

• 化学成分 •

榼藤种仁的化学成分研究

熊 慧¹, 王 龙², 姜海琴¹, 向雪川¹, 吴欣妍¹, 梅之南^{1*}

1. 中南民族大学药学院, 湖北 武汉 430074

2. 陇西奇正药材有限责任公司, 甘肃 定西 743000

摘要: **目的** 研究榼藤 *Entada phaseoloides* 种仁的化学成分。**方法** 采用正反相硅胶和制备液相等多种色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。**结果** 从榼藤种仁乙醇提取物中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为 4-甲氧基苄基-*O*-[α -L-吡喃阿拉伯糖基-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-吡喃葡萄糖苷 (1)、芥子醇-*O*-[β -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、2- β -D-吡喃葡萄糖氧基-5-羟基苯乙酸 (3)、2- β -D-吡喃葡萄糖氧基-5-羟基苯乙酸甲酯 (4)、5-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-3-氢苯并 [b] 呋喃-2-酮 (5)、二氢红花菜豆酸-4'- β -D-吡喃葡萄糖苷 (6)、黄麻诺昔 C (7)、1'S,4'S-4'-二氢脱落酸-4'-*O*- β -吡喃葡萄糖苷 (8)。**结论** 化合物 1 为新化合物, 命名为榼藤子苷 F; 化合物 5 为新天然产物, 化合物 2、4~8 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 榼藤子; 酚苷; 倍半萜; 榼藤子苷 F; 芥子醇-*O*-[β -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷; 5-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-3-氢苯并 [b] 呋喃-2-酮

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2017)19-3910-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.19.002

Chemical constituents from seed kernels of *Entada phaseoloides*XIONG Hui¹, WANG Long², JIANG Hai-qin¹, XIANG Xue-chuan¹, WU Xin-yan¹, MEI Zhi-nan¹

1. School of Pharmaceutical Sciences, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

2. Longxi Qizheng Medicinal Materials Co., Ltd., Dingxi 743000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from seed kernels of *Entada phaseoloides*. **Methods** The constituents were isolated and purified by silica gel and preparative HPLC column chromatographic methods, and their structures were identified by means of physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Eight compounds were isolated from 70% ethanol extract of the seed kernels of *E. phaseoloides*, and identified as 4-methoxybenzyl-*O*-[α -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-glucopyranoside (1), sinapyl-*O*-[β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]-*O*- β -D-glucopyranoside (2), 2- β -D-glucopyranosyloxy-5-hydroxy-phenylacetic acid (3), 2- β -D-glucopyranosyloxy-5-hydroxy-phenylacetic acid methyl ester (4), 5-*O*- β -D-glucopyranosyl-3-hydrobenzo [b] furan-2-one (5), dihydrophaseic acid-4'- β -D-glucopyranoside (6), corchoionoside C (7), and 1'S,4'S-4'-dihydroabscisic acid-4'-*O*- β -glucopyranoside (8). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named phaseoloideside F, compound 5 is a new natural product, and compounds 2 and 4—8 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Entada phaseoloides* (L.) Merr.; phenolic glycosides; sesquiterpenes; phaseoloideside F; sinapyl-*O*-[β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]-*O*- β -D-glucopyranoside; 5-*O*- β -D-glucopyranosyl-3-hydrobenzo [b] furan-2-one

榼藤子为豆科榼藤属植物榼藤 *Entada phaseoloides* (L.) Merr. 的干燥种仁, 系傣医习用药材, 味涩、甘, 归肝、肾、大肠经, 主治胃痛、黄疸、痔疮、便秘等病症, 为《中国药典》2015年版收录“七味榼藤子丸”的主药^[1-2]。本研究团队前期

研究发现榼藤子提取物能有效改善胃肠功能^[3], 主要成分榼藤子皂苷具有较强的抗肿瘤和降血糖活性^[4-6]; 榼藤子所含化学成分复杂多样, 前期研究已证实榼藤酰胺和三萜皂苷类成分的存在^[7-8], 为深入探寻榼藤子药效物质基础, 对榼藤子 70%乙醇提取

收稿日期: 2017-06-01

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (31600272); 湖北省自然科学基金青年项目 (2016CFB189)

作者简介: 熊 慧 (1986—), 女, 讲师, 研究方向为民族药物化学成分及药理活性的研究。E-mail: xionghui0311020@163.com

*通信作者 梅之南 (1970—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为创新民族药物的研究与开发。E-mail: meizhinan@163.com

物进行系统分离,得到8个化合物,分别鉴定为4-甲氧基苄基-*O*-[α -*L*-吡喃阿拉伯糖基-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(4-methoxybenzyl-*O*-[α -*L*-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -*D*-glucopyranoside, **1**)、芥子醇-*O*-[β -*D*-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(sinapyl-*O*-[β -*D*-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **2**)、2- β -*D*-吡喃葡萄糖氧基-5-羟基苯乙酸(2- β -*D*-glucopyranosyloxy-5-hydroxy-phenylacetic acid, **3**)、2- β -*D*-吡喃葡萄糖氧基-5-羟基苯乙酸甲酯(2- β -*D*-glucopyranosyloxy-5-hydroxy-phenylacetic acid methyl ester, **4**)、5-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-3-氢苯并[b]呋喃-2-酮(5-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-3-hydrobenzo[b]furan-2-one, **5**)、二氢红花菜豆酸-4'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(dihydrophaseic acid-4'-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **6**)、黄麻诺昔C(corchoionoside C, **7**)、1'*S*,4'*S*-4'-二氢脱落酸-4'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(1'*S*,4'*S*-4'-dihydroabscisic acid-4'-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **8**)。其中化合物**1**为新化合物,命名为榭藤子苷F(phaseoloideside F),化合物**5**为新天然产物,化合物**2**、**4**~**8**为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

BRUKER DRX-500MHz 超导核磁共振仪(德国 Bruker 公司); AutoSpec Premier P776 双聚焦三扇型磁质谱仪(美国 Waters 公司); Ultimate 3000 型色谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); 5C₁₈-MS II Cosmosil 色谱柱(250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m); 柱色谱硅胶和高效薄层板(青岛海洋化工有限公司); ODS 反相硅胶(50 μ m, 日本 YMC 公司); MCI GEL CHP2OP (75~150 μ m, 日本三菱化学株式会社); 对照品 *D*-葡萄糖(质量分数>99%) 和 *L*-阿拉伯糖(质量分数 99%) 购于阿拉丁试剂; 常用分离用试剂均为国药集团化学试剂有限公司分析纯产品, 高效液相色谱溶剂为 Fisher 色谱纯产品。

榭藤子采自云南西双版纳傣族自治州, 经中南民族大学药学院刘新桥副教授鉴定为豆科榭藤属植物榭藤 *Entada phaseoloides* (L.) Merr. 的种仁, 标本(EP-200802) 现存放于中南民族大学民族药物研究院标本室。

2 方法

2.1 提取与分离

榭藤子种仁 8.0 kg, 粉碎, 用 70%乙醇水提取 3 次, 每次 24 h, 提取液减压浓缩, 将所得浸膏 518 g

分散于 10%甲醇水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯和水饱和正丁醇萃取, 得正丁醇萃取物 129 g。正丁醇萃取部位用正相硅胶柱色谱分离(二氯甲烷-甲醇 100:0、97:3、95:5、9:1、8:2、7:3、1:1、3:7、0:100), 所得流分经薄层色谱分析合并得组分 Fr. 1~15。Fr. 8 (19.0 g) 经正相中压柱色谱、反相硅胶柱色谱和半制备 HPLC 制备纯化得化合物 **1** (5.0 mg) 和 **2** (5.0 mg); Fr. 11 (4.9 g) 经反相硅胶柱色谱和半制备 HPLC 分离纯化得化合物 **3** (20.7 mg) 和 **4** (5.8 mg); Fr. 12 (26.8 g) 经正相中压柱色谱、反相硅胶柱色谱和半制备 HPLC 分离纯化得化合物 **5** (10.0 mg); Fr. 6 (2.4 g) 经反相硅胶柱色谱和半制备 HPLC 分离纯化得化合物 **6** (20.0 mg)、**7** (17.0 mg) 和 **8** (35.0 mg)。

2.2 化合物 1 的酸水解和糖衍生化反应^[9-10]

化合物 **1** (2.0 mg) 溶于 4 mL CF₃COOH 水溶液(4 mol/L), 95 $^{\circ}$ C 反应 3 h, 反应产物加水溶解, 醋酸乙酯萃取, 水层减压浓缩, 复溶于无水吡啶, 加入 2 mg *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐, 于 60 $^{\circ}$ C 反应 1.5 h 后, 再加入 10 μ L 邻甲苯异硫氰酸酯, 60 $^{\circ}$ C 继续反应 1 h; 单糖对照品同上述衍生化方法处理。反应液经微孔滤膜滤过后进行 HPLC 分析 [25% CH₃CN-H₂O (含 0.1% CF₃COOH), 体积流量 0.8 mL/min, 250 nm 波长下检测]。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (MeOH), [α]_D²⁵ -45 $^{\circ}$ (*c* 0.38, MeOH), HR-ESI-MS *m/z*: 431.154 4 [*M*-H]⁻ (计算值 431.155 3), 结合 ¹H- 和 ¹³C-NMR 及 DEPT 确定其分子式为 C₁₉H₂₈O₁₁。 ¹H-NMR 谱显示苯环对位取代质子信号 [δ _H 7.34 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-2, 6), 6.87 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-3, 5)]; 连氧苄基质子信号 [δ _H 4.82 (1H, d, *J* = 11.5 Hz), 4.58 (1H, d, *J* = 11.5 Hz)]; 1 个甲氧基质子信号 [δ _H 3.77 (3H, s)]; 同时可见 2 个端基质子信号 [δ _H 4.33 (1H, d, *J* = 7.0 Hz), 4.32 (1H, d, *J* = 7.5 Hz)]; 在 δ _H 3.20~4.35 可见糖上其他质子信号, 提示该化合物含 2 个糖基单元结构。 ¹³C-NMR 结合 DEPT 显示 19 个碳信号, 包含 1 个甲基、3 个亚甲基、13 个次甲基和 2 个季碳信号; 结合 HSQC 可知 δ _C 160.9, 131.0, 114.7 为苯环上碳信号, δ _C 71.6 和 55.7 分别为连氧苄基碳信号和甲氧基碳信号, δ _C 105.2 和 103.0 则为对应的端基碳信号。

化合物 **1** 经酸水解、糖衍生化反应后与对照品比较证实该化合物含有 *D*-葡萄糖基和 *L*-阿拉伯糖

基 ($t_R=14.3$ 、 15.8 min); 结合 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 及 DEPT 数据, 发现化合物 **1** 的波谱数据 (表 1) 与 苜蓿基-6- O - α - L -吡喃葡萄糖基- β - D -吡喃葡萄糖苷^[11] 的数据相比, 仅多出 1 个甲氧基质子信号 δ_{H} 3.77 和 δ_{C} 55.7, 提示化合物 **1** 苯环结构单元上可能存在甲氧基取代。HMBC 谱显示甲氧基质子 δ_{H} 3.77 与

芳碳 δ_{C} 160.9 相关, 端基质子 δ_{H} 4.32 与苜蓿基碳 δ_{C} 71.6 相关, 端基质子 δ_{H} 4.33 与 δ_{C} 69.5 相关, 进一步证实甲氧基和 2 个糖基的连接位置。

综上所述, 化合物 **1** 鉴定为 4-甲氧基苜蓿基- O -[α - L -吡喃阿拉伯糖基-(1 $\rightarrow$ 6)]- β - D -吡喃葡萄糖苷, 结构式见图 1。

表 1 化合物 **1** 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据 (500/125 MHz, CD_3OD)
Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound **1** (500/125 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_{H}	δ_{C} (DEPT)	碳位	δ_{H}	δ_{C} (DEPT)
1	—	131.0 s	3'	3.33 (m)	78.0 d
2	7.34 (d, $J=7.5$ Hz)	131.0 d	4'	3.33 (m)	71.7 d
3	6.87 (d, $J=7.5$ Hz)	114.7 d	5'	3.42 (m)	76.9 d
4	—	160.9 s	6'	4.12 (dd, $J=11.0, 2.0$ Hz), 3.73 (d, $J=11.0$ Hz)	69.6 t
5	6.87 (d, $J=7.5$ Hz)	114.7 d	Ara-1''	4.32 (d, $J=7.0$ Hz)	105.2 d
6	7.34 (d, $J=7.5$ Hz)	131.0 d	2''	4.33 (dd, $J=9.0, 7.0$ Hz)	72.4 d
7	4.89 (d, $J=11.0$ Hz), 4.82 (d, $J=11.0$ Hz)	71.6 t	3''	3.52 (m)	74.3 d
OCH ₃	3.77 (s)	55.7 q	4''	3.80 (m)	69.5 d
Glc-1'	4.33 (d, $J=7.5$ Hz)	103.0 d	5''	3.86 (dd, $J=12.5, 2.5$ Hz), 3.53 (m)	66.6 t
2'	4.32 (t, $J=8.0$ Hz)	75.1 d			

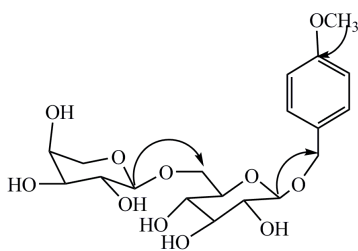


图 1 化合物 **1** 的结构及主要 HMBC 相关

Fig. 1 Structure of compound **1** and key HMBC correlations

化合物 **2**: 白色粉末 (MeOH), ESI-MS m/z : 503 $[\text{M}-\text{H}]^-$. ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.74 (2H, s, H-3, 5), 6.53 (1H, d, $J=15.5$ Hz, H-7), 6.31 (1H, m, H-8), 4.21 (2H, m, H-9), 3.83 (6H, s, $-\text{OCH}_3$); Glc: 5.07 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1), 3.69 (1H, m, H-6), 3.67 (1H, m, H-6), 3.24~3.53 为葡萄糖糖上其他质子信号; Api: 5.46 (1H, brd, $J=2.5$ Hz, H-1), 4.03 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 4.00 (1H, brs, H-2), 3.70 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-4), 3.58 (2H, brs, H-5); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 154.5 (s, C-2, 6), 135.3 (s, C-4), 135.0 (s, C-1), 131.4 (d, C-7), 129.8 (d, C-8), 105.4 (d, C-3, 5), 64.6 (t, C-9); Glc: 102.7 (d, C-1), 78.6 (d, C-2), 78.1 (d, C-3), 78.0 (d, C-5), 71.3 (d, C-4), 62.5

(t, C-6); Api: 110.4 (d, C-1), 80.9 (s, C-3), 78.7 (d, C-2), 75.6 (t, C-4), 65.4 (t, C-5)。以上波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **2** 为芥子醇- O -[β - D -呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- O - β - D -吡喃葡萄糖苷。

化合物 **3**: 白色粉末 (MeOH), ESI-MS m/z : 329 $[\text{M}-\text{H}]^-$. ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.89 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-3), 6.48 (1H, dd, $J=8.4, 2.8$ Hz, H-4), 6.53 (1H, d, $J=2.8$ Hz, H-6), 3.49 (2H, s, H-7); Glc: 4.55 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1), 3.34 (1H, m, H-2), 3.30 (1H, m, H-3), 3.63 (1H, m, H-4), 3.66 (1H, m, H-5), 3.86 (2H, m, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 176.5 (s, C-8), 153.8 (s, C-5), 150.5 (s, C-2), 127.7 (s, C-1), 118.4 (d, C-4), 119.1 (d, C-6), 115.5 (d, C-3), 36.9 (t, C-7); Glc: 104.5 (d, C-1), 78.1 (d, C-3), 77.9 (d, C-5), 75.0 (d, C-2), 71.3 (d, C-4), 62.6 (t, C-6)。以上波谱数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **3** 为 2- β - D -吡喃葡萄糖氧基-5-羟基苯乙酸。

化合物 **4**: 白色粉末 (MeOH), ESI-MS m/z : 343 $[\text{M}-\text{H}]^-$. ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.08 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-3), 6.69 (1H, d, $J=2.8$ Hz, H-6), 6.65 (1H, dd, $J=8.4, 2.8$ Hz, H-4), 3.54 (2H, s, H-7), 3.66

(3H, s, -OMe); Glc: 4.69 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1), 3.69 (1H, m, H-6), 3.31 (1H, m, H-6), 3.31~3.43 为糖上其他质子信号; ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 173.8 (s, C-8), 153.1 (s, C-5), 149.7 (s, C-2), 126.2 (s, C-1), 118.3 (d, C-6), 117.6 (d, C-3), 115.0 (d, C-4), 51.1 (q, -OCH₃), 37.1 (t, C-7); Glc: 103.6 (d, C-1), 77.3 (d, C-3, 5), 74.3 (d, C-2), 73.1 (d, C-4), 63.7 (t, C-6)。以上波谱数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **4** 为 2- β -D-吡喃葡萄糖氧基-5-羟基苯乙酸甲酯。

化合物 **5**: 白色粉末 (MeOH), ESI-MS m/z : 311 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.04 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-7), 6.65 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-4), 6.63 (1H, dd, $J = 8.4, 2.8$ Hz, H-6), 3.65 (2H, s, H-3); Glc: 4.70 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1), 3.86 (1H, dd, $J = 11.0, 2.5$ Hz, H-6a), 3.69 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-6b), 3.35~3.42 为糖上其他质子信号; ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 176.5 (s, C-2), 153.8 (s, C-8), 150.5 (s, C-5), 126.7 (s, C-9), 119.1 (d, C-7), 118.4 (d, C-4), 115.5 (d, C-6), 36.9 (t, C-3); Glc: 104.5 (d, C-1), 78.1 (d, C-3), 77.9 (d, C-5), 75.0 (d, C-2), 71.3 (d, C-4), 62.6 (t, C-6)。以上波谱数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **5** 为 5- O - β -D-吡喃葡萄糖基-3-氢苯并[b]呋喃-2-酮。

化合物 **6**: 无色固体 (MeOH), ESI-MS m/z : 443 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.98 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 6.54 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 5.77 (1H, s, H-14), 4.26 (1H, m, H-3), 3.77 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-11), 3.70 (1H, m, H-11), 2.18 (1H, m, H-2), 2.09 (3H, s, H-10), 1.99 (2H, m, H-2, 4), 1.80 (1H, m, H-4), 1.18 (3H, s, H-13), 0.98 (3H, s, H-12); Glc: 4.38 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1), 3.88 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6), 3.66 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6), 3.36 (1H, m, H-3), 3.31 (1H, m, H-4), 3.28 (1H, m, H-5), 3.15 (1H, m, H-2); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 170.2 (s, C-15), 151.3 (s, C-9), 135.0 (d, C-7), 131.8 (d, C-8), 119.4 (d, C-14), 87.6 (s, C-5), 83.1 (s, C-6), 77.1 (t, C-11), 73.8 (d, C-3), 49.4 (s, C-1), 42.7 (t, C-2, 4), 21.3 (q, C-10), 19.7 (q, C-13), 16.3 (q, C-12); Glc: 103.0 (d, C-1), 78.0 (d, C-3, 5), 75.0 (d, C-2), 71.7 (d, C-4), 62.7 (t, C-6)。以上波谱数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为二氢红花菜豆酸-4'- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 无色固体 (MeOH), ESI-MS m/z : 385

$[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.52 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7), 6.18 (1H, dd, $J = 15.5, 7.8$ Hz, H-8), 5.85 (1H, s, H-4), 4.51 (1H, m, H-9), 2.57 (1H, m, H-2a), 2.16 (1H, m, H-2b), 1.92 (3H, s, H-13), 1.27 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.02 (3H, s, H-11), 0.98 (3H, s, H-12); Glc: 4.96 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1), 4.56 (1H, m, H-6), 4.38 (1H, m, H-6), 4.21 (1H, m, H-5), 4.20 (1H, m, H-4), 4.08 (1H, m, H-2), 3.90 (1H, m, H-3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 198.6 (s, C-3), 164.2 (s, C-5), 133.3 (d, C-7), 133.1 (d, C-8), 127.1 (d, C-4), 79.5 (s, C-6), 73.9 (d, C-9), 50.7 (t, C-2), 42.0 (s, C-1), 25.0 (q, C-11), 23.9 (q, C-12), 22.9 (q, C-10), 19.73 (q, C-13); Glc: 102.1 (d, C-1), 78.9 (d, C-3, 5), 75.4 (d, C-2), 72.9 (d, C-4), 63.0 (t, C-6)。以上波谱数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **7** 为黄麻诺昔 C。

化合物 **8**: 无色固体 (MeOH), ESI-MS m/z : 427 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.43 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-4), 5.88 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-5), 5.78 (1H, s, H-2), 5.72 (1H, s, H-3'), 4.38 (1H, m, H-4'), 1.76 (2H, m, H-5'), 1.66 (6H, s, H-6, 7'), 1.00 (3H, s, H-8'), 0.93 (3H, s, H-9'); Glc: 4.45 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1), 3.86 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-6), 3.63 (1H, m, H-6), 3.18~3.38 为糖上其他质子信号; ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 176.1 (s, C-1), 141.2 (s, C-2'), 140.4 (s, C-3), 136.3 (d, C-5), 130.0 (d, C-4), 127.9 (d, C-2), 124.8 (d, C-3'), 80.7 (s, C-1'), 73.9 (d, C-4'), 42.6 (t, C-5'), 41.0 (s, C-6'), 25.4 (q, C-9'), 23.3 (q, C-8'), 20.5 (q, C-6), 18.9 (q, C-7'); Glc: 102.6 (d, C-1), 77.8 (d, C-3, 5), 74.5 (d, C-2), 71.7 (d, C-4), 62.1 (t, C-6)。以上波谱数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为 1'S,4'S-4'-二氢脱落酸-4'- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 赵应红, 肖永庆, 林艳芳, 等. 傣药麻巴 (楤藤子) 的研究与应用 [J]. 中国民族医药杂志, 2010, 16(6): 52-56.
- [3] 肖二, 熊慧, 赵应红, 等. 楤藤子及其炮制品的急性毒性及对胃肠运动的影响 [J]. 中药材, 2010, 33(11): 1704-1707.
- [4] Mo S, Xiong H, Shu G, *et al.* Phaseoloideside E, a novel natural triterpenoid saponin identified from *Entada phaseoloides*, induces apoptosis in Ec-109 esophageal

- cancer cells through reactive oxygen species generation [J]. *J Pharmacol Sci*, 2013, 122(3): 163-175.
- [5] Zheng T, Shu G, Yang Z, *et al.* Antidiabetic effect of total saponins from *Entada phaseoloides* (L.) Merr. in type 2 diabetic rats [J]. *J Ethnopharmacol*, 2012, 139(3): 814-821.
- [6] 郑涛, 舒广文, 杨詹詹, 等. 榼藤子总皂苷抗糖尿病作用机制的初步研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(5): 615-619.
- [7] Xiong H, Xiao E, Zhao Y H, *et al.* Sulfur-containing amides from *Entada phaseoloides* [J]. *Acta Pharm Sin*, 2010, 45(5): 624-626.
- [8] Xiong H, Mei Z, Yang G, *et al.* Triterpene saponins from *Entada phaseoloides* [J]. *Helv Chim Acta*, 2013, 96(8): 1579-1589.
- [9] 田二丽, 杨光忠, 梅之南, 等. 五叶山小橘化学成分的研究 [J]. 中草药, 2014, 45(10): 1358-1362.
- [10] Xiong H, Ding X, Yang X Z, *et al.* Triterpene saponins from the stems of *Entada phaseoloides* [J]. *Planta Med*, 2014, 80(8/9): 710-718.
- [11] Chassagne D, Crouzet J, Bayonove C L, *et al.* 6-*O*- α -L-Arabinopyranosyl- β -D-glucopyranosides as aroma precursors from passion fruit [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(6): 1497-1500.
- [12] Zhou Y H, Zhang S Y, Guo Q, *et al.* Chemical investigation of the roots of *Polygala sibirica* L. [J]. *Chin J Nat Med*, 2014, 12(3): 225-228.
- [13] Barua A K, Chakrabarty M, Datta P K, *et al.* Phaseoloidin, a homogentisic acid glucoside from *Entada phaseoloides* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(10): 3259-3261.
- [14] Kim J S, Shim S H, Xu Y N, *et al.* Phenolic glycosides from *Pyrola japonica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2004, 52(6): 714-717.
- [15] Han Z, Pinkner J S, Ford B, *et al.* Structure-based drug design and optimization of mannoside bacterial FimH antagonists [J]. *J Med Chem*, 2010, 53(12): 4779-4792.
- [16] 蓝鸣生, 马健雄, 谭昌恒, 等. 红鱼眼化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(9): 1712-1714.
- [17] 杨大松, 李资磊, 杨永平, 等. 青藏大戟的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(9): 1265-1268.
- [18] Vaughan G T, Milborrow B V. Conjugates of the 1',4'-diols of abscisic acid with glucose [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(8): 2441-2446.