

毛酸浆果实化学成分的分离与鉴定

于生洋¹, 夏桂阳^{1,2}, 孙佳文², 丁丽琴¹, 陈丽霞², 邓雁如¹, 邱 峰^{1*}

1. 天津中医药大学中药学院, 天津市现代中药重点实验室, 天津 300193

2. 沈阳药科大学无涯学院, 辽宁 沈阳 110016

摘要: 目的 研究毛酸浆 *Physalis pubescens* 新鲜果实的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱等多种色谱手段进行分离纯化, 通过理化性质和多种波谱分析技术对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果 从毛酸浆新鲜果实 75%乙醇溶液提取物中共分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为蛇床子素(1)、8-甲氧基补骨脂素(2)、异茴芹素(3)、欧前胡素(4)、(-)-橙皮内酯水合物(5)、酸橙素烯醇(6)、1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) ethanone(7)、2,5-二甲氧基对苯醌(8)、对羟基苯乙酸(9)、(S)-methyl 2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl) acetate(10)、pyrocatechol 1-O-β-D-glucopyranoside(11)、benzyl β-D-glucopyranosyl(1→6)-β-D-glucopyranoside(12)、2-phenylethyl-O-β-D-glucopyranoside(13)、对羟基苯丙酸(14)、3,4-二羟基苯丙酸(15)、(1-O-p-coumaroyl)-(6-O-β-glucosyl)-β-glucoside(16)、1-O-trans-cinnamoyl-β-D-glucopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside(17)、N-反式阿魏酰酪胺(18)、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(19)、佛手柑内酯(20)。结论 化合物 1~16 均为首次从酸浆属植物中分离得到; 化合物 17~20 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 毛酸浆果实; 香豆素; 糖苷; 蛇床子素; 8-甲氧基补骨脂素; 异茴芹素; 欧前胡素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)19-4500-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.19.006

Isolation and structural characterization of chemical constituents from fruits of *Physalis pubescens*

YU Sheng-yang¹, XIA Gui-yang^{1,2}, SUN Jia-wen², DING Li-qin¹, CHEN Li-xia², DENG Yan-ru¹, QIU Feng¹

1. Tianjin Key Laboratory of Modern Chinese Medicine, School of Chinese Materia Medica, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

2. Wuya College of Innovation, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the fresh fruits of *Physalis pubescens*. **Methods** Compounds were isolated and purified by repeated column chromatography on silica gel column, Sephadex LH-20 gel column, and preparative HPLC methods. Physicochemical properties and spectroscopic methods were employed for the structure elucidation. **Results** Twenty compounds were obtained and identified as osthole (1), xanthotoxin (2), isopimpinellin (3), imperatorin (4), (-)-meranzin hydrate (5), auraptenol (6), 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) ethanone (7), 2,5-dimethoxybenzoquinone (8), 2-(4-hydroxyphenyl) acetic acid (9), (S)-methyl 2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl) acetate (10), pyrocatechol 1-O-β-D-glucopyranoside (11), benzyl β-D-glucopyranosyl(1→6)-β-D-glucopyranoside (12), 2-phenylethyl-O-β-D-glucopyranoside (13), p-hydroxybenzene propanoic acid (14), 3,4-dihydroxybenzene propionic acid (15), (1-O-p-coumaroyl)-(6-O-β-glucosyl)-β-glucoside (16), 1-O-trans-cinnamoyl-β-D-glucopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside (17), N-trans-feruloyltyramine (18), kaempferol 3-O-β-D-glucopyranoside (19), and bergapten (20), respectively. **Conclusion** Compounds 1~16 are obtained from *Physalis* genus for the first time.

Key words: *Physalis pubescens* L.; coumarins; glucosides; osthole; xanthotoxin; isopimpinellin; imperatorin

毛酸浆 *Physalis pubescens* L. 又名黄姑娘, 为茄科酸浆属一年生草本植物, 原产于南美洲, 在我

国东北三省及内蒙等地均有种植, 具有很高的药用价值^[1-2]。其茎生柔毛, 常多分枝, 分枝处毛较密,

收稿日期: 2018-05-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21472138, 81430095)

作者简介: 于生洋(1993—), 硕士研究生。E-mail: 822121132@qq.com

*通信作者: 邱峰(1967—), 教授, 主要从事中药及天然药物的药效物质基础研究和中药成分体内代谢的研究。

Tel: (022)59596223 E-mail: fengqiu20070118@163.com

叶阔卵形，花单独腋生，果萼卵形，长2~3 cm，直径2~2.5 cm，呈淡黄色，具5棱角和10肋^[3]，果实成熟后可生吃，口味酸甜，色泽鲜艳，呈橙黄色，可以作为食品加工的良好原料^[4]。毛酸浆的带萼果实作为灯笼草药用，性味酸平，入肺经，具有清热解毒、利尿止血之功效^[5-9]；主治咽喉肿痛、腮腺炎、泌尿道炎症、小便不利、尿血等。毛酸浆富含多种活性成分，包括黄酮类、甾体类、苯丙素类等，具有多种生物活性^[10-13]。为进一步明确该植物的活性物质基础，本实验对毛酸浆新鲜果实乙醇提取物的化学成分进行研究，利用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20柱色谱、制备性HPLC等多种分离纯化方法，根据物理化学性质、波谱数据分析对分离纯化得到的20个化合物进行结构鉴定，分别鉴定为蛇床子素（osthol，1）、8-甲氧基补骨脂素（xanthotoxin，2）、异茴芹素（isopimpinellin，3）、欧前胡素（imperatorin，4）、(-)-橙皮内酯水合物[(-)-meranzin hydrate，5]、酸橙素烯醇（auraptenol，6）、1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) ethanone（7）、2,5-二甲氧基对苯醌（2,5-dimethoxybenzoquinone，8）、对羟基苯乙酸 [2-(4-hydroxyphenyl) acetic acid，9]、(S)-methyl 2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl) acetate（10）、pyrocatechol 1-O-β-D-glucopyranoside（11）、benzyl β-D-glucopyranosyl (1→6)-β-D-glucopyranoside（12）、2-phenylethyl-O-β-D-glucopyranoside（13）、对羟基苯丙酸（p-hydroxybenzene propanoic acid，14）、3,4-二羟基苯丙酸（3,4-dihydroxybenzene propionic acid，15）、(1-O-p-coumaroyl)-(6-O-β-glucosyl)-β-glucoside（16）、1-O-trans-cinnamoyl-β-D-glucopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside（17）、N-反式阿魏酰酪胺（N-trans-feruloyltyramine，18）、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷（kaempferol 3-O-β-D-glucopyranoside，19）、佛手柑内酯（bergapten，20）。其中化合物1~16均为首次从酸浆属植物中分离得到，化合物17~20为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker ARX-300型、AV-400型和ARX-600型核磁共振光谱仪（瑞士Bruker公司）；PerkinElmer 241旋光仪（美国PerkinElmer公司）；Waters Xevo G2-S Q/Tof MS（美国Waters公司）；分析型色谱柱为HYPERSIL C₁₈（250 mm×4.6 mm，10 μm，大连伊利特分析仪器有限公司）；制备型色谱柱：YMC

C₁₈（250 mm×20 mm，5 μm）、YMC C₁₈（250 mm×20 mm，10 μm）、柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶GF₂₅₄，青岛海洋化工有限公司；Sephadex LH-20（Pharmacia公司）；氘代试剂为上海皓素化学技术有限公司产品；RP-18柱色谱材料（Merck公司）；色谱用化学试剂为沈阳化学试剂厂、天津大茂试剂公司、天津康科德科技有限公司、山东禹王试剂公司产品，均为分析纯或色谱纯。

毛酸浆新鲜果实采于2011年8月，沈阳市苏家屯地区，药材经沈阳药科大学生药学教研室路金才教授鉴定为茄科酸浆属植物毛酸浆 *Physalis pubescens* L. 的果实。

2 提取与分离

毛酸浆新鲜果实17.5 kg，切碎，用8倍量75%乙醇加热回流提取2次，每次2 h，浓缩提取液，得总提浸膏1420 g，分散到4 L水中，依次用等倍量的石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取，得到石油醚萃取部分49 g，醋酸乙酯萃取部分46 g，正丁醇萃取部分70 g，水层部分浓缩后估算含样品约1246 g，各部分浸膏密封于试剂瓶，置-20 ℃冰箱冷冻保存备用。

石油醚萃取部分经硅胶柱色谱分离，石油醚-醋酸乙酯（100:1→0:100）梯度洗脱，得到10个组分（P1~P10）。P4组分经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20柱色谱和制备薄层色谱进行分离纯化，得到化合物4（46 mg）和20（11 mg）；P6组分经硅胶柱色谱和制备薄层色谱得到化合物1（200 mg）；P7组分经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20柱色谱和制备薄层色谱进行分离纯化，得到化合物2（11 mg）和3（4 mg）；P9组分经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20柱色谱和制备HPLC进行分离纯化，得到化合物6（12 mg）。

醋酸乙酯萃取部分经硅胶柱色谱分离，二氯甲烷-甲醇（100:1→0:100）梯度洗脱，得到9个组分（E1~E9）。E1组分经Sephadex LH-20柱色谱、硅胶柱色谱和制备薄层色谱，得到化合物8（2 mg）；E5组分经硅胶柱色谱、开放ODS柱色谱、制备薄层色谱和制备HPLC进行分离纯化，得到化合物5（9 mg）、9（3 mg）、10（4 mg）、18（6 mg）和19（40 mg）。

正丁醇萃取部分经硅胶柱色谱分离，二氯甲烷-甲醇（100:1→0:100）梯度洗脱，得到12个组分（B1~B12）。B7组分经硅胶柱色谱、开放ODS柱

色谱和制备 HPLC 进行分离纯化, 得到化合物 **13** (7 mg); B11 组分经硅胶柱色谱、开放 ODS 柱色谱、制备 HPLC 和重结晶等方法进行分离纯化, 得到化合物 **11** (14 mg)、**12** (109 mg) 和 **17** (19 mg); B12 组分经硅胶柱色谱、开放 ODS 柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱分离纯化得到化合物 **7** (6 mg) 和 **16** (10 mg)。

水层部分经 AB-8 大孔吸附树脂柱色谱分离, 乙醇-水 (0:100、10:90、30:70、50:50、75:25 和 100:0) 梯度洗脱, 得到 6 个组分 (W1~W6)。W4 组分经开放 ODS 柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱纯化得到化合物 **14** (6 mg) 和 **15** (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色粉末, HR-ESI-MS m/z : 267.099 9 [$M+Na$]⁺ (计算值 267.099 7, C₁₅H₁₆O₃Na), 推测其分子式为 C₁₅H₁₆O₃。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.61 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-4), 7.28 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5), 6.83 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-6), 6.23 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 5.22 (1H, m, H-2'), 3.92 (3H, s, OMe), 3.53 (2H, d, J = 7.3 Hz, H-1'), 1.83 (3H, s, H-4'), 1.66 (3H, s, H-5'); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 161.4 (C-2), 160.3 (C-7), 152.8 (C-8a), 143.7 (C-4), 132.7 (C-3'), 126.2 (C-5), 121.2 (C-2'), 118.0 (C-8), 113.0 (C-4a), 113.0 (C-3), 107.4 (C-6), 56.1 (OMe), 25.8 (C-5'), 22.0 (C-1'), 17.9 (C-4')。综合上述特征, 并与文献数据^[14]进行对照, 鉴定化合物 **1** 为蛇床子素。

化合物 2: 黄色粉末, HR-ESI-MS m/z : 217.050 3 [$M+H$]⁺ (计算值 217.050 1, C₁₂H₉O₄), 推测其分子式为 C₁₂H₈O₄。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.15 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4)、8.12 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 7.68 (1H, s, H-5), 7.10 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-3'), 6.43 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 4.18 (3H, s, 8-OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 160.2 (C-2), 148.3 (C-2'), 147.4 (C-7), 145.8 (C-4), 143.0 (C-8a), 132.3 (C-8), 126.4 (C-6), 116.9 (C-4a), 114.7 (C-3), 114.4 (C-5), 107.5 (C-3'), 61.5 (OMe)。综合上述特征, 并与文献数据^[15]进行对照, 鉴定化合物 **2** 为 8-甲氧基补骨脂素。

化合物 3: 黄色粉末, HR-ESI-MS m/z : 247.060 4 [$M+H$]⁺ (计算值 247.060 6, C₁₃H₁₁O₅), 推测其分子式为 C₁₃H₁₀O₅。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.14 (1H, d, J = 9.8 Hz, H-4), 8.05 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.34 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3'), 6.30 (1H, d, J =

9.8 Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 160.1 (C-2), 149.9 (C-7), 146.8 (C-2'), 144.8 (C-5), 143.6 (C-8a), 140.2 (C-4), 127.7 (C-8), 114.9 (C-6), 113.0 (C-3), 107.3 (C-4a), 106.2 (C-3'), 61.8 (OMe), 61.3 (OMe)。综合上述特征, 并与文献数据^[16]进行对照, 鉴定化合物 **3** 为异茴芹素。

化合物 4: 黄色粉末, HR-ESI-MS m/z : 271.097 4 [$M+H$]⁺ (计算值 271.097 0, C₁₆H₁₅O₃), 推测其分子式为 C₁₆H₁₄O₃。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.70 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 7.36 (1H, s, H-5), 6.82 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-3'), 6.37 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 7.77 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 5.62 (1H, m, H-2"), 5.01 (2H, d, J = 7.1 Hz, H-1"), 1.75 (3H, s, H-4"), 1.73 (3H, s, H-5"); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 160.5 (C-2), 148.6 (C-7), 146.6 (C-2'), 144.3 (C-4), 143.8 (C-8a), 139.7 (C-3"), 131.7 (C-8), 125.9 (C-6), 119.8 (C-2"), 116.5 (C-4a), 114.7 (C-3), 113.1 (C-5), 106.7 (C-3'), 70.2 (C-1"), 25.8 (C-4"), 18.1 (C-5")。综合上述特征, 并与文献数据^[17]进行对照, 鉴定化合物 **4** 为欧前胡素。

化合物 5: 黄色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ -14.3° (*c* 0.435, MeOH), HR-ESI-MS m/z : 279.123 0 [$M+H$]⁺ (计算值 279.123 2, C₁₅H₁₉O₅), 推测其分子式为 C₁₅H₁₈O₅。¹H-NMR (600 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 7.64 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-4), 7.34 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.86 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 6.27 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 3.74 (3H, s, -OMe), 3.59 (1H, d, J = 10.6 Hz, H-2'), 3.37 (2H, overlapped, H-1'), 1.65 (3H, s, H-4'), 1.65 (3H, s, H-5'); ¹³C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 161.8 (C-2), 161.6 (C-7), 154.7 (C-8a), 144.7 (C-4), 127.5 (C-5), 117.7 (C-8), 113.8 (C-4a), 113.4 (C-3), 108.3 (C-6), 78.2 (C-2'), 73.4 (C-3'), 56.6 (-OMe), 26.9 (C-4'), 26.9 (C-5'), 26.4 (C-1')。综合上述特征, 并与文献核磁数据^[18]进行对照, 确定化合物的平面结构。通过与文献的旋光数值^[19]进行比对, 确定 2' 位的立体构型为 *S*, 鉴定化合物 **5** 为 (-)-橙皮内酯水合物。

化合物 6: 无色油状物, HR-ESI-MS m/z : 283.094 8 [$M+Na$]⁺ (计算值 283.094 6, C₁₅H₁₆O₄Na), 推测其分子式为 C₁₅H₁₆O₄。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.17 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 7.81 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-4), 7.43 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 6.96 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-6), 3.08 (1H, dd, J = 13.0, 7.4

Hz, H-1a''), 3.01 (1H, dd, $J = 13.0, 6.9$ Hz, H-1b''), 4.57 (1H, s, H-4''), 4.53 (1H, s, H-4''), 4.31 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2''), 1.79 (3H, s, H-5''), 3.88 (3H, s, OMe); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 163.8 (C-2), 113.2 (C-3), 146.4 (C-4), 114.4 (C-4a), 128.8 (C-5), 109.1 (C-6), 162.6 (C-7), 116.0 (C-8), 154.8 (C-8a), 30.3 (C-1''), 76.2 (C-2''), 148.6 (C-3''), 111.5 (C-4''), 17.5 (C-5''), 56.8 (7-OMe)。综合上述波谱特征，并与文献数据进行对照^[20]，基本一致，鉴定化合物**6**为酸橙素烯醇。

化合物7：黄色粉末，HR-ESI-MS m/z : 197.081 4 [M+H]⁺ (计算值 197.081 4, C₁₀H₁₃O₄)，推测其分子式为 C₁₀H₁₂O₄。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 7.28 (2H, s, H-2, 6), 3.87 (6H, s, 2×OMe), 2.53 (3H, s, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 128.7 (C-1), 107.7 (C-2), 149.3 (C-3), 143.7 (C-4), 149.3 (C-5), 107.7 (C-6), 199.4 (C-7), 26.3 (C-8), 56.9 (2×OMe)。综合上述波谱特征，并与文献数据进行对照^[21]，基本一致，鉴定化合物**7**为 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) ethanone。

化合物8：黄色粉末，HR-ESI-MS m/z : 169.050 5 [M+H]⁺ (计算值 169.050 1, C₈H₉O₄)，推测其分子式为 C₈H₈O₄。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 5.84 (2H, s, H-3, 6), 3.80 (6H, s, 2×OMe); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 186.9 (C-1), 157.4 (C-2), 107.4 (C-3), 186.9 (C-4), 157.4 (C-5), 107.4 (C-6), 56.5 (2×OMe)。综合上述波谱特征，并与文献数据进行对照^[22]，基本一致，鉴定化合物**8**为 2,5-二甲氧基对苯醌。

化合物9：棕色粉末，HR-ESI-MS m/z : 151.039 9 [M-H]⁻ (计算值 151.039 5, C₈H₇O₃)，推测其分子式为 C₈H₈O₃。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.20 (1H, s, COOH), 7.03 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2, 6), 6.78 (1H, s, 4-OH), 6.67 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3, 5), 3.22 (2H, s, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 126.6 (C-1), 129.9 (C-2), 114.9 (C-3), 155.8 (C-4), 114.9 (C-5), 129.9 (C-6), 41.4 (C-7), 172.8 (C-8)。综合上述波谱特征，并与文献数据进行对照^[23]，基本一致，鉴定化合物**9**为对羟基苯乙酸。

化合物10：白色晶体 (甲醇)， $[\alpha]_D^{20} +164^\circ$ (*c* 0.10, MeOH)，HR-ESI-MS m/z : 181.050 4 [M-H]⁻ (计算值 181.050 1, C₉H₉O₄)，推测其分子式为 C₉H₁₀O₄。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.44 (1H,

s, 1-OH), 7.17 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3, 5), 6.71 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2, 6), 5.85 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, 7-OH), 5.00 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-7), 3.58 (3H, s, H-9); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 157.1 (C-1), 115.0 (C-2), 128.0 (C-3), 130.0 (C-4), 128.0 (C-5), 115.0 (C-6), 72.1 (C-7), 173.4 (C-8), 51.6 (C-9)。综合上述波谱特征，并与文献数据进行对照^[24-25]，基本一致，并通过与文献比较化合物的旋光值，确定 7 位的绝对构型为 S，鉴定化合物**10**为 (S)-methyl 2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl) acetate。

化合物11：白色粉末，HR-ESI-MS m/z : 271.082 5 [M-H]⁻ (计算值 271.082 3, C₁₂H₁₅O₇)，推测其分子式为 C₁₂H₁₆O₇。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.20 (1H, brd, $J = 7.9$ Hz, H-2), 6.77 (1H, brt, $J = 7.9$ Hz, H-3), 6.86 (1H, brt, $J = 8.1$ Hz, H-4), 6.96 (1H, brd, $J = 8.1$ Hz, H-5), 4.75 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.30~3.90 (6H, m, H-2'~6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 146.8 (C-1), 148.5 (C-2), 117.1 (C-3), 124.9 (C-4), 121.0 (C-5), 119.0 (C-6), 104.4 (C-1'), 74.9 (C-2'), 77.6 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.3 (C-5'), 62.4 (C-6')。综合上述波谱特征，并与文献数据进行对照^[26]，基本一致，鉴定化合物**11**为 pyrocatechol 1-*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物12：白色粉末，HR-ESI-MS m/z : 433.171 3 [M+H]⁺ (计算值 433.171 0, C₁₉H₂₉O₁₁)，推测其分子式为 C₁₉H₂₈O₁₁。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.40~7.60 (5H, m, H-2~6), 5.01 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-7a), 4.79 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-7b), 4.72 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.82 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.30~4.00 (12H, m, H-2'~6', 2''~6''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 137.7 (C-1), 129.6 (C-2), 129.5 (C-3), 129.3 (C-4), 129.5 (C-5), 119.6 (C-6), 72.5 (C-7), 102.7 (C-1'), 74.3 (C-2'), 77.0 (C-3'), 70.5 (C-4'), 76.2 (C-5'), 69.5 (C-6'), 104.1 (C-1''), 74.3 (C-2''), 76.8 (C-3''), 70.7 (C-4''), 76.7 (C-5''), 61.7 (C-6'')。综合上述波谱特征，并与文献数据进行对照^[27]，基本一致，鉴定化合物**12**为 benzyl β -D-glucopyranosyl(1→6)- β -D-glucopyranoside。

化合物13：白色粉末，HR-ESI-MS m/z : 285.133 5 [M+H]⁺ (计算值 285.133 8, C₁₄H₂₁O₆)，推测其分子式为 C₁₄H₂₀O₆。¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 7.40~7.60 (5H, m, H-2~6), 2.98 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7), 4.23 (2H, m, H-8), 4.87 (1H, d, $J = 7.8$ Hz,

H-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 139.7 (C-1), 129.8 (C-2), 129.1 (C-3), 126.9 (C-4), 129.1 (C-5), 129.8 (C-6), 37.0 (C-7), 64.8 (C-8), 105.1 (C-1'), 72.1 (C-2'), 79.0 (C-3'), 70.9 (C-4'), 75.5 (C-5'), 63.2 (C-6'); ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.10~7.30 (5H, m, H-2~6), 2.85 (2H, m, H-7), 3.94 (1H, m, H-8a), 3.63 (1H, m, H-8b), 4.18 (1H, d, J =7.8 Hz, H-1'), 2.95 (1H, m, H-2'), 3.13 (1H, t, J =8.8 Hz, H-3'), 3.03 (1H, m, H-4'), 3.08 (1H, m, H-5'), 3.66 (1H, m, H-6a), 3.42 (1H, m, H-6b); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 138.7 (C-1), 128.9 (C-2), 128.3 (C-3), 126.1 (C-4), 128.3 (C-5), 128.9 (C-6), 35.7 (C-7), 69.5 (C-8), 102.9 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.9 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.8 (C-5'), 61.1 (C-6')。综合上述波谱特征，并与文献数据进行对照^[28]，基本一致，鉴定化合物 13 为 2-phenylethyl- O - β -D-glucopyranoside。

化合物 14：白色粉末，HR-ESI-MS m/z : 165.055 5 [$\text{M}-\text{H}$]⁻ (计算值 165.055 7, C₉H₉O₃)，推测其分子式为 C₉H₁₀O₃。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.72 (2H, d, J =8.5 Hz, H-2, 6), 7.06 (2H, d, J =8.5 Hz, H-3, 5), 2.84 (2H, t, J =7.7 Hz, H-7), 2.56 (2H, t, J =7.7 Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 133.8 (C-1), 131.1 (C-2), 117.0 (C-3), 157.6 (C-4), 117.0 (C-5), 131.1 (C-6), 38.0 (C-7), 32.1 (C-8), 177.8 (C-9)。综合上述波谱特征，并与文献数据进行对照^[29]，基本一致，鉴定化合物 14 为对羟基苯丙酸。

化合物 15：白色粉末，HR-ESI-MS m/z : 181.050 4 [$\text{M}-\text{H}$]⁻ (计算值 181.050 6, C₉H₉O₄)，推测其分子式为 C₉H₁₀O₄。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.68 (1H, d, J =2.1 Hz, H-2), 6.70 (1H, d, J =8.1 Hz, H-5), 6.55 (1H, dd, J =8.1, 2.1 Hz, H-6), 2.78 (2H, t, J =7.6 Hz, H-7), 2.55 (2H, t, J =7.6 Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 134.6 (C-1), 117.2 (C-2), 145.4 (C-3), 147.0 (C-4), 117.2 (C-5), 121.3 (C-6), 38.0 (C-7), 32.3 (C-8), 177.9 (C-9)。综合上述波谱特征，并与文献数据进行对照^[30]，基本一致，鉴定化合物 15 为 3,4-二羟基苯丙酸。

化合物 16：白色粉末，HR-ESI-MS m/z : 487.145 5 [$\text{M}-\text{H}$]⁻ (计算值 487.145 7, C₂₁H₂₇O₁₃)，推测其分子式为 C₂₁H₂₈O₁₃。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 7.13 (2H, d, J =8.5 Hz, H-2, 6), 7.51 (2H, d, J =8.5 Hz, H-3, 5), 7.96 (1H, d, J =15.9 Hz, H-7), 6.56 (1H,

d, J =15.9 Hz, H-8), 4.79 (1H, d, J =9.9 Hz, H-1'), 5.03 (1H, d, J =7.7 Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 126.2 (C-1), 131.2 (C-2), 117.2 (C-3), 162.1 (C-4), 117.2 (C-5), 131.2 (C-6), 146.8 (C-7), 114.8 (C-8), 166.8 (C-9), 105.7 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.7 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.8 (C-5'), 69.9 (C-6'), 96.4 (C-1''), 74.5 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.2 (C-4''), 78.8 (C-5''), 62.9 (C-6'')[。]综合上述波谱特征，并与文献数据进行对照^[31]，基本一致，鉴定化合物 16 为 (1-*O*-*p*-coumaroyl)-(6-*O*- β -glucosyl)- β -glucoside。

化合物 17：白色粉末，HR-ESI-MS m/z : 495.147 5 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺ (计算值 495.147 8, C₂₁H₂₈O₁₂Na₁)，推测其分子式为 C₂₁H₂₈O₁₂。 ^1H -NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.30~7.60 (5H, m, H-2~6), 7.72 (1H, d, J =16.0 Hz, H-7), 6.48 (1H, d, J =16.0 Hz, H-8), 4.24 (1H, d, J =7.8 Hz, H-1'), 5.48 (1H, d, J =7.6 Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 135.7 (C-1), 129.6 (C-2), 130.2 (C-3), 135.7 (C-4), 130.2 (C-5), 129.6 (C-6), 148.0 (C-7), 118.3 (C-8), 167.2 (C-9), 96.1 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.6 (C-4'), 77.9 (C-5'), 69.6 (C-6'), 104.7 (C-1''), 74.1 (C-2''), 78.0 (C-3''), 71.1 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.8 (C-6'')[。]综合上述波谱特征，并与文献数据进行对照^[32]，基本一致，鉴定化合物 17 为 1-*O*-*trans*-cinnamoyl- β -D-glucopyranosyl-(1→6)- β -D-glucopyranoside。

化合物 18：无色油状物，HR-ESI-MS m/z : 314.139 9 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (计算值 314.139 2, C₁₈H₂₀NO₄)，推测其分子式为 C₁₈H₁₉NO₄。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.45 (1H, d, J =15.7 Hz, H-7), 7.14 (1H, s, H-2), 7.07 (2H, d, J =8.2 Hz, H-2', 6'), 7.03 (1H, d, J =8.1 Hz, H-6), 6.82 (1H, d, J =8.1 Hz, H-5), 6.75 (2H, d, J =8.2 Hz, H-3', 5'), 6.47 (1H, d, J =15.7 Hz, H-8), 3.48 (2H, t, J =7.3 Hz, H-1'), 2.78 (2H, t, J =7.3 Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 128.3 (C-1), 111.5 (C-2), 149.2 (C-3), 149.7 (C-4), 116.5 (C-5), 123.4 (C-6), 142.0 (C-7), 118.8 (C-8), 169.2 (C-9), 131.3 (C-1'), 130.8 (C-2'), 116.3 (C-3'), 156.8 (C-4'), 116.3 (C-5'), 130.8 (C-6'), 42.6 (C-1''), 35.8 (C-2''), 56.5 (OMe)[。]综合上述波谱特征，并与文献数据进行对照^[33]，基本一致，鉴定化合物 18 为 *N*-反式阿魏酰酷胺。

化合物 19：黄色结晶 (甲醇)，HR-ESI-MS m/z : 447.093 5 [$\text{M}-\text{H}$]⁻ (计算值 447.093 3, C₂₁H₁₉O₁₁)，

推测其分子式为 $C_{21}H_{20}O_{11}$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.05 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, brs, H-8), 6.21 (1H, brs, H-6), 5.47 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1''), 3.09~3.59 (6H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 156.2 (C-2), 133.2 (C-3), 177.5 (C-4), 104.0 (C-4a), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.2 (C-7), 93.7 (C-8), 156.4 (C-8a), 120.9 (C-1'), 130.9 (C-2'), 115.1 (C-3'), 160.0 (C-4'), 115.1 (C-5'), 130.9 (C-6'), 100.8 (C-1''), 74.2 (C-2''), 77.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 76.4 (C-5''), 60.8 (C-6'')。

综合上述波谱特征，并与文献数据进行对照^[34]，基本一致，鉴定化合物 **19** 为山柰酚-3-*O*-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 20：黄色粉末，HR-ESI-MS *m/z*: 217.050 4 [M+H]⁺ (计算值 217.050 1, $C_{12}H_9O_4$)，推测其分子式为 $C_{12}H_8O_4$ 。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.13 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-4), 7.57 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 7.12 (1H, s, H-8), 7.00 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-3'), 6.25 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-3), 4.25 (3H, s, -OMe); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 161.2 (C-2), 158.4 (C-7), 152.8 (C-8a), 149.6 (C-5), 144.8 (C-2'), 139.3 (C-4), 112.7 (C-6), 112.6 (C-3), 106.5 (C-4a), 105.0 (C-3'), 93.9 (C-8), 60.1 (OMe)。综合上述特征，并与文献数据^[15]进行对照，鉴定化合物 **20** 为佛手柑内酯。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第1卷) [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [2] 许亮, 王荣祥, 杨燕云, 等. 中国酸浆属植物药用资源研究 [J]. 中国野生植物资源, 2009, 28(1): 21-23.
- [3] 孙星衍. 神农本草经 [M]. 太原: 山西科学出版社, 1990.
- [4] 李金昶, 赵晓亮, 崔秀君, 等. 黄菇娘浆果的营养成分分析 [J]. 营养学报, 1997(4): 487-489.
- [5] 张斯雯. 毛酸浆化学成分及其生物活性的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [6] 张辉, 陈重, 李夏, 等. 毛酸浆宿萼的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(11): 1787-1790.
- [7] 杨蒙, 陈重, 李笑然, 等. 毛酸浆宿萼的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2013, 44(3): 253-256.
- [8] 贾远敏, 陈重, 许琼明, 等. 毛酸浆浆果的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(9): 1086-1090.
- [9] 朱海林, 王振洲, 郑炳真, 等. 毛酸浆果实的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(5): 732-735.
- [10] 杨炳友, 李晓毛, 刘艳, 等. 毛酸浆的研究进展 [J]. 中草药, 2017, 48(14): 2979-2987.
- [11] Xia G Y, Li Y, Sun J W, et al. Withanolides from the stems and leaves of *Physalis pubescens* and their cytotoxic activity [J]. *Steroids*, 2016, 115: 136-146.
- [12] Xia G Y, Huang Y Y, Xia M J, et al. A new eremophilane glycoside from the fruits of *Physalis pubescens* and its cytotoxic activity [J]. *Nat Prod Res*, 2017, 31(23): 2737-2744.
- [13] Xia G Y, Yao T, Zhang B Y, et al. Withapubesides A-D: Natural inducible nitric oxide synthase (iNOS) inhibitors from *Physalis pubescens* [J]. *Org Biomol Chem*, 2017, 15(47): 10016-10023.
- [14] Basile A, Sorbo S, Spadaro V, et al. Antimicrobial and antioxidant activities of coumarins from the roots of *Ferulago campestris* (Apiaceae) [J]. *Molecules*, 2009, 14(3): 939-952.
- [15] Elgamal M H A, Elewa N H, Elkhrisy E A M, et al. ¹³C NMR chemical shifts and carbon-proton coupling constants of some furocoumarins and furochromones [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18(1): 139-143.
- [16] Thastrup O, Lemmich J. Furocoumarin glucosides of *Angelica archangelica* subspecies *Litoralis* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(9): 2035-2037.
- [17] Bergendorff O, Dekermendjian K, Nielsen M, et al. Furanocoumarins with affinity to brain benzodiazepine receptors *in vitro* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(6): 1121-1124.
- [18] Rosselli S, Maggio A, Bellone G, et al. Antibacterial and anticoagulant activities of coumarins isolated from the flowers of *Magydaris tomentosa* [J]. *Plant Med*, 2007, 73(2): 116-120.
- [19] Cai J N, Basnet P, Wang Z T, et al. Coumarins from the fruits of *Cnidium monnieri* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(4): 485-488.
- [20] Zhou P, Takaishi Y, Duan H, et al. Coumarins and bicooumarin from *Ferula sumbul*: Anti-HIV activity and inhibition of cytokine release [J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(6): 689-697.
- [21] Fujita M, Yamada M, Nakajima S, et al. *O*-methylation effect on the carbon-13 nuclear magnetic resonance signals of ortho-disubstituted phenols and its application to structure determination of new phthalides from *Aspergillus silvaticus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(7): 2622-2627.
- [22] 程永现, 周俊, 丁中涛. 粗梗木莲的酚性成分 [J]. 云南植物研究, 2000, 22(3): 365-367.
- [23] 段礼新, 余正江, 冯宝民, 等. 复方三子养亲汤中酚酸类成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(11): 679-681.
- [24] Huang H R, Xu J H, Xu Y, et al. Preparation of

- (*S*)-mandelic acids by enantioselective degradation of racemates with a new isolate *Pseudomonas putida* [J]. *Tetrahedron-Asymmetr*, 2005, 16(12): 2113-2117.
- [25] Polisetti D R, Yokum T S, Guzel M, et al. Optically active mandelic acid derivatives and their preparation. WO: 2008051563 A1 [P]. 2008-05-02.
- [26] Itoh A, Tanahashi T, Ikejima S, et al. Five phenolic glycosides from *Alangium Chinense* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(1): 95-98.
- [27] Rosa S D, Giulio A D, Tommonaro G. Aliphatic and aromatic glycosides from the cell cultures of *Lycopersicon esculentum* [J]. *Phytochemistry*, 2013, 42(4): 1031-1034.
- [28] 巩升帅, 刘艳丽, 李 艳, 等. 平卧菊三七的化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2016, 47(11): 1856-1860.
- [29] 管惠娟, 张 雪, 屠凤娟, 等. 铁皮石斛化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(12): 1873-1876.
- [30] 孟令杰, 刘百联, 张 英, 等. 地骨皮化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(15): 2139-2142.
- [31] Saito R, Kuchitsu K, Ozeki Y, et al. Spatiotemporal metabolic regulation of anthocyanin and related compounds during the development of marginal picotee petals in *Petunia hybrida* (Solanaceae) [J]. *J Plant Res*, 2007, 120(4): 563-568.
- [32] Latza S, Ganßer D, Berger R G. Carbohydrate esters of cinnamic acid from fruits of *Physalis peruviana*, *Psidium guajava* and *Vaccinium vitis-idaea* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(2): 481-485.
- [33] Tanaka H, Yatsuhashi S, Yasuda T, et al. A new amide from the leaves and twigs of *Litsea auriculata* [J]. *J Nat Med*, 2009, 63(3): 331-334.
- [34] Kishore P H, Reddy M V B, Gunasekar D, et al. A new coumestan from *Tephrosia calophylla* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(2): 194-196.