIEX QTOF X500R MS spectrometer (日本东京岛津公司); Amberlite TM XAD 16N 大孔树脂 (particle size 20-60 mesh, 美国罗门哈斯公司); MCI gel CHP 20P (70~150  $\mu$ m) 和 RP-18 (40~60  $\mu$ m, 日本三菱化学公司); Sephadex LH-20 (瑞典安玛西亚生物技术公司); SP-5030 型半制备高效液相和 UV200 双波长紫外检测器 (北京赛谱锐思公司); 制备色谱柱 YMC-Pack ODS-A (250 mm  $\times$  20.0 mm, 5  $\mu$ m) 和半制备色谱柱 YMC-Pack ODS-A (250 mm  $\times$  10.0 mm, 5  $\mu$ m, 日本 YMC 公司); ChromCore 120 C18 色谱柱 (10 mm  $\times$  250 mm, 5  $\mu$ m, 苏州纳普分析技术有限公司)。

药材于 2021 年 7 月 25 日购自安徽群康药业科技有限公司, 由中国科学院昆明动物研究所杨大荣研究员鉴定为宽跗陇马陆 [*Kronopolites svenhedini* (Verhoeff)] 的干燥体, 凭证标本 (CHYX0674) 由广东省深圳市深圳大学医学部药学院保存。

### 1 提取分离

宽跗陇马陆干燥虫体 (49.0 kg) 粉碎后经 50% 乙醇冷浸提取 4 次 (100 L $\times$ 4, 24 h), 减压蒸馏浓缩后得总提物浸膏 (5.2 kg)。总提物用大孔树脂柱色谱梯度洗脱 (甲醇-水, 0%~100%), 得到 6 个组分 Fr.A~Fr.F。Fr.D (376.0 g) 经 MCI gel CHP 20P 反相色谱柱进行梯度洗脱 (甲醇-水, 25%~100%), 得到 9 个组分 Fr.D.1~Fr.D.9。Fr.D.7 (5.8 g) 经 RP-18 反相色谱柱梯度洗脱 (甲醇-水, 35%~100%) 得到 7 个组分 Fr.D.7.1~Fr.D.7.7, Fr.D.7.4 (2.8 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇-水, 85%) 得到 5 个组分 Fr.D.7.4.1~Fr.D.7.4.5, Fr.

D.7.4.5 (120.0 mg) 离心取上清经半制备 HPLC (乙腈-水, 4%, 水中含 0.06% 三氟乙酸, 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>) 纯化得化合物 6 (5.2 mg,  $t_R$  = 19.6 min), 离心沉淀用 DMSO 试剂溶解后半制备 HPLC (乙腈-水, 2%, 水中含 0.06% 三氟乙酸, 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>) 纯化得化合物 7 (1.7 mg,  $t_R$  = 24.0 min)。Fr.E (180.0 g) 经 MCI gel CHP 20P 反相色谱柱梯度洗脱 (甲醇-水, 50%~100%), 得到 10 个组分 Fr.E.1~Fr.E.10。Fr.E.6 (12.0 g) 经 RP-18 反相色谱柱梯度洗脱 (甲醇-水, 35%~100%) 得到 15 个组分 Fr.E.6.1~Fr.E.6.15, Fr.E.6.4 (800.0 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇-水, 70%) 得到 7 个组分 Fr.E.6.4.1~Fr.E.6.4.7, Fr.E.6.4.2 (170.0 mg) 经制备 HPLC (甲醇-水, 70%, 水中含 0.06% 三氟乙酸, 7 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>) 分成 5 个组分 Fr.E.6.4.2.1~Fr.E.6.4.2.5, Fr.E.6.4.2.1 (44.5 mg) 经半制备 HPLC (乙腈-水, 22%, 水中含 0.06% 三氟乙酸, 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>) 纯化得化合物 1 (8.9 mg,  $t_R$  = 11.3 min); Fr.E.6.4.4 (90.0 mg) 用半制备 HPLC (乙腈-水, 48%, 水中含 0.06% 三氟乙酸, 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>) 纯化得化合物 2 (3.8 mg,  $t_R$  = 10.1 min)。Fr.E.6.5 (622.8 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇-水, 85%) 得到 6 个组分 Fr.E.6.5.1~Fr.E.6.5.6, Fr.E.6.5.2 (106.0 mg) 经半制备 HPLC (乙腈-水, 36%, 水中含 0.06% 三氟乙酸, 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>) 纯化得化合物 10 (6.7 mg,  $t_R$  = 25.0 min)。Fr.E.6.6 (1.7 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇-水, 85%) 得到 8 个组分 Fr.E.6.6.1~Fr.E.6.6.8, Fr.E.6.6.3 (108.4 mg) 经半制备 HPLC (乙腈-水, 45%, 水中含 0.06% 三氟乙酸, 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>) 纯化得化合物 3 (23.6 mg,  $t_R$  = 10.6 min)。Fr.E.6.7 (2.7 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇-水, 85% 醇) 得到 7 个组分 Fr.E.6.7.1~Fr.E.6.7.7, Fr.E.6.7.5 (44.2 mg) 经半制备 HPLC (乙腈-水, 50%, 水中含 0.06% 三氟乙酸, 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>) 纯化得化合物 4 (1.5 mg,  $t_R$  = 18.0 min)。Fr.E.6.9 (989.0 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇-水, 85%) 得到 7 个组分 Fr.E.6.9.1~Fr.E.6.9.7, Fr.E.6.9.1 (33.3 mg) 经半制备 HPLC (乙腈-水, 50%, 水中含 0.06% 三氟乙酸, 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>) 纯化得化合物 8 (3.7 mg,  $t_R$  = 5.6 min) 和 9 (4.1 mg,  $t_R$  = 16.7 min)。Fr.E.6.10 (1.2 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇-水, 90%) 得到 5 个组分 Fr.E.6.10.1~Fr.E.6.10.5, Fr.E.6.10.1 (124.1 mg) 经半制备 HPLC (乙腈-水, 12%, 水中含 0.06% 三氟乙酸, 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>) 得五个组分 Fr.E.6.10.1.1 和化合物 12 (2.1 mg,  $t_R$  = 9.7 min)、化合物 11 (2.0 mg,  $t_R$  = 19.2 min)、化合物 13 (3.3 mg,  $t_R$  = 21.9 min) 和 14 (3.7 mg,  $t_R$  = 24.0 min)。其中 Fr.E.6.10.1.1 (13.4 mg) 再次半制备 HPLC (甲醇-水, 2%, 水中含 0.06% 三氟乙酸, 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>) 纯化得化合物 5

(2.7 mg,  $t_R = 9.6$  min)。

## 2 结构鉴定

化合物**1** 褐色胶状, IR (KBr): 2 975、1 667、1 470、1 428、1 259、1 179、1 121、990、795、713  $\text{cm}^{-1}$ 。UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$  (log $\epsilon$ ): 286 (3.22)、264 (2.80)、206 (3.80) nm。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 和  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 数据见表 1, HR-ESI-MS  $m/z$  233.127 6  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (calcd. for 233.128 5,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2$ )。

化合物**2** 红色胶状, IR (KBr): 3 245、1 620、1 554、1 335、1 286、1 187、1 136、985、738  $\text{cm}^{-1}$ 。UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$  (log $\epsilon$ ): 324 (3.63)、280 (3.93)、204 (3.99) nm。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) 和  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) 数据见表 1, HR-ESI-MS  $m/z$  248.090 7  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (calcd. for 248.091 7,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NO}_4$ )。

化合物**3** 褐色油状, ESI-MS  $m/z$  324  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ 。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{H}}$  7.43 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-4), 7.25 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-7), 7.21 (1H, s, H-8), 7.13 (1H, m, H-6), 7.07 (1H, m, H-5), 6.11 (1H, dd,  $J = 17.3, 10.6$  Hz, H-17), 5.12 (1H, d,  $J = 17.3$  Hz, H-18), 5.09 (1H, d,  $J = 10.6$  Hz, H-18), 4.23 (1H, q,  $J = 7.0$  Hz, H-12), 1.55 (3H, s, H-19), 1.55 (3H, s, H-20), 1.53 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-15);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{C}}$  146.0 (C-1), 124.7 (C-2), 136.8 (C-3), 112.7 (C-4), 121.2 (C-5), 122.6 (C-6), 119.9 (C-7), 127.3 (C-7a), 114.3 (C-8), 104.3 (C-9), 162.3 (C-10), 52.6 (C-12), 168.7 (C-13), 20.7 (C-15), 40.5 (C-16), 146.2 (C-17), 112.6 (C-18), 28.1 (C-19), 28.2 (C-20)。通过与文献<sup>[12]</sup>对比核磁数据, 确定其为 neoechinulin A。

化合物**4** 褐色油状, ESI-MS  $m/z$  214  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$ 。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{H}}$  10.30 (1H, s, H-13), 8.18 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-4), 7.45 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-7), 7.20 (2H, m, H-5, H-6), 6.32 (1H, dd,  $J = 17.5, 10.6$  Hz, H-9), 5.23 (1H, d,  $J = 17.5$  Hz, H-10), 5.20 (1H, d,  $J = 10.6$  Hz, H-10), 1.67 (6H, s, H-11, H-12);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{C}}$  158.3 (C-2), 128.1 (C-3), 114.7 (C-3a), 122.5 (C-4), 123.7 (C-5), 124.3 (C-6), 112.6 (C-7), 136.4 (C-7a), 41.2 (C-8), 147.6 (C-9), 113.1 (C-10), 29.5 (C-11, C-12), 188.7 (C-13)。通过与文献<sup>[13]</sup>对比核磁数据, 确定其为 2-(1,1-dimethyl-2-propen-1-yl)-1H-indole-3-carboxaldehyde。

化合物**5** 浅黄色结晶, ESI-MS  $m/z$  113  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ 。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta_{\text{H}}$  11.00 (1H, s, H-3), 10.81 (1H, s, H-1), 7.38 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-6), 5.45 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-5);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta_{\text{C}}$  150.6 (C-2), 164.4 (C-4), 100.3

(C-5), 142.2 (C-6)。通过与文献<sup>[14]</sup>对比核磁数据, 确定其为尿嘧啶。

化合物**6** 棕色油状, ESI-MS  $m/z$  138  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ 。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{H}}$  7.08 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2', H-6'), 6.77 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-3', H-5'), 3.11 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-1), 2.85 (1H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-2);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{C}}$  42.2 (C-1), 33.8 (C-2), 128.4 (C-1'), 130.8 (C-2', C-6'), 116.7 (C-3', C-5'), 157.8 (C-4')。通过与文献<sup>[15]</sup>对比核磁数据, 确定其为对羟基苯乙胺。

化合物**7** 白色粉末, ESI-MS  $m/z$  153  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3$ 。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{H}}$  7.11 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3, H-5), 6.73 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2, H-6), 3.40 (2H, s, H-8);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{C}}$  157.5 (C-1), 116.3 (C-2, C-6), 131.2 (C-3, C-5), 127.6 (C-4), 42.6 (C-7), 177.7 (C-8)。通过与文献<sup>[16]</sup>对比核磁数据, 确定其为对羟基苯乙酸。

化合物**8** 黄色油状, ESI-MS  $m/z$  139  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ 。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{H}}$  7.87 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-2, H-6), 6.82 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-3, H-5);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{C}}$  122.7 (C-1), 133.0 (C-2, C-6), 116.0 (C-3, C-5), 163.4 (C-4), 170.1 (C-7)。通过与文献<sup>[17]</sup>对比核磁数据, 确定其为对羟基苯甲酸。

化合物**9** 黄色结晶, ESI-MS  $m/z$  151  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{H}}$  7.93 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2, H-6), 7.30 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-3, H-5), 2.71 (2H, q,  $J = 7.6$  Hz, H-7), 1.25 (3H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-8);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{C}}$  128.9 (C-1), 130.9 (C-2, C-6), 128.9 (C-3, C-5), 150.2 (C-4), 29.9 (C-7), 15.8 (C-8), 170.1 (C-9)。通过与文献<sup>[18]</sup>对比核磁数据, 确定其为对乙基苯甲酸。

化合物**10** 棕色粉末, ESI-MS  $m/z$  125  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{H}}$  6.57 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6), 6.53 (1H, d,  $J = 3.0$  Hz, H-3), 6.44 (1H, dd,  $J = 8.5, 3.0$  Hz, H-5), 2.12 (3H, s, H-7);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{C}}$  150.0 (C-1), 126.5 (C-2), 113.8 (C-3), 149.3 (C-4), 116.3 (C-5), 118.4 (C-6), 16.4 (C-7)。通过与文献<sup>[19]</sup>对比核磁数据, 确定其为 2-甲基-1,4-苯二酚。

化合物**11** 棕黑色粉末, ESI-MS  $m/z$  127  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 分子式为  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ 。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{H}}$  7.43 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-3), 7.42 (1H, dd,  $J = 8.1$  Hz, 2.0 Hz, H-5), 6.79 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-6);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta_{\text{C}}$  123.8 (C-1), 146.0 (C-2), 115.7 (C-3, C-5), 150.4 (C-4), 117.7 (C-6)。通过与文献<sup>[20]</sup>对

比核磁数据, 确定其为1,2,4-苯三酚。

化合物**12** 棕黑色油状, ESI-MS  $m/z$  171  $[M+H]^+$ , 分子式为 $C_7H_6O_5$ 。 $^1H$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_H$  6.91 (2H, s, H-2, H-6);  $^{13}C$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_C$  121.0 (C-1), 109.2 (C-2, C-6), 145.9 (C-3, C-5), 138.4 (C-4), 168.0 (C-7)。通过与文献<sup>[21]</sup>对比核磁数据, 确定其为没食子酸。

化合物**13** 棕黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  185  $[M+H]^+$ , 分子式为 $C_8H_8O_5$ 。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta_H$  7.19 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-6), 7.18 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2), 3.87 (3H, s, H-8);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta_C$  122.0 (C-1), 106.3 (C-2), 149.1 (C-3), 140.4 (C-4), 146.2 (C-5), 112.2 (C-6), 170.3 (C-7), 56.6 (C-8)。通过与文献<sup>[22]</sup>对比核磁数据, 确定其为没食子酸-3-甲基醚。

化合物**14** 棕黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  185  $[M+H]^+$ , 分子式为 $C_8H_8O_5$ 。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta_H$  7.04 (2H, s, H-2, H-6), 3.86 (3H, s, H-8);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta_C$  127.2 (C-1), 110.4 (C-2, C-6), 150.6 (C-3, C-5), 141.0 (C-4), 169.9 (C-7), 60.7 (C-8)。通过与文献<sup>[23]</sup>对比核磁数据, 确定其为4-甲氧基-3,5-羟基苯甲酸。

**作者贡献:** 李淇为本文第一作者, 负责化合物的提取分离、结构鉴定和文章撰写; 袁苑楠为本文的第二作者, 协助实施部分实验; 晏永明为本文的第三作者, 协助结构鉴定和文章修改; 程永现为本文的通讯作者, 设计和指导实验并负责文章审阅和定稿。

**利益冲突:** 所有作者均声明不存在利益冲突。

## References

- [1] Zhang CZ, Li ZY. Medicinal use of *Kromopolites sevenhedini* (Verhoeff) [J]. Chin J Zool (动物学杂志), 1978, (03): 12-13.
- [2] Gu GG, ed. Shennong's Classic of Material Medical (神农本草经) [M]. Yang PJ, annotated. Beijing: Xueyuan Publishing House, 2002: 291-292.
- [3] Wang MW, Li CY. Research progress on Gansu local medicinal material Longmalu [J]. West J Tradit Chin Med (西部中医药), 2007, (08): 66-67.
- [4] Li TX. Extraction and preparation of chitin and chitosan from *Kromopolites sevenhedini* (Verhoeff) [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 1992, 17: 729-731, 763.
- [5] Ma ZL, Song MS. Determination of trace elements in *Kromopolites sevenhedini* (Verhoeff) [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 1986, 17: 44.
- [6] Zhang SY, Wang YQ, Zhang JF. Experimental study on the anti-cancer effect of Millipede extract *in vivo* [J]. Pharmacol Clin Chin Mater Med (中药药理与临床), 1993, (05): 27-29.
- [7] Fan CL, Li AP. Pharmacological study of *Prospirobolus Joannsi* on anti-inflammation [J]. Chin J Mod Appl Pharm (中国现代应用药学), 1998, 15: 19-21.
- [8] Teng BX, Liu NF. Effects of compound Longmalu tablets on *Helicobacter pylori* [J]. Chin Tradit Pat Med (中成药), 2008, 30: 916-917.
- [9] Zhou YM. Effects of Longmalu extract on immune function of the body [J]. Health Vocat Edu (卫生职业教育), 2006, (09): 127-128.
- [10] He SP. Effects of co-Longmalu tablet on analgesia, anti-inflammation and hemostasia [J]. J Lanzhou Univ Med Sci (兰州大学学报医学版), 2011, 37: 30-32.
- [11] Zhang CY, Teng BX, Liu YL, et al. Protective effects of co-Longmalu tablet for experimental gastric ulcer [J]. West China J Pharm Sci (华西药学杂志), 2008, 23: 52-53.
- [12] Zhang F, Qin JJ, Cheng XR, et al. Chemical constituents from *Inula hupehensis* [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2012, 24: 427-431, 449.
- [13] Wang FZ, Huang Z, Shi XF, et al. Analysis of secondary metabolites produced by *Eurotium* sp. SCSIO F452 isolated from the South China Sea Sediment [J]. Chin J Mar Drugs (中国海洋药物), 2013, 32: 7-12.
- [14] Gao JM, Shen J, Yang X, et al. The constituents of *Russula ochroleuca* Basidiomycetes [J]. Acta Bot Yunnan (云南植物研究), 2001, 23: 385-393.
- [15] Zhang HL, Tian L, Fu HW, et al. Studies on constituents from the fermentation of *Alternaria* sp. [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2005, 30: 351-353.
- [16] Lu D, Wang CY, Liu JP, et al. Chemical constituents from aerial parts of *Dioscorea nipponica*. [J]. Res Pract Chin Med (现代中药研究与实践), 2010, 24: 87-90.
- [17] Wang W, Yang CR, Zhang YJ. Phenolic constituents from the fruits of *Amomum tsaoko* [J]. Acta Bot Yunnan (云南植物研究), 2009, 31: 284-288.
- [18] Tan XJ. Synthesis of ethyl benzoate [J]. Chem Eng (化学工程师), 2003, (05): 63-64.
- [19] Li L, Luo DY, Liu Y. Studies on antibiotic active constituents of Yunnan *Balaps japonensis yunnanensis* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2001, 32: 7-9.
- [20] Huang YP, Zeng GJ, Yang Y, et al. Chemical constituents from *Euphorbia royleana* [J]. J Yunnan Minzu Univ Nat Sci Ed (云南民族大学学报自然科学版), 2021, 30: 205-208.
- [21] Tian T, Wang ZT, Yang YB. Chemical constituents and hypoglycemic activity of *Phlomis tuberosa* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2020, 51: 3131-3138.
- [22] Dong L, Chen M, Li M, et al. A new cyanosides from *Rhodiola bupleuroides* [J]. Acta Pharm Sin (药学学报), 2009, 44: 1383-1386.
- [23] Liu LL, Li XX, Chen Y, et al. Study on phenolic acids from Flos Sophorae [J]. J Tianjin Univ Tradit Chin Med (天津中医药大学学报), 2014, 33: 39-41.