

文冠果花中一个新的单萜类化合物

赵丹丹^{1,2}, 李丹毅¹, 华会明^{1,2}, 李占林^{1,2*}

1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016

2. 沈阳药科大学 基于靶点的药物设计与研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110016

摘要:目的 研究文冠果 *Xanthoceras sorbifolia* 花的化学成分。方法 采用制备薄层色谱、反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、ODS 柱色谱等方法进行分离纯化, 根据理化性质及光谱数据鉴定化合物的结构。结果 从文冠果花的 70%乙醇提取物中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为文冠果酮 A (1)、山柰酚-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (2)、3-*O*-甲基槲皮素 (3)、山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (4)、异槲皮苷 (5)、杨梅素-3-*O*-芸香糖苷 (6)、酪醇 (7)、异东茛菪素 (8)。结论 化合物 1 为一新的单萜类化合物, 并通过 CD 试验确定了绝对构型, 化合物 2~5、8 为首次从文冠果属植物中分离得到。

关键词: 文冠果; 单萜; 文冠果酮 A; 3-*O*-甲基槲皮素; 异东茛菪素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)01-0011-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.01.003

A new monoterpenoid isolated from flowers of *Xanthoceras sorbifolia*

ZHAO Dan-dan^{1,2}, LI Dan-yi¹, HUA Hui-ming^{1,2}, LI Zhan-lin^{1,2}

1. School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

2. Key Laboratory of Structure-Based Drug Design and Discovery, Ministry of Education, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the flowers of *Xanthoceras sorbifolia*. **Methods** The constituents were isolated and purified by preparative TLC and silica gel, Sephadex LH-20, and ODS column chromatographies, and their structures were elucidated on the basis of their physicochemical properties and spectral data. **Results** Eight compounds were obtained and identified as xanthoceron A (1), kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside (2), 3-*O*-methyl-quercetin (3), kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside (4), isoquercitrin (5), myricetin-3-*O*-rutinoside (6), tyrosol (7), and isoscopoletin (8). **Conclusion** Compound 1 is a new monoterpenoid and its absolute configuration is determined by CD technique. Compounds 2—5 and 8 are isolated from the plants of *Xanthoceras* Bge. for the first time.

Key words: *Xanthoceras sorbifolia* Bunge; monoterpenoid; xanthoceron A; 3-*O*-methyl-quercetin; isoscopoletin

文冠果 *Xanthoceras sorbifolia* Bunge 又名木瓜、崖木瓜, 隶属无患子科 (Sapindaceae) 文冠果属, 一属一种, 主要分布于内蒙古、吉林、辽宁等地。文冠果心材、茎枝和果实均可入药, 其茎枝的干燥木部称为文冠木, 为蒙古族习用药材, 蒙药名为西拉·森登, 其味甘、微苦, 性凉, 能祛湿、消肿止痛、敛干黄水, 主要用于治疗风湿性关节炎、风湿内热、皮肤风热等症^[1], 曾列入 1977 年版《中国药典》。近年来, 国内学者分别对文冠果种仁^[2]、果壳^[3]、

果柄^[4]、叶^[5]等不同部位中的化学成分进行了研究。为了寻找该植物新的药用部位, 本实验选取文冠果的花为研究对象, 继曾报道的一些黄酮类化合物之后^[6], 又分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为文冠果酮 A (xanthoceron A, 1)、山柰酚-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside, 2)、3-*O*-甲基槲皮素 (3-*O*-methyl-quercetin, 3)、山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside, 4)、异槲皮苷 (isoquercitrin, 5)、

收稿日期: 2012-09-22

基金项目: 辽宁省博士启动基金资助 (20081037)

作者简介: 赵丹丹 (1987—), 女, 硕士研究生。

*通信作者 李占林 Tel: (024)23986488 E-mail: lizhanlin1030@yahoo.com.cn

网络出版时间: 2012-11-27 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20121127.0910.003.html>

杨梅素-3-*O*-芸香糖苷(myricetin-3-*O*-rutinoside, **6**)、酪醇(tyrosol, **7**)和异东茛菪素(isoscopoletin, **8**)。其中,化合物**1**为一个新的单萜类化合物,化合物**2**~**5**、**8**均为首次从文冠果属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker ARX—300 和 AV—600 核磁共振波谱仪(TMS 为内标,瑞士 Bruker Biospin 公司); Bruker micrOTOF—Q 型高分辨质谱仪(美国 Bruker Daltonics 公司); Bio-Logic MOS—450 型 CD 光谱仪(法国 Bio-Logic 公司); Bruker IFS—55 型红外光谱仪(德国 Bruker Optics 公司); Shimadzu UV—2201 型紫外光谱仪(日本岛津制作所); Hitachi L2130 型高压输液泵及 Hitachi L2400 型紫外检测器(日本日立制作所)。柱色谱硅胶(200~300 目)和薄层用硅胶(青岛海洋化工有限公司); ODS 柱色谱填料(50 μm , 日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 为 GE Healthcare 产品;其他试剂为色谱纯及分析纯试剂。

文冠果花药材于2010年5月采集于内蒙古自治区,由沈阳药科大学中药学院孟大利副教授鉴定为文冠果 *Xanthoceras sorbifolia* Bunge 的花。

2 提取与分离

文冠果干燥花 6.0 kg, 用 10 倍量 70%乙醇溶液加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 提取液减压回收溶剂后静置过夜, 滤过除去水不溶物, 滤液依次用等体积的二氯甲烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取 3 次, 回收溶剂后分别得到二氯甲烷萃取物 150 g、醋酸乙酯萃取物 50 g 和正丁醇萃取物 200 g。其中二氯甲烷萃取物经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮梯度洗脱(100:0→0:100), 流分 Fr. 249~273(石油醚-丙酮 100:16)经制备薄层色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及半制备型高效液相色谱分离纯化, 得到化合物 **1** (5 mg) 和 **7** (13 mg); 流分 Fr. 292~311(石油醚-丙酮 100:20→100:25)经反复 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 得到化合物 **8** (40 mg); 醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇梯度洗脱(100:0→100:80), 流分 Fr. 69~79(二氯甲烷-甲醇 100:3)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 得到化合物 **3** (20 mg); Fr. 145~155(二氯甲烷-甲醇 100:7)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化, 得到化合物 **2** (15 mg); 正丁醇萃取物经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇梯度洗脱(100:0~0:100), 流分 Fr. 102~123(二氯甲烷-甲醇 100:7)经反复

Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 得到化合物 **4** (14 mg); 流分 Fr. 135~145(二氯甲烷-甲醇 100:10)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化, 得到化合物 **5** (10 mg); 流分 Fr. 207~225(二氯甲烷-甲醇 100:80)经反复 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 得到化合物 **6** (24 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶(甲醇), 10%硫酸乙醇溶液显紫色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 211。IR 光谱给出羟基(3 465 cm^{-1})和羰基(1 642 cm^{-1})特征吸收峰。HR-ESI-MS m/z : 207.100 4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 207.099 7, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NaO}_3$), 确定分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 谱低场区给出 1 个烯氢质子信号 δ 5.79 (1H, brs)、1 个醇羟基单峰信号 δ 4.66 (1H, s) 以及 1 组羟甲基信号 δ 4.95 (1H, dd, $J=5.9, 5.2$ Hz, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 3.61 (1H, dd, $J=11.2, 5.9$ Hz, $-\text{CH}_2\text{OH}$) 和 3.48 (1H, dd, $J=11.2, 5.2$ Hz, $-\text{CH}_2\text{OH}$); 高场区给出 2 个甲基单峰信号 δ 1.02 (3H, s) 和 0.90 (3H, s)、1 个甲基双峰信号 δ 1.92 (3H, d, $J=1.3$ Hz) 以及 1 组孤立的亚甲基质子信号 δ 2.82 (1H, d, $J=16.9$ Hz) 和 1.95 (1H, d, $J=16.9$ Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 谱中给出 10 个碳信号, 结合氢谱中质子信号特征, 推测化合物为 1 个多含氧取代的单萜类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 1。碳谱低场区给出 1 个酮羰基碳信号 δ 197.8 和 1 组双键碳信号 δ 164.4, 126.7, 其中 δ 126.7 处的碳信号在 HSQC 谱中与烯质子信号 δ 5.79 相关, 而该烯氢质子在 HMBC 谱中与 δ 19.6 ($\delta_{\text{H}} 1.92$) 处的甲基碳信号存在远程相关, 结合 δ 1.92 处甲基质子信号与 δ 164.4 和 126.7 处双键碳信号的远程相关, 确定结构中存在 1 个 β -甲基- α , β -不饱和酮结构片段。HMBC 谱中, 化合物 **1** 结构中 2 个甲基单峰质子信号分别与对方的碳信号存在远程相关, 此外, 二者与结构中其他碳信号的远程相关完全一致, 确定结构中存在 1 个异丙基片段。其中 δ 1.02 和 0.90 处的 2 个甲基信号分别与 δ 40.0 处的季碳信号和 δ 49.7 处的碳信号在 HMBC 谱中存在远程相关, 而 δ 49.7 处的碳在 HSQC 谱中与 δ 2.82 和 1.95 处亚甲基质子信号相关, 同时 δ 197.8 处的羰基碳以及 126.7 处的烯碳信号均与该亚甲基质子信号存在远程相关, 因此可以认为该亚甲基将 β -甲基- α , β -不饱和酮结构片段和异丙基片段进行连接, 从而可以得到一个完整的异戊二烯片段以及与其尾部相连的另

表1 化合物1的¹H-NMR、¹³C-NMR数据和HMBC相关(DMSO-*d*₆)
Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR data and HMBC correlations of compound 1 (DMSO-*d*₆)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	HMBC (H→C)
1		197.8	
2	5.79 (1H, brs)	126.7	C-4, 6, 10
3		164.4	
4		76.9	
5		40.0	
6 α	2.82 (1H, d, <i>J</i> = 16.9 Hz)	49.7	C-1, 2, 4, 5, 8, 9
6 β	1.95 (1H, d, <i>J</i> = 16.9 Hz)		
7a	3.61 (1H, dd, <i>J</i> = 11.2, 5.9 Hz)	64.6	C-3, 4, 5
7b	3.48 (1H, dd, <i>J</i> = 11.2, 5.2 Hz)		
8	1.02 (3H, s)	23.6	C-4, 5, 6, 9
9	0.90 (3H, s)	25.0	C-4, 5, 6, 8
10	1.92 (3H, d, <i>J</i> = 1.3 Hz)	19.6	C-2, 3, 4
4-OH	4.66 (1H, s)		C-3, 4, 5, 7
7-OH	4.95 (1H, dd, <i>J</i> = 5.9, 5.2 Hz)		C-4, 7

一个异戊二烯片段的头部片段。进一步观察 HMBC 图可以发现, δ 1.92 处的甲基双峰质子信号, 以及 δ 1.02 和 0.90 处的偕二甲基信号均与分子中剩余的 1 个连氧季碳信号 δ 76.9 存在远程相关, 而羟甲基质子信号 δ 3.61 和 3.48 除与 δ 76.9 处的碳信号存在远程相关以外, 还与 δ 40.0 处的季碳和 δ 164.4 处的烯碳信号存在远程相关, 从而可以确定 β -甲基- α , β -不饱和酮结构片段和异丙基片段在另外一端, 通过 δ 76.9 处的季碳信号相连, 并且在该季碳上取代有 1 个羟甲基。该连接方式进一步通过 HMBC 谱中羟甲基片段中醇羟基信号 δ 4.95 与 δ 76.9 处碳信号, 以及另一个醇羟基单峰质子信号 δ 4.66 与 δ 164.4, 76.9, 64.6, 40.0 处碳信号的远程相关得到确证。经与文献报道的该类型单萜化合物的核磁数据^[7-8]比较, 可以确定化合物 1 的平面结构为 4-羟基-4-羟甲基-3, 5, 5-三甲基-2-烯环己酮。其结构由 C-8、C-9、C-5、C-6 和 C-1 构成一个异戊二烯片段, 而这一片段的尾部 (C-1) 和另一个异戊二烯片段 (C-2、C-10、C-3、C-4 和 C-7 构成) 的头部 (C-2) 相连, 并进一步通过环合反应形成六元环状单萜的母核。

利用 NOESY 试验确定了化合物的稳定构象 (图 1), 其中 4 位醇羟基质子与 8 位和 9 位的 2 个甲基质子均有 NOE 相关信号, 而 7 位羟甲基信号仅与 8 位质子信号相关。同时, 8 位甲基质子信号与 6 位的 2 个质子信号均存在 NOE 相关信号, 而 9 位甲基质子信号仅与 6 位 δ 1.95 处的质子信号相关, 此外 6 位另一个质子信号 δ 2.82 又与 7 位羟甲基质

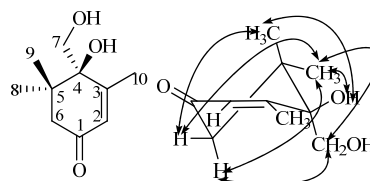


图1 化合物1的结构及主要 NOE 相关

Fig. 1 Structure and key NOE correlations of compound 1

子信号存在 NOE 相关信号, 因此可以确证 δ 2.82 处的 6 位质子、9 位甲基质子和 7 位羟甲基均位于伪直立键上, 且 9 位甲基质子空间朝向和另外 2 个基团相反。

含有 α , β -不饱和酮结构的化合物的绝对构型问题可以在确定化合物稳定构象的前提下, 依据螺旋规则, 由其 CD 图谱中 >300 nm 处 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带或者在 230~260 nm 处 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带的 Cotton 效应来解决^[9], 文献中亦有利用 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带 Cotton 效应来确定 trichodermatide 类衍生物绝对构型的实例^[10]。除上述 2 个吸收带以外, 在该类化合物中的 CD 图谱中往往在 200~220 nm 处会出现 1 个比较强的吸收带, 其成因至今尚不明确。但 Burgstahler 认为此处的 Cotton 效应能够反映 α , β -不饱和酮结构中羰基烯丙位 (α' 位) 伪直立键的空间取向, 而 230~260 nm 处 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带的 Cotton 效应则取决于碳碳双键烯丙位 (羰基 γ 位) 伪直立键的空间取向^[11]。利用该规则, 根据 CD 图谱中 211 和 238 nm 处的均为负性的 Cotton 效应确定了化

合物 **1** 类似物 jasminoside A 的绝对构型^[7]。而在化合物 **1** 的 CD 图谱中, 可以观察到在 213 ($\Delta\epsilon_{213} - 1.2653$) 和 243 nm ($\Delta\epsilon_{243} + 1.7713$) 处分别存在负性的和正性的 Cotton 效应, 如果依据 α , β -不饱和酮结构的螺旋规则或者上述的碳碳双键烯丙位伪直立键的空间取向和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带的 Cotton 效应之间的联系, 根据 243 nm 处正性 Cotton 效应, 判断化合物 **1** 的 4 位的绝对构型应该为 *S*, 但观察其 UV 图谱可以发现, 不同于 jasminoside A 或 trichodermitide 类衍生物分别在 236 nm 处和 255 nm 附近 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁) 给出最大吸收, 化合物 **1** 的 UV 最大吸收波长却在 211 nm, 因此如果根据 243 nm 处的 Cotton 效应来判断化合物的绝对构型可能并不合适, 而如果根据 213 nm 处负性 Cotton 效应判断, 羰基烯丙位即 6 位处于伪直立键的质子应该为 α 取向, 并由此判断化合物的立体构型应如图 2 中所示, 即 4 位手性碳为 *R* 构型。综上所述, 确定化合物 **1** 的结构为 (4*R*)-4-羟基-4-羟甲基-3, 5, 5-三甲基-2-烯环己酮, 命名为文冠果酮 A。该化合物真正的立体构型应进一步通过单晶 X-射线衍射加以确证, 但由于化合物得量较少, 并且还需通过化学衍生化引入重原子才能确定其绝对构型, 所以目前未能开展此项工作。

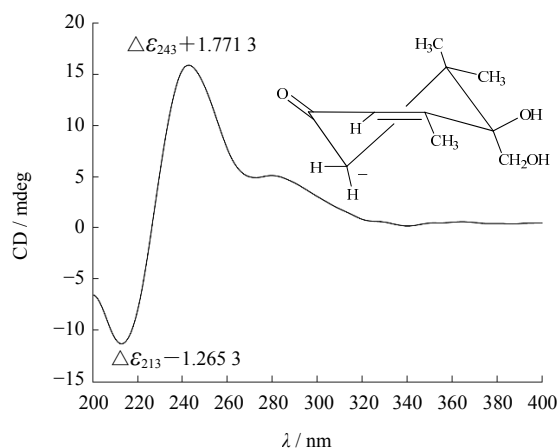


图2 化合物 **1** 的 CD 图谱及羰基烯丙位直立键手性贡献分析
Fig. 2 CD spectrum and analysis on allylic axial chirality contribution of compound **1**

化合物 **2**: 黄色粉末(甲醇)。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.72 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.28 (1H, brs, H-8), 6.10 (1H, brs, H-6), 5.30 (1H, brs, H-1''), 0.80 (3H, d, $J = 5.4$ Hz, H-6''); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.4 (C-2), 133.8 (C-3), 177.1 (C-4), 161.2 (C-5),

99.9 (C-6), 164.5 (C-7), 94.4 (C-8), 160.5 (C-9), 102.5 (C-10), 120.4 (C-1'), 130.5 (C-2', 6'), 115.5 (C-3', 5'), 156.9 (C-4'), 101.7 (C-1''), 70.5 (C-2''), 70.6 (C-3''), 71.3 (C-4''), 70.2 (C-5''), 17.5 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **2** 为山柰酚-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **3**: 黄色针晶(甲醇)。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.71 (1H, brs, 5-OH), 7.54 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.45 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 3.78 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 155.7 (C-2), 137.6 (C-3), 178.0 (C-4), 156.4 (C-5), 98.6 (C-6), 164.2 (C-7), 93.7 (C-8), 161.3 (C-9), 104.2 (C-10), 120.8 (C-1'), 115.4 (C-2'), 145.2 (C-3'), 148.7 (C-4'), 115.7 (C-5'), 120.6 (C-6'), 59.9 (3-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **3** 为 3-*O*-甲基槲皮素。

化合物 **4**: 黄色粉末(甲醇)。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.60 (1H, brs, 5-OH), 10.19 (1H, brs, 4'-OH), 8.02 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.44 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.4 (C-2), 133.2 (C-3), 177.5 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.2 (C-7), 93.7 (C-8), 156.3 (C-9), 104.0 (C-10), 120.9 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 159.9 (C-4'), 101.0 (C-1''), 74.2 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.5 (C-5''), 60.9 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **4** 为山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 黄色粉末(甲醇)。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.64 (1H, brs, 5-OH), 7.57 (2H, m, H-2', 6'), 6.84 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.45 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.4 (C-2), 133.4 (C-3), 177.5 (C-4), 161.3 (C-5), 98.7 (C-6), 164.3 (C-7), 93.6 (C-8), 156.2 (C-9), 104.0 (C-10), 121.2 (C-1'), 116.3 (C-2'), 144.9 (C-3'), 148.5 (C-4'), 115.3 (C-5'), 121.6 (C-6'), 100.9 (C-1''), 74.2 (C-2''), 76.6 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.6 (C-5''), 61.0 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **5** 为异槲皮苷。

化合物 **6**: 黄色粉末(甲醇)。¹H-NMR (300 MHz,

DMSO- d_6) δ : 12.63 (1H, brs, 5-OH), 7.16 (2H, s, H-2', 6'), 6.33 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.38 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 4.39 (1H, brs, H-1'''), 1.00 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6'''); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.4 (C-2), 133.4 (C-3), 177.3 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.2 (C-7), 93.4 (C-8), 156.4 (C-9), 103.9 (C-10), 120.1 (C-1'), 108.6 (C-2', 6'), 145.4 (C-3', 5'), 136.7 (C-4'), 101.0 (C-1''), 73.9 (C-2''), 76.1 (C-3''), 70.1 (C-4''), 76.5 (C-5''), 67.1 (C-6''), 100.7 (C-1'''), 70.4 (C-2'''), 70.5 (C-3'''), 71.9 (C-4'''), 68.2 (C-5'''), 17.7 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为杨梅素-3-*O*-芸香糖苷。

化合物 **7**: 无色针晶(丙酮)。 ^1H -NMR (300 MHz, pyridine- d_5) δ : 11.32 (1H, s, Ar-OH), 7.38 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 7.23 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 5.01 (1H, brs, -CH₂-OH), 4.16 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-8), 3.10 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-7)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **7** 为酞醇。

化合物 **8**: 淡黄色针晶(甲醇)。 ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.36 (1H, s, 6-OH), 7.89 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 7.02 (1H, s, H-5), 7.01 (1H, s, H-8), 6.23 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为异东茛菪素。

参考文献

- [1] 王颖, 姜生, 孟大利, 等. 文冠果的化学成分与生物活性研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2011, 26(4): 269-273.
- [2] Yu L L, Wang X B, Wei X C, *et al.* Triterpenoid saponins from *Xanthoceras sorbifolia* Bunge and their inhibitory activity on human cancer cell lines [J]. *Bioorg Med Chem*, 2012, 22(16): 5232-5238.
- [3] Li Z L, Li X, Li L H, *et al.* Two new triterpenes from the husks of *Xanthoceras sorbifolia* [J]. *Planta Med*, 2005, 71(11): 1068-1070.
- [4] 李巍, 李铄. 文冠果果柄的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(3): 334-337.
- [5] 马养民, 王佩. 文冠果叶化学成分的研究 [J]. 中成药, 2010, 32(10): 1750-1753.
- [6] 赵丹丹, 李丹毅, 魏金霞, 等. 文冠果花化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 29(7): 514-518.
- [7] Machida K, Onodera R, Furuta K, *et al.* Studies of the constituents of *Gardenia* species. I. monoterpenoids from *Gardenia Fructus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(8): 1295-1300.
- [8] Chen Q C, Youn U J, Min B S, *et al.* Pyronane monoterpenoids from the fruit of *Gardenia jasminoides* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(6): 995-999.
- [9] Kirk D N. The chiroptical properties of carbonyl compounds [J]. *Tetrahedron*, 1986, 42(3): 777-818.
- [10] Sun Y, Tian L, Huang J, *et al.* Trichodermitides A—D, novel polyketides from the marine-derived fungus *Trichoderma reesei* [J]. *Org Lett*, 2008, 10(3): 393-396.
- [11] Burgstahler A W, Barkhurst R C. π - π^* Region Cotton effects of cyclic conjugated dienes and enones. Interpretation in terms of allylic axial chirality contributions [J]. *J Am Chem Soc*, 1970, 92(26): 7601-7603.
- [12] 郑万金, 仲英, 孙敬勇, 等. 瓦松的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 859-862.
- [13] Schwingel L, Fasolo D, Holzschuh M, *et al.* Association of 3-*O*-methylquercetin with β -cyclodextrin: complex preparation, characterization and *ex vivo* skin permeation studies [J]. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 2008, 62(1/2): 149-159.
- [14] 张祎, 葛丹丹, 薛婧, 等. 火绒草黄酮类成分的分离与结构鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2011, 28(3): 186-189.
- [15] 程秀丽, 张素琼, 李青山, 等. 罗布麻叶中黄酮类化合物研究 [J]. 中药材, 2007, 30(9): 1086-1088.
- [16] 李春梅, 王涛, 张祎, 等. 中药黄蜀葵花化学成分的分离与鉴定 (I) [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(9): 711-714.
- [17] 苑艳光, 王录全, 吴立军, 等. 刺五加茎的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2002, 19(5): 325-327.
- [18] Plisson F, Huang X C, Zhang H, *et al.* Lamellarins as inhibitors of *P*-glycoprotein-mediated multidrug resistance in a human colon cancer cell line [J]. *Chem Asian J*, 2012, 7(7): 1616-1623.