

• 化学成分 •

中国沙棘籽粕中 2 个新的黄酮苷类化合物

高雯¹, 张静^{1,2}, 陈超¹, 孔德云^{1*}

1. 上海医药工业研究院 创新药物与制药工艺重点实验室, 上海 200040

2. 山东鲁抗医药股份公司研发中心, 山东 济宁 272100

摘要: 目的 对中国沙棘 *Hippophae rhamnoides* ssp. *sinensis* 籽粕的化学成分进行研究。方法 采用多种色谱方法进行分离纯化, 运用多种谱学方法鉴定化合物的结构。结果 从中国沙棘籽粕的 70%乙醇提取物中分离得到 3 个化合物, 分别鉴定为山柰酚-3-*O*-[(2*E*)-2, 6-二甲基-6-羟基-2, 7-辛二烯酰-(1→6)]-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷-7-*O*-[(2*E*)-2, 6-二甲基-6-羟基-2, 7-辛二烯酰-(1→3)]-α-*L*-吡喃鼠李糖苷 (**1**)、山柰酚-3-*O*-[(2*E*)-2, 6-二甲基-6-羟基-2, 7-辛二烯酰-(1→6)]-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷-7-*O*-[(2*E*)-2, 6-二甲基-6-羟基-2, 7-辛二烯酰-(1→2)]-α-*L*-吡喃鼠李糖苷 (**2**)、异鼠李素-3-*O*-β-*D*-芸香糖苷 (**3**)。结论 化合物 **1** 和 **2** 均为新的黄酮苷, 分别命名为沙棘黄酮苷 A 和沙棘黄酮苷 B。

关键词: 中国沙棘籽粕; 黄酮苷; 沙棘黄酮苷 A; 沙棘黄酮苷 B; 异鼠李素-3-*O*-β-*D*-芸香糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)01-0006-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.01.002

Two new flavonoid glycosides isolated from seed residue of *Hippophae rhamnoides* ssp. *sinensis*GAO Wen¹, ZHANG Jing^{1,2}, CHEN Chao¹, KONG De-yun¹

1. State Key Laboratory of New Drug & Pharmaceutical Process, Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 200040, China

2. Shandong Lukang Pharmaceutical Co., Ltd., Jining 272100, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the seed residue of *Hippophae rhamnoides* ssp. *sinensis*. **Methods** Various chromatographic methods were employed to isolate the compounds and their structures were established by detailed spectroscopic analysis. **Results** Three compounds were isolated from 70% ethanol extract from the seed residue of *H. rhamnoides* ssp. *sinensis* and identified as kaempferol-3-*O*-[(2*E*)-2, 6-dimethyl-6-hydroxy-2, 7-octadienoyl-(1→6)]-β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)-β-*D*-glucopyranoside-7-*O*-[(2*E*)-2, 6-dimethyl-6-hydroxy-2, 7-octadienoyl-(1→3)]-α-*L*-rhamnopyranoside (**1**), kaempferol-3-*O*-[(2*E*)-2, 6-dimethyl-6-hydroxy-2, 7-octadienoyl-(1→6)]-β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)-β-*D*-glucopyranoside-7-*O*-[(2*E*)-2, 6-dimethyl-6-hydroxy-2, 7-octadienoyl-(1→2)]-α-*L*-rhamnopyranoside (**2**), and isorhamnetin-3-*O*-β-*D*-rutinoside (**3**). **Conclusion** Compounds **1** and **2** are new flavonoid glycosides, named seabuckthorn flavonoid glycoside A and seabuckthorn flavonoid glycoside B, respectively.

Key words: seed residue of *Hippophae rhamnoides* L. ssp. *sinensis* Rousi; flavonoid glycoside; seabuckthorn flavonoid glycoside A; seabuckthorn flavonoid glycoside B; isorhamnetin-3-*O*-β-*D*-rutinoside

中国沙棘, 又名醋柳, 为蒙古族、藏族习用药材, 其性酸、涩、温, 归脾、肺、胃、心经, 用于健脾消食, 止咳祛痰, 活血散瘀。20 世纪 70 年代研究人员曾对中国沙棘进行过细致的研究, 主要集中在中国沙棘油及其保健功能方面^[1], 大量的中国沙棘籽粕或用于牲畜饲料或直接丢弃。近年来, 随着植物资源再利

用意识的提高, 对提取籽油后的中国沙棘籽粕, 人们也进行了较多的研究和利用。有研究者对中国沙棘籽粕中具有多种生物活性的原花青素^[2]等进行了研究^[3-4], 但是中国沙棘籽粕的系统化学成分报道较少。笔者曾从该部位中分离出带有单萜结构的黄酮苷^[5-6], 本实验在进一步的化学成分研究中, 又分离得到了 3

收稿日期: 2012-11-12

作者简介: 高雯, 男, 湖南人, 助理研究员, 主要从事天然产物和中药的新药研发。Tel: (021)62479808-736 E-mail: gerry5685@163.com

*通信作者 孔德云 E-mail: deyunk@yahoo.com.cn

网络出版时间: 2012-12-19 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20121219.1645.007.html>

个黄酮苷类化合物,分别鉴定为山柰酚-3-*O*-[(2*E*)-2,6-二甲基-6-羟基-2,7-辛二烯酰-(1→6)]-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖基-7-*O*-[(2*E*)-2,6-二甲基-6-羟基-2,7-辛二烯酰-(1→3)]-α-*L*-吡喃鼠李糖苷(kaempferol-3-*O*-[(2*E*)-2,6-dimethyl-6-hydroxy-2,7-octadienoyl-(1→6)]-β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)-β-*D*-glucopyranoside-7-*O*-[(2*E*)-2,6-dimethyl-6-hydroxy-2,7-octadienoyl-(1→3)]-α-*L*-rhamnopyranoside, **1**)、山柰酚-3-*O*-[(2*E*)-2,6-二甲基-6-羟基-2,7-辛二烯酰-(1→6)]-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖基-7-*O*-[(2*E*)-2,6-二甲基-6-羟基-2,7-辛二烯酰-(1→2)]-α-*L*-吡喃鼠李糖苷(kaempferol-3-*O*-[(2*E*)-2,6-dimethyl-6-hydroxy-2,7-octadienoyl-(1→6)]-β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)-β-*D*-glucopyranoside-7-*O*-[(2*E*)-2,6-dimethyl-6-hydroxy-2,7-octadienoyl-(1→2)]-α-*L*-rhamnopyranoside, **2**)、异鼠李素-3-*O*-β-*D*-芸香糖苷(isorhamnetin-3-*O*-β-*D*-rutinoside, **3**)。其中化合物**1**和**2**为两个带有单萜结构的新黄酮苷,分别命名为沙棘黄酮苷A和沙棘黄酮苷B。

1 仪器和试剂

UV759S 紫外分光光度仪(上海精科公司);P-341 型旋光仪(美国 Perkin Elmer 公司);制备型液相色谱仪,包括 LC—8A 型泵和 SPD—M10A 型检测器(日本岛津制作所);Inova—400 型核磁共振波谱仪(美国 Varian 公司);Q—TOF micro YA019 型四极杆飞行时间质谱仪(美国 Waters 公司)。YMC-ODS 制备色谱柱(250 mm×20 mm, 5 μm),日本 YMC 公司;GF254 薄层色谱板和柱色谱硅胶为烟台芝罘黄务硅胶开发试验厂产品;D-101 大孔吸附树脂为沧州宝恩吸附材料科技有限公司产品;羟丙基葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 为 GE Healthcare 公司产品。乙醇(工业级,分析纯),上海振兴化工一厂;甲醇、三氯甲烷等其他试剂(分析纯),中国医药集团上海化学试剂公司。

中国沙棘籽粕为中国沙棘籽提油后的残渣(青海康普生物科技股份有限公司提供),中国沙棘经青海康普生物科技股份有限公司曹闽生副研究员鉴定为 *Hippophae rhamnoides* L. ssp. *sinensis* Rousi。

2 提取与分离

沙棘籽粕 2 kg,加 8 倍量 70%乙醇在 45 °C 提取 2 次,每次 1 h,合并提取液,减压浓缩至约 2 L,以 10%乙醇溶解,滤过,滤液上 D-101 大孔吸附树脂柱,洗脱体积流量为 1.5 BV/h,依次用 10%乙醇

和 70%乙醇洗脱,每个梯度洗脱 7 个柱体积,合并得 2 个洗脱馏份 Fr. A (58.2 g) 和 Fr. B (30.7 g)。Fr. B 经硅胶柱色谱,分别用三氯甲烷-甲醇-水(9:1:0.1、8:2:0.2、7:3:0.5、6:4:1)梯度洗脱,得到 Fr. 1~6, Fr. 4 (3.5 g) 经反复硅胶柱(三氯甲烷-甲醇-水 10:1:0.1、6:1:0.1、2:1:0.1)、Sephadex LH-20 (甲醇)和制备型液相色谱(流动相为甲醇-水 35:65,检测波长为 254 nm,体积流量为 6 mL/min,柱温为 30 °C)分离,得到化合物**1** (6 mg) 和**2** (4 mg)。Fr. 6 (2.0 g) 经制备型液相色谱(流动相为甲醇-水 30:70,检测波长为 254 nm,体积流量为 6 mL/min,柱温为 30 °C)分离,得到化合物**3** (12 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:黄色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ -53.2 (*c* 0.05, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 266.5, 347.5。ESI-MS *m/z*: 1 111 [M+Na]⁺, ESI-MS *m/z*: 1 087 [M-H]⁻, 提示相对分子质量为 1 088。高分辨质谱 HR-ESI-MS *m/z*: 1 111.400 6 [M+Na]⁺ (计算值 1 111.399 8), 确定其分子式为 C₅₃H₆₈O₂₄, 不饱和度为 20。化合物**1** 的 ESI-MS 二级质谱显示 *m/z* 941 [M-H-166]⁻, 775 [M-H-166-146]⁻, 597 [M-H-161-162-166]⁻, 提示含有 3 个糖基和 2 个质量数为 166 的片段。¹H-NMR (表 1) 的低场部分 δ 6.45 (1H, brs) 和 6.86 (1H, brs) 为 2 个芳香质子信号, δ 8.08 (2H, d, *J* = 9.0 Hz) 和 6.86 (2H, d, *J* = 8.5 Hz) 为另外 4 个芳香质子信号, 提示该黄酮苷元为山柰酚。在 ¹H-NMR 中, δ 5.58 (1H, brs)、5.69 (1H, brs) 和 4.62 (1H, brs) 为糖基的 3 个端基质子信号, 结合 HMQC 可知 ¹³C-NMR (表 1) 谱中 δ 98.2、98.1 和 104.3 为 3 个糖基的端基碳信号。由 δ 1.17 (3H, d, *J* = 8.0 Hz) 可知有 1 个吡喃鼠李糖基, 对照文献可知^[7], 另 2 个糖基为吡喃葡萄糖基, 据此推导苷元为山柰酚, 连有 1 个吡喃鼠李糖基和 2 个吡喃葡萄糖基。HMBC 谱中, 由吡喃鼠李糖基的 H-1" (δ 5.58) 与 C-7 (δ 161.2)、吡喃葡萄糖基 I 的 H-1"" (δ 5.69) 与 C-3 (δ 133.3)、吡喃葡萄糖基 II 的 H-1"" (δ 4.62) 与葡萄糖基 I 上 C-2"" (δ 83.0) 等具有远程相关可知, 鼠李糖基连在山柰酚的 C-7 位, 而 C-3 位连接 1 个槐二糖基 [β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖基]。上述结构共有 33 个碳原子, 这样分子中还有 20 个碳原子。¹H-NMR 谱显示, δ 5.89 (1H, dd, *J* = 17.5, 10.5 Hz), 5.16 (1H, d, *J* = 17.5 Hz) 和 4.98 (1H,

d, $J = 10.5$ Hz) 呈现 3 个质子组成 1 对烯键上的 ABX 单取代系统; 再根据 δ 2.18 (2H, m), 1.80 (6H, s), 1.52 (2H, t, $J = 8.0$ Hz), 1.18 (6H, s), 6.88 (2H, t, $J = 8.5$ Hz) 信号, 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ 中的 4 个 $-\text{CH}_3$ (δ 27.8, 27.6, 12.2, 12.3), 6 个 $-\text{CH}_2$ (δ 23.2, 22.9, 40.5, 40.6, 111.2, 111.3), 4 个 $-\text{CH}$ (δ 145.8, 145.5, 143.0, 142.6), 4 个季 C (δ 127.0, 126.5, 71.3, 71.2) 和 2 个 $\text{C}=\text{O}$ (δ 167.0 和 166.9) 信号, 以及 HMQC、HMBC 谱提供的信息, 推定结构中含有 2 个单萜酰基片段; 对照文献数据^[7]推定该单萜结构为 2, 6-二甲基-6-羟基-2, 7-辛二烯酰。 $^{13}\text{C-NMR}$ 中显示的 δ 98.2, 67.3, 73.7, 70.1, 68.7 和 17.9 信号与文献报道的吡喃鼠李糖基的一致^[8], 提示其中 1 个单萜酰基连接在吡喃鼠李糖基的 C-3 位。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中, 葡萄糖基 II 上 6'''' (δ 63.7) 比葡萄糖基 I 的 6'''' (δ 60.5) 向低场移动, 说明葡萄糖基 II 的 6'''' 位有取代, 与文献数据^[9]比较可知另一个单萜酰基连接在葡萄糖基 II 的 C-6 位。 $^1\text{H-NMR}$ 可见 2 个单萜上的 β -烯质子 3''' (δ 6.81, t, $J = 7.0$ Hz) 和 3'''' (δ 6.83, t, $J = 7.0$ Hz), 与文献比较均处于较低场, 而 Z 式的 β -烯质子一般处于较高场, 其化学位移约在 δ 6.06^[8], 故可确定 2 个单萜酰基上烯键的构型均为 E 式。据此, 化合物 1 的结构确定为山柰酚-3-O-[(2E)-2, 6-二甲基-6-羟基-2, 7-辛二烯酰-(1 \rightarrow 6)]- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)- β -D-葡萄糖基-7-O-[(2E)-2, 6-二甲基-6-羟基-2, 7-辛二烯酰-(1 \rightarrow 3)]- α -L-吡喃鼠李糖基, 为新化合物, 命名为沙棘黄酮苷 A。结构见图 1。本课题组曾报道过 1 个连有单萜酰基的新黄酮苷结构^[5], 认为单萜连接在吡喃鼠李糖基的 C-4 位上, 并给出 $^{13}\text{C-NMR}$ 归属为 δ : 98.5 (Rha-1), 69.0 (Rha-2), 70.1 (Rha-3), 73.8 (Rha-4), 67.4 (Rha-5), 18.0 (Rha-6)。现经仔细对比文献数据, 如果该单萜连接在鼠李糖基的 C-4 位, 则鼠李糖基的 C-3 位碳化学位移应为 δ 67.9, 与报道的归属位移值相差较大。故原先报道该单萜酰基连接在鼠李糖基上的位置有误, 该单萜应连接在鼠李糖基的 C-3 位, 特在此予以更正。

化合物 2: 黄色无定型粉末, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -44.7^\circ$ (c 0.05, MeOH); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 266.8, 348.2; ESI-MS m/z : 1 111 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1 087 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 提示相对分子质量为 1 088。高分辨质谱 HR-ESI-MS m/z : 1 111.399 5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 1 111.399 8), 提示其分子式为 $\text{C}_{53}\text{H}_{68}\text{O}_{24}$, 不饱和度为 20。化合物 2 的 ESI-MS (negative) 二级质谱显示, m/z 941 $[\text{M}-\text{H}-166]^-$,

775 $[\text{M}-\text{H}-166-146]^-$, 597 $[\text{M}-\text{H}-161-162-166]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (表 1) 的低场部分可见 2 个芳香质子 δ 6.46 (1H, brs) 和 6.84 (1H, brs) 信号, 在 δ 8.08 (2H, d, $J = 9.0$ Hz) 和 6.89 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) 可见 4 个芳香质子信号, 提示该黄酮苷元为山柰酚。在 $^1\text{H-NMR}$ 谱中, δ 5.67 (1H, brs), 5.69 (1H, brs) 和 4.60 (1H, brs) 为 3 个糖基的端基质子信号, 结合 HMQC 谱提供的信息可知 $^{13}\text{C-NMR}$ (表 1) 谱中 δ 95.3, 98.1 和 104.3 为 3 个糖基的端基碳信号, 由 δ 1.16 (3H, d, $J = 5.0$ Hz) 可知有 1 个吡喃鼠李糖基和 2 个吡喃葡萄糖基^[7]。HMBC 谱中, 由吡喃鼠李糖基的 H-1'' (δ 5.67) 与 C-7 (δ 161.2)、吡喃葡萄糖基 I 的 H-1'''' (δ 5.69) 与 C-3 (δ 133.2)、吡喃葡萄糖基 II 的 H-1'''''' (δ 4.60) 与吡喃葡萄糖基 I 上 C-2'''' (δ 83.0) 等具有远程相关可知, 吡喃鼠李糖基连在山柰酚的 C-7 位, 而 C-3 位连接 1 个槐二糖基 [β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃葡萄糖基]。对照化合物 2 与 1 的高分辨质谱、氢谱及碳谱显示两者数据基本一致, 化合物 2 亦含有山柰酚苷元, 1 个吡喃鼠李糖基和 2 个吡喃葡萄糖基及 2 个单萜酰基。经仔细对比化合物 2 和 1 的碳谱数据, 仅吡喃鼠李糖基的碳谱信号发生变化, 化合物 2 为 δ 95.3 (C-1''), 71.8 (C-2''), 68.5 (C-3''), 71.9 (C-4''), 70.1 (C-5''), 17.8 (C-6''), 对比文献数据^[7]可知 1 个单萜酰基取代位置为吡喃鼠李糖基的 C-2 位。 $^1\text{H-NMR}$ 谱可见 2 个单萜上的 β -烯质子 3''' (δ 6.81, t, $J = 7.0$ Hz) 和 3'''' (δ 6.82, t, $J = 7.0$ Hz), 对比文献报道^[8]可知单萜酰基烯键的构型均为 E 式。故化合物 2 鉴定为山柰酚-3-O-[(2E)-2, 6-二甲基-6-羟基-2, 7-辛二烯酰-(1 \rightarrow 6)]- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃葡萄糖基-7-O-[(2E)-2, 6-二甲基-6-羟基-2, 7-辛二烯酰-(1 \rightarrow 2)]- α -L-吡喃鼠李糖基, 为新化合物, 命名为沙棘黄酮苷 B。结构见图 1。

为进一步确证新化合物中所含糖的构型, 分别取沙棘黄酮苷 A 和沙棘黄酮苷 B (各 5 mg) 加入 2 mol/L HCl (2 mL) 回流 3 h, 回流液弱碱中和, 真空抽干, 抽干物中加入 5 mg 盐酸羟胺及醋酐、吡啶 (各 1 mL) 放置过夜, 反应所得物直接 GC 分析, 同时按上法制备 D-葡萄糖和 L-鼠李糖的糖腈乙酸酯衍生物作为对照。气相色谱条件: AB-5 毛细管柱 (30 m \times 0.32 mm, 0.25 μm); 柱温 100 $^\circ\text{C}$; 程序升温 (10 $^\circ\text{C}/\text{min}$) 至 250 $^\circ\text{C}$, 保持 250 $^\circ\text{C}$ 5 min; 进样口、检测器温度为 250 $^\circ\text{C}$; 进样体积 2 μL ; 分流比 20 : 1; 载气为氮气。D-葡萄糖的乙酰化物出峰时间为 16.201 min, L-

表1 化合物1和2的¹H-NMR (500 MHz) 和¹³C-NMR (125 MHz) 的波谱数据 (DMSO-*d*₆)
Table 1 ¹H-NMR (500 MHz) and ¹³C-NMR (125 MHz) data of compounds 1 and 2 (DMSO-*d*₆)

碳位	化合物 1		化合物 2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
2		156.1		156.0
3		133.3		133.2
4		177.6		177.6
5		160.2		160.2
6	6.45 (1H, brs)	99.3	6.46 (1H, brs)	99.7
7		161.2		161.2
8	6.86 (1H, brs)	94.6	6.84 (1H, brs)	94.5
9		155.9		155.7
10		105.7		105.6
1'		120.6		120.5
2', 6'	8.08 (2H, d, <i>J</i> = 9.0 Hz)	131.0	8.08 (2H, d, <i>J</i> = 9.0 Hz)	131.0
3', 5'	6.86 (2H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	115.2	6.89 (2H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	115.2
4'		161.0		161.0
Rha				
1''	5.58 (1H, brs)	98.2	5.67 (1H, brs)	95.3
2''	4.08 (1H, m)	67.3	5.11 (1H, m)	71.8
3''	4.98 (1H, m)	73.7	4.08 (1H, m)	68.5
4''	3.10 (1H, m)	70.1	3.67 (1H, m)	71.9
5''	3.58 (1H, m)	68.7	3.58 (1H, m)	70.1
6''	1.17 (3H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)	17.9	1.16 (3H, d, <i>J</i> = 5.0 Hz)	17.8
单萜酰基 I				
1'''		167.0		166.9
2'''		127.0		126.6
3'''	6.81 (1H, t, <i>J</i> = 7.0 Hz)	143.0	6.81 (1H, t, <i>J</i> = 7.0 Hz)	142.6
4'''	2.18 (2H, m)	23.2	2.19 (2H, m)	23.0
5'''	1.52 (2H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)	40.6	1.54 (2H, brs)	40.5
6'''		71.3		71.2
7'''	5.89 (1H, dd, <i>J</i> = 17.5, 10.5 Hz)	145.8	5.71 (1H, dd, <i>J</i> = 17.0, 10.5 Hz)	145.7
8'''	5.16 (1H, d, <i>J</i> = 17.5 Hz)	111.3	5.05 (1H, d, <i>J</i> = 17.0 Hz)	111.2
9'''	1.80 (3H, s)	12.2	1.50 (3H, s)	12.1
10'''	1.18 (3H, s)	27.8	1.23 (3H, s)	27.6
Glc I				
1''''	5.69 (1H, brs)	98.1	5.69 (1H, brs)	98.1
2''''	3.49 (1H, m)	83.0	3.50 (1H, m)	83.0
3''''	3.45 (1H, m)	76.3	3.45 (1H, m)	76.2
4''''	3.15 (1H, m)	69.6	3.15 (1H, m)	69.5
5''''	3.44 (1H, m)	76.2	3.44 (1H, m)	76.2
6''''	3.28 (1H, m), 3.50 (1H, m)	60.5	3.28 (1H, m), 3.50 (1H, m)	60.4
Glc II				
1'''''	4.62 (1H, d, <i>J</i> = 6.0 Hz)	104.3	4.60 (1H, brs)	104.3
2'''''	3.11 (1H, m)	74.6	3.09 (1H, m)	74.5
3'''''	3.12 (1H, m)	77.5	3.13 (1H, m)	77.4
4'''''	3.15 (1H, m)	69.9	3.16 (1H, m)	69.8
5'''''	3.12 (1H, m)	77.5	3.13 (1H, m)	77.4
6'''''	3.35 (1H, m)	63.7	3.28 (1H, m)	63.7
单萜酰基 II				
1''''''		166.9		166.9
2''''''		126.5		126.5

续表 1

碳位	化合物 1		化合物 2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
3''''''	6.83 (1H, t, $J = 7.0$ Hz)	142.6	6.82 (1H, t, $J = 7.0$ Hz)	142.6
4''''''	2.18 (2H, m)	22.9	2.15 (2H, m)	22.9
5''''''	1.52 (2H, d, $J = 8.0$ Hz)	40.5	1.52 (2H, brs)	40.5
6''''''		71.2		71.3
7''''''	5.89 (1H, dd, $J = 17.5, 10.5$ Hz)	145.5	5.71 (1H, dd, $J = 17.0, 10.5$ Hz)	145.5
8''''''	5.16 (1H, d, $J = 17.5$ Hz)	111.2	5.05 (1H, d, $J = 17.0$ Hz)	111.2
9''''''	1.80 (3H, s)	12.3	1.50 (3H, s)	12.1
10''''''	1.18 (3H, s)	27.6	1.23 (3H, s)	27.7

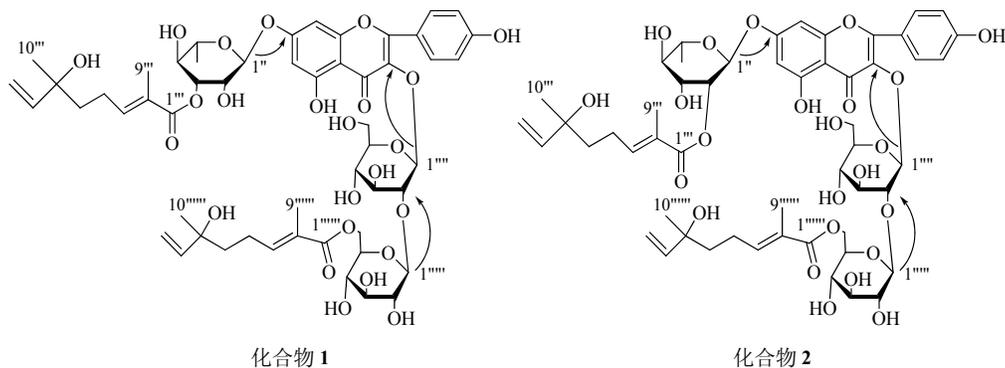


图 1 化合物 1 和 2 的结构及主要 HMBC 相关

Fig. 1 Structures and key HMBC correlations of compounds 1 and 2

鼠李糖的乙酰化物出峰时间为 13.027 min。沙棘黄酮苷 A 和沙棘黄酮苷 B 的水解糖乙酰化物分别与 *D*-葡萄糖乙酰化物和 *L*-鼠李糖乙酰化物 GC 出峰时间一致，确定结构中所含糖的类型为 *D*-葡萄糖和 *L*-鼠李糖。

化合物 3: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 647.27 [$M + Na$] $^+$, 623.04 [$M - H$] $^-$, 提示相对分子质量为 624; 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ 确定其分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.34 (1H, s, H-6), 6.70 (1H, s, H-8), 7.89 (1H, s, H-2'), 6.70 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.55 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 5.53 (1H, s, Rha-H-1), 5.50 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 157.4 (C-2), 132.7 (C-3), 176.8 (C-4), 160.5 (C-5), 99.2 (C-6), 161.9 (C-7), 94.9 (C-8), 156.2 (C-9), 105.9 (C-10), 120.9 (C-1'), 113.0 (C-2'), 148.4 (C-3'), 150.5 (C-4'), 114.9 (C-5'), 122.9 (C-6'), 101.0 (Glc-C-1), 74.4 (Glc-C-2), 76.4 (Glc-C-3), 70.1 (Glc-C-4), 77.0 (Glc-C-5), 63.1 (Glc-C-6), 100.8 (Rha-C-1), 70.5 (Rha-C-2), 70.5 (Rha-C-3), 71.9 (Rha-C-4), 68.7 (Rha-C-5), 18.0 (Rha-C-6); 以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 3 为异鼠李素-3-*O*- β -*D*-芸香糖苷。

参考文献

- [1] 武福亨. 苏联的沙棘系列药物 [J]. 沙棘, 1991(2): 38-41.
- [2] 梅金龙, 胡长鹰, 唐年初, 等. 沙棘籽粕原花青素提取纯化工艺研究 [J]. 中国油脂, 2010, 35(7): 50-53.
- [3] 金海英. 沙棘籽原花青素提取物抗氧化作用研究 [J]. 沙棘, 2005, 18(1): 35-37.
- [4] 樊金玲, 武涛, 陶冠军, 等. 沙棘籽原花色素寡聚体和多聚体的研究 [J]. 中草药, 2007, 38(9): 1292-1298.
- [5] 张静, 翁小香, 高雯, 等. 中国沙棘中一个新的黄酮醇苷 [J]. 中国医药工业杂志, 2011, 42(4): 265-267.
- [6] Zhang J, Gao W, Cao M S, *et al.* Three new flavonoids from the seeds of *Hippophae rhamnoides* subsp. *sinensis* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2012, 14(12): 1122-1129.
- [7] Murakami T, Kohno K, Kishi A, *et al.* Medicinal food stuffs. XIX. Absolute stereostructures of canavalioides, a new entkaurane-type diterpene glycoside, and gladiatoides A1, A2, A3, B1, B2, B3, C1, and C2, new acylated flavonol glycosides, from sword bean, the seeds of *Canavalia gladiata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(11): 1673-1680.
- [8] Okada Y, Koyama K, Takahashi K, *et al.* *Gleditsia* saponins I. Structure of monoterpene moieties of *Gleditsia* saponin C [J]. *Planta Med*, 1980, 40(10): 185-192.
- [9] 陈维. 青藏高原沙棘属植物资源与品质评价 [D]. 成都: 四川大学, 2007.