

## 枫杨树皮化学成分的研究

高 双<sup>1,2</sup>, 叶开河<sup>1,2</sup>, 张 英<sup>1,2</sup>, 周光雄<sup>1,2\*</sup>

1. 暨南大学药学院 中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632

2. 中药药效物质基础与创新药物研究重点实验室, 广东 广州 510632

**摘要:** 目的 研究枫杨 *Pterocarya stenoptera* 树皮的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、ODS、Sephadex LH-20、HPLC 及重结晶等分离纯化手段对枫杨树皮 90%乙醇提取物的氯仿和醋酸乙酯萃取部位进行分离纯化, 并根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从枫杨树皮中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为算盘子酮 (1)、羽扇豆-1 $\beta$ , 3 $\beta$ -二醇 (2)、乌苏酸 (3)、白桦脂酸 (4)、2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ -trihydroxyurs-12-en-28-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (5)、(4S)-4, 8-二羟基-1-四氢萘酮 (6)、4-甲氧基-5-羟基-1-四氢萘酮 (7)、(4S)-4-羟基-1-四氢萘酮 (8)、杨梅苷 (9)、30-norlupan-28-oic acid (10)、杨梅素 (11)、槲皮素-3-O-(2"-没食子酰基)-鼠李糖苷 (12)、齐墩果酸 (13) 和 3, 3'-二甲氧基鞣花酸-4'-O- $\beta$ -D-吡喃木糖苷 (14)。结论 化合物 1~14 为首次从枫杨中分离得到, 其中化合物 5、7~14 为首次从枫杨属植物中分离得到。

**关键词:** 枫杨; 算盘子酮; (4S)-4, 8-二羟基-1-四氢萘酮; 杨梅素; 3, 3'-二甲氧基鞣花酸-4'-O- $\beta$ -D-吡喃木糖苷

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)07-0803-05

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.07.005

## Chemical constituents from barks of *Pterocarya stenoptera*

GAO Shuang<sup>1,2</sup>, YE Kai-he<sup>1,2</sup>, ZHANG Ying<sup>1,2</sup>, ZHOU Guang-xiong<sup>1,2</sup>

1. Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, Pharmacy College, Jinan University, Guangzhou 510632, China

2. Guangdong Province Key Laboratory of Pharmacodynamic Constituents of Chinese Materia Medica and New Drugs Research, Guangzhou 510632, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents in the barks of *Pterocarya stenoptera*. **Methods** The chemical constituents in chloroform and ethyl acetate fractions of 90% ethanol extract from the barks of *P. stenoptera* were isolated and purified by column chromatography over silica gel, ODS, Sephadex LH-20 columns, preparative HPLC, and recrystallization. The structures of the isolated compounds were identified on the basis of physicochemical properties and spectral data analyses. **Results** Fourteen compounds were obtained and identified as glochidone (1), lup-20(29)-en-1 $\beta$ , 3 $\beta$ -diol (2), ursolic acid (3), betulinic acid (4), 2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ -trihydroxyurs-12-en-28-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (5), (4S)-4, 8-dihydroxy-1-tetralone (6), 5-hydroxy-4-methoxy- $\alpha$ -tetralone (7), (4S)-4-hydroxy-1-tetralone (8), myricitrin (9), 30-norlupan-28-oic acid (10), myricetin (11), quercetin-3-O-(2"-galloyl)-rhamnoside (12), oleanolic acid (13), and 3, 3'-di-O-methyl ellagic acid-4'-O- $\beta$ -D-xylopyranoside (14). **Conclusion** Compounds 1—14 are isolated from the plant for the first time, and compounds 5 and 7—14 are obtained from the plants in *Pterocarya* Kunth. for the first time.

**Key words:** *Pterocarya stenoptera* C. DC.; glochidone; (4S)-4, 8-dihydroxy-1-tetralone; myricetin; 3, 3'-di-O-methyl ellagic acid-4'-O- $\beta$ -D-xylopyranoside

枫杨 *Pterocarya stenoptera* C. DC. 为胡桃科枫杨属植物, 在我国广泛分布于华北、华中、华南及西南各地, 常生长于河滩或阴湿山坡, 各地多作为行道树。其味辛、温, 有小毒, 具有祛风除湿、消肿止痛、解热杀虫的功效, 主治湿疹、过敏性皮炎、牙痛以及各类真菌性皮肤病和细菌性脓疮。现代药

理学研究表明枫杨具有抗肿瘤、抗病毒、杀灭钉螺、治疗牛皮癣等多种作用<sup>[1-2]</sup>。目前, 关于枫杨化学成分的报道非常少, 本实验对枫杨树皮 90%乙醇提取物的氯仿和醋酸乙酯萃取部位进行了深入的化学成分研究, 从氯仿萃取物中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为算盘子酮 (glochidone, 1)、羽扇豆-1 $\beta$ , 3 $\beta$ -

收稿日期: 2013-01-30

基金项目: 广东省自然科学基金团队项目 (8351063201000003); 暨南大学 211 工程项目

作者简介: 高 双 (1987—), 女, 满族, 辽宁锦州人, 硕士生, 研究方向为中药及天然药物活性成分研究。

Tel: 15915846741 E-mail: gaoshuang870119@yahoo.cn

\*通信作者 周光雄, 教授, 博士生导师。Tel: (020)85221469 E-mail: guangxzh@sina.com

二醇 [lup-20(29)-en-1 $\beta$ , 3 $\beta$ -diol, **2**]、乌苏酸 (ursolic acid, **3**)、白桦脂酸 (betulinic acid, **4**)、2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ -trihydroxyurs-12-en-28-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**5**)、(4*S*)-4, 8-二羟基-1-四氢萘酮 [(4*S*)-4, 8-dihydroxy-1-tetralone, **6**]、4-甲氧基-5-羟基-1-四氢萘酮 (5-hydroxy-4-methoxy- $\alpha$ -tetralone, **7**)、(4*S*)-4-羟基-1-四氢萘酮 [(4*S*)-4-hydroxy-1-tetralone, **8**]；从醋酸乙酯部位分离得到 6 个化合物，分别鉴定为杨梅苷 (myricitrin, **9**)、30-norlupan-28-oic acid (**10**)、杨梅素 (myricetin, **11**)、槲皮素-3-*O*-(2''-没食子酰基)-鼠李糖苷 (quercetin-3-*O*-2''-galloyl-rhamnoside, **12**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **13**)、3, 3'-二甲氧基鞣花酸-4'-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃木糖苷 (3, 3'-di-*O*-methyl ellagic acid-4'-*O*- $\beta$ -*D*-xylopyranoside, **14**)。化合物 **1**~**14** 为首次从枫杨中分离得到，化合物 **5**、**7**~**14** 为首次从枫杨属植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

Avance—300 超导核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司)，LCQ Advantage MAX 质谱仪 (美国 Finnigan 公司)，安捷伦 1200 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司)，Sephadex LH-20 (瑞典 Pharmacia 公司)，薄层色谱用硅胶 (青岛海洋化工厂)，ODS (日本 YMC)，色谱纯甲醇 (山东禹王有限公司)，分析纯化学试剂 (天津富宇精细化工有限公司)。

枫杨树皮药材采自安徽省六安市金寨县，由暨南大学药学院生药学教研室周光雄教授鉴定为胡桃科枫杨属植物枫杨 *Pterocarya stenoptera* C. DC. 的干燥树皮。

### 2 提取与分离

枫杨树皮粗粉约 7.2 kg，用 90%乙醇渗漉法提取 3 次，合并提取液减压浓缩至无醇味。浸膏加蒸馏水混悬，依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯萃取 3 次，减压浓缩，分别得到氯仿部位 62 g、醋酸乙酯部位 200 g。氯仿部位经硅胶柱色谱分离，石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱得到 13 个馏份，得到的馏份经过反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 及重结晶等手段分离纯化得到化合物 **1**~**8**，醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱分离，醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱得到 15 个馏份，得到的馏份经过反复硅胶柱色谱、反相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 及 HPLC 等手段分离纯化得到化合物 **9**~**14**。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**：淡黄色结晶 (氯仿)，薄层展开后香

草醛-浓硫酸显紫色，ESI-MS  $m/z$ : 423.5 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.10 (1H, d,  $J$  = 10.4 Hz, H-1), 5.78 (1H, d,  $J$  = 10.4 Hz, H-2), 2.40 (1H, m, H-19), 1.92 (1H, m, H-21), 1.12 (3H, s, H-23), 1.10 (3H, s, H-24), 1.07 (3H, s, H-25), 1.06 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-27), 0.80 (3H, s, H-28), 4.58 (1H, s, H-29), 4.70 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-29), 1.68 (3H, s, H-30); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 159.9 (C-1), 125.1 (C-2), 205.5 (C-3), 44.6 (C-4), 53.4 (C-5), 19.2 (C-6), 33.7 (C-7), 39.5 (C-8), 44.3 (C-9), 41.7 (C-10), 21.4 (C-11), 25.0 (C-12), 38.2 (C-13), 43.1 (C-14), 27.3 (C-15), 35.4 (C-16), 43.0 (C-17), 48.1 (C-18), 47.9 (C-19), 150.7 (C-20), 29.7 (C-21), 39.9 (C-22), 27.8 (C-23), 21.2 (C-24), 18.0 (C-25), 16.4 (C-26), 14.4 (C-27), 19.0 (C-28), 109.5 (C-29), 19.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[3]</sup>，故鉴定化合物 **1** 为算盘子酮。

化合物 **2**：白色粉末状固体 (氯仿)，薄层展开后香草醛-浓硫酸显紫色，ESI-MS  $m/z$ : 465.7 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3.42 (1H, q,  $J$  = 7.2, 3.0 Hz, H-1), 3.24 (1H, q,  $J$  = 10.8, 6.0 Hz, H-3), 2.39 (1H, m, H-19), 1.93 (1H, m, H-21), 0.94 (3H, s, H-23), 1.04 (3H, s, H-24), 0.90 (3H, s, H-25), 0.75 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-27), 0.79 (3H, s, H-28), 4.55 (1H, s, H-29), 4.67 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-29), 1.67 (3H, s, H-30); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 80.0 (C-1), 38.6 (C-2), 76.7 (C-3), 39.1 (C-4), 52.5 (C-5), 19.0 (C-6), 35.1 (C-7), 42.4 (C-8), 49.3 (C-9), 44.6 (C-10), 24.8 (C-11), 26.1 (C-12), 39.1 (C-13), 39.9 (C-14), 28.5 (C-15), 36.6 (C-16), 43.9 (C-17), 49.0 (C-18), 54.1 (C-19), 151.8 (C-20), 30.8 (C-21), 41.0 (C-22), 28.8 (C-23), 17.2 (C-24), 12.9 (C-25), 15.9 (C-26), 15.4 (C-27), 19.0 (C-28), 110.4 (C-29), 20.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[4]</sup>，故鉴定化合物 **2** 为羽扇豆-1 $\beta$ , 3 $\beta$ -二醇。

化合物 **3**：白色粉末状固体 (氯仿-甲醇)，薄层展开后香草醛-浓硫酸显紫色，ESI-MS  $m/z$ : 455 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 3.00 (1H, d,  $J$  = 11.0, 5.1 Hz, H-3), 5.13 (1H, t,  $J$  = 3.3 Hz, H-12), 1.14 (3H, s, H-23), 0.95 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, s, H-26), 1.12 (3H, s, H-27), 0.78 (3H, s, H-28), 0.91 (3H, d,  $J$  = 6.2 Hz, H-29), 0.81 (3H, d,  $J$  = 6.4 Hz, H-30); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 39.8 (C-1), 28.6 (C-2),

79.5 (C-3), 40.2 (C-4), 56.5 (C-5), 19.3 (C-6), 33.6 (C-7), 42.7 (C-8), 48.6 (C-9), 49.6 (C-10), 24.2 (C-11), 126.7 (C-12), 139.4 (C-13), 43.1 (C-14), 29.0 (C-15), 25.1 (C-16), 48.1 (C-17), 54.2 (C-18), 34.1 (C-19), 39.6 (C-20), 31.5 (C-21), 37.9 (C-22), 29.4 (C-23), 16.1 (C-24), 15.6 (C-25), 17.3 (C-26), 24.5 (C-27), 181.4 (C-28), 21.4 (C-29), 17.6 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为乌苏酸。

化合物 **4**: 白色针晶 (氯仿-甲醇), 薄层展开后香草醛-浓硫酸显紫色。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 3.21 (1H, dd,  $J = 8.20, 7.82$  Hz, H-3 $\alpha$ ), 3.03 (1H, m, H-19), 1.01 (3H, s, H-23), 0.79 (3H, s, H-24), 0.87 (3H, s, H-25), 1.03 (3H, s, H-26), 1.09 (3H, s, H-27), 4.71 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-29b), 4.59 (1H, d,  $J = 0.87$  Hz, H-29a), 1.73 (3H, s, H-30); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 38.9 (C-1), 27.1 (C-2), 77.5 (C-3), 38.7 (C-4), 55.3 (C-5), 18.2 (C-6), 34.3 (C-7), 40.5 (C-8), 50.4 (C-9), 37.3 (C-10), 20.6 (C-11), 25.5 (C-12), 38.0 (C-13), 42.3 (C-14), 30.6 (C-15), 32.3 (C-16), 56.1 (C-17), 47.2 (C-18), 49.2 (C-19), 109.4 (C-20), 29.7 (C-21), 37.3 (C-22), 28.1 (C-23), 14.9 (C-24), 15.8 (C-25), 15.7 (C-26), 14.3 (C-27), 178.3 (C-28), 150.7 (C-29), 18.9 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为白桦脂酸。

化合物 **5**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式为 C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>O<sub>10</sub>, ESI-MS  $m/z$ : 673 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 0.78 (3H, s, H-25), 0.81 (3H, s, H-23), 0.93 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-30), 1.01 (6H, s, H-24, 26), 1.20 (3H, s, H-29), 1.33 (3H, s, H-27); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 48.1 (C-1), 69.5 (C-2), 84.5 (C-3), 38.5 (C-4), 56.7 (C-5), 19.7 (C-6), 33.6 (C-7), 40.5 (C-8), 48.7 (C-9), 39.2 (C-10), 24.7 (C-11), 128.7 (C-12), 139.7 (C-13), 42.3 (C-14), 29.3 (C-15), 26.5 (C-16), 48.7 (C-17), 54.5 (C-18), 73.6 (C-19), 42.7 (C-20), 27.2 (C-21), 38.3 (C-22), 29.3 (C-23), 17.5 (C-24), 17.6 (C-25), 17.1 (C-26), 24.7 (C-27), 177.5 (C-28), 27.1 (C-29), 16.6 (C-30), 95.7 (C-1'), 73.9 (C-2'), 78.7 (C-3'), 71.1 (C-4'), 78.8 (C-5'), 62.4 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ -trihydroxyurs-12-en-28-O- $\beta$ -D-glucopyranoside。

化合物 **6**: 淡黄色晶体 (氯仿), 分子式为 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, ESI-MS  $m/z$ : 177 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300

MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 12.37 (1H, s, 8-OH), 7.46 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.2$  Hz, H-6), 7.00 (1H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-5), 6.91 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.2$  Hz, H-7), 4.86 (1H, m, H-4), 2.85 (1H, dt,  $J = 18.2, 9.9, 4.8$  Hz, H-2 $\beta$ ), 2.65 (1H, m, H-2 $\alpha$ ), 2.29 (1H, m, H-3 $\beta$ ), 2.08 (1H, m, H-3 $\alpha$ ); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 205.2 (C-1), 35.6 (C-2), 32.2 (C-3), 67.7 (C-4), 117.9 (C-5), 137.2 (C-6), 117.4 (C-7), 163.0 (C-8), 115.2 (C-1a), 148.8 (C-4a)。该化合物 **4** 位存在 1 个手性碳, 经与文献数据对照<sup>[8-9]</sup>, 与 4, 8-二羟基-1-四氢萘酮一致,  $[\alpha]_D^{20} +22.0$  (c 1.5, CHCl<sub>3</sub>), 旋光方向相同, 确定该化合物的绝对立体构型, 故鉴定化合物 **6** 为 (4S)-4, 8-二羟基-1-四氢萘酮。

化合物 **7**: 白色无定形粉末 (氯仿), 分子式为 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, ESI-MS  $m/z$ : 191.1 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.56 (1H, s, 5-OH), 7.59 (1H, dd,  $J = 7.8, 1.2$  Hz, H-7), 7.31 (1H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-8), 7.09 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.2$  Hz, H-6), 4.99 (1H, m, H-4), 3.59 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 2.85 (1H, dt,  $J = 18.1, 10.0, 4.7$  Hz, H-2 $\beta$ ), 2.61 (1H, m, H-2 $\alpha$ ), 2.25 (1H, m, H-3 $\beta$ ), 2.12 (1H, m, 3 $\alpha$ ); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 196.4 (C-1), 35.8 (C-2), 27.0 (C-3), 80.1 (C-4), 156.1 (C-5), 122.3 (C-6), 129.5 (C-7), 119.2 (C-8), 132.6 (C-9), 126.6 (C-10), 55.2 (C-11)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 4-甲氧基-5-羟基-1-四氢萘酮。

化合物 **8**: 棕黄色油状物 (氯仿), 分子式为 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, ESI-MS  $m/z$ : 185.1 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.13 (1H, m, H-3), 2.35 (1H, m, H-3), 2.55 (1H, ddd,  $J = 17.8, 9.6, 4.8$  Hz, H-2), 2.88 (1H, ddd,  $J = 17.8, 7.5, 4.6$  Hz, H-2), 4.93 (1H, dd,  $J = 8.1, 3.9$  Hz, H-4), 7.35 (1H, m, H-7), 7.54 (2H, m, H-5, 6), 7.97 (1H, brd,  $J = 7.8$  Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 197.9 (C-1), 35.1 (C-2), 32.1 (C-3), 67.8 (C-4), 127.0 (C-5), 134.1 (C-6), 127.1 (C-7), 128.3 (C-8), 131.1 (C-9), 145.3 (C-10)。该化合物 **4** 位存在 1 个手性碳, 经与文献数据对照<sup>[11-12]</sup>, 与 4-羟基-1-四氢萘酮一致,  $[\alpha]_D^{20} +19.8$  (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>), 旋光方向相同, 确定该化合物的绝对立体构型, 鉴定化合物 **8** 为 (4S)-4-羟基-1-四氢萘酮。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末 (甲醇), 分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>, ESI-MS  $m/z$ : 487.1 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 0.93 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, H-6''),

3.30~3.85 (4H, m, sugar-H), 5.28 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-1''), 6.18 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-6), 6.34 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-8), 6.95 (2H, s, H-2', 6');  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 157.1 (C-2), 136.8 (C-3), 178.6 (C-4), 162.1 (C-5), 98.8 (C-6), 164.9 (C-7), 93.7 (C-8), 158.2 (C-9), 104.8 (C-10), 121.3 (C-1'), 108.6 (C-2', 6'), 146.5 (C-3', 5'), 135.1 (C-4'), 102.6 (C-1''), 71.1 (C-2''), 71.0 (C-3''), 72.1 (C-4''), 70.8 (C-5''), 17.6 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为杨梅苷。

化合物 **10**: 白色粉末 (氯仿), 分子式为  $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_4$ , ESI-MS  $m/z$ : 457.1  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.17 (1H, q,  $J = 10.8, 6.0$  Hz, H-3), 1.19 (2H, m, H-11), 1.67 (2H, m, H-18), 0.96 (3H, s, H-23), 0.75 (3H, s, H-24), 0.81 (3H, s, H-25), 1.00 (3H, s, H-26), 0.90 (3H, s, H-27), 2.18 (3H, s, H-30);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 38.7 (C-1), 28.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 34.3 (C-7), 40.7 (C-8), 50.4 (C-9), 37.3 (C-10), 20.9 (C-11), 25.8 (C-12), 37.6 (C-13), 42.3 (C-14), 29.8 (C-15), 27.4 (C-16), 56.3 (C-17), 49.3 (C-18), 51.3 (C-19), 212.4 (C-20), 27.3 (C-21), 31.5 (C-22), 28.1 (C-23), 15.4 (C-24), 16.2 (C-25), 16.0 (C-26), 14.1 (C-27), 181.5 (C-28), 30.2 (C-29)。 以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为 30-norlupan-28-oic acid。

化合物 **11**: 淡黄色粉末 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8$ , 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 提示化合物含有酚羟基。 ESI-MS  $m/z$ : 317  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.42 (2H, s, H-2', 6'), 6.48 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.20 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 147.7 (C-2), 137.3 (C-3), 177.3 (C-4), 162.5 (C-5), 99.3 (C-6), 165.9 (C-7), 94.4 (C-8), 158.2 (C-9), 104.1 (C-10), 123.1 (C-1'), 108.5 (C-2', 6'), 146.7 (C-3', 5'), 136.9 (C-4')。 以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为杨梅素。

化合物 **12**: 黄色粉末状结晶 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_{15}$ , ESI-MS  $m/z$ : 601  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 1.01 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 6''- $\text{CH}_3$ ), 3.45 (2H, m, H-4'', 5''), 4.01 (1H, m, H-3''), 5.49 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-1''), 5.62 (1H, dd,  $J = 1.5, 2.0$  Hz, H-2''), 6.18 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-6), 6.36 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.92 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5''),

7.06 (2H, s, H-2''', 6'''), 7.32 (1H, dd,  $J = 2.3, 8.5$  Hz, H-6'), 7.35 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-2'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 159.2 (C-2), 135.6 (C-3), 179.4 (C-4), 163.2 (C-5), 100.5 (C-6), 167.4 (C-7), 94.7 (C-8), 159.3 (C-9), 105.8 (C-10), 122.8 (C-1', 6'), 116.5 (C-2'), 146.5 (C-3', 3''', 5'''), 149.9 (C-4'), 116.9 (C-5'), 99.9 (C-1''), 73.8 (C-2''), 70.7 (C-3''), 73.5 (C-4''), 72.2 (C-5''), 17.8 (C-6''), 121.2 (C-1'''), 110.4 (C-2''', 6'''), 140.0 (C-4'''), 166.0 (C-7''')。 以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为槲皮素-3-*O*-(2''-没食子酰基)-鼠李糖苷。

化合物 **13**: 无色针晶 (氯仿-甲醇), 分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ , 薄层展开后香草醛-浓硫酸显紫色, ESI-MS  $m/z$ : 455  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 3.00 (1H, dd,  $J = 10.3, 5.5$  Hz, H-3), 5.16 (1H, t,  $J = 3.3$  Hz, H-12), 1.08 (3H, s, H-23), 0.76 (3H, s, H-26), 0.90 (3H, s, H-27), 0.68 (3H, s, H-28), 0.87 (3H, s, H-29), 0.87 (3H, s, H-30);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 38.5 (C-1), 27.7 (C-2), 78.7 (C-3), 38.7 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 32.8 (C-7), 39.3 (C-8), 47.7 (C-9), 37.0 (C-10), 23.0 (C-11), 122.3 (C-12), 143.9 (C-13), 41.3 (C-14), 27.7 (C-15), 23.4 (C-16), 46.4 (C-17), 41.7 (C-18), 46.0 (C-19), 30.6 (C-20), 33.9 (C-21), 32.6 (C-22), 27.6 (C-23), 15.2 (C-24), 15.5 (C-25), 16.8 (C-26), 25.8 (C-27), 182.5 (C-28), 32.9 (C-29), 23.4 (C-30)。 以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为齐墩果酸。

化合物 **14**: 白色纤维状固体 (甲醇), 分子式为  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$ , ESI-MS  $m/z$ : 461  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 7.53 (1H, s, H-5), 7.72 (1H, s, H-5'), 4.05 (3H, s, 3- $\text{OCH}_3$ ), 4.08 (3H, s, 3'- $\text{OCH}_3$ ), 5.12 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 111.9 (C-1), 141.0 (C-2), 140.2 (C-3), 151.2 (C-4), 111.1 (C-5), 111.6 (C-6), 158.4 (C-7), 114.2 (C-1'), 141.6 (C-2'), 141.9 (C-3'), 152.8 (C-4'), 112.0 (C-5'), 112.8 (C-6'), 158.4 (C-7'), 101.8 (C-1''), 73.0 (C-2''), 76.1 (C-3''), 69.2 (C-4''), 65.8 (C-5''), 61.0 (3- $\text{OCH}_3$ ), 61.6 (3'- $\text{OCH}_3$ )。 以上数据与文献报道基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为 3, 3'-二甲氧基鞣花酸-4'-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃木糖苷。

#### 参考文献

- [1] 谢宗万. 全国中草药汇编 [M]. 第二版. 北京: 人民卫生出版社, 1996.

- [2] 陈珊珊. 浅析枫杨在解毒、杀菌及灭钉螺等方面的应用 [J]. 福建医学杂志, 1999, 21(6): 85.
- [3] 杨彩霞, 张正凯, 刘宁, 等. 艾胶算盘子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(8): 1471-1474.
- [4] 李大馨. 东京枫杨化学成分及其抗肿瘤活性研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [5] 吴娟, 周先礼, 周小力, 等. 藏角蒿花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(1): 55-59.
- [6] 潘萍, 孙启时. 大叶紫珠的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(9): 565-567.
- [7] Feresin G E, Tapia A, Gutierrez R A, *et al.* Free radical scavengers, anti-inflammatory and analgesic activity of *Acaena magellanica* [J]. *J Pharm Pharmacol*, 2002, 54: 835-844.
- [8] Zhu Y H, Dong J Y, Wang L, *et al.* Screening and isolation of antinematodal metabolites against *Bursaphelenchus xylophilus* produced by fungi [J]. *Annals Microbiol*, 2008, 58(3): 375-380.
- [9] Li G, Xu M L, Choi H G, *et al.* Four new diarylheptanoids from the roots of *Juglans mandshurica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(3): 262-264.
- [10] Machida K, Matsuoka E, Kasahara T, *et al.* Studies on the constituents of *Juglans* species. I. Structural determination of (4S)- and (4R)-4-hydroxy- $\alpha$ -tetralone derivatives from the fruit of *Juglans mandshurica* Maxim. var. *sieboldiana* Makino [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(8): 934-937.
- [11] Fournet A, Angelo B A, Hocquemiller R, *et al.* Antileishmanial activity of a tetralone isolated from *Ampelocera edentula*, a bolivian plant used as a treatment for cutaneous leishmaniasis [J]. *Planta Med*, 1993, 16(4): 8-11.
- [12] Liu L J, Li W, Koike K Z, *et al.* New  $\alpha$ -tetralonyl glucosides from the fruit of *Juglans mandshurica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2004, 52(5): 566-569.
- [13] 彭财英, 李强根, 王加文, 等. 杨梅果实黄酮类成分研究 [J]. 亚太传统医药, 2012, 8(1): 35-37.
- [14] Abdel B F M, Zaghoul A M, Bachawal S V, *et al.* Antiproliferative triterpenes from *Melaleuca ericifolia* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71: 1787-1790.
- [15] Zhang Y S, Zhang Q Y, Wang B, *et al.* Chemical constituents from *Ampelopsis grossedentata* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2006, 15(4): 211-214.
- [16] 郭良君, 谭兴起, 郑巍, 等. 地瓜藤化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(9): 1709-1711.
- [17] 唐霆, 纳智, 许又凯. 皮孔葱臭木化学成分的研究 [J]. 中草药, 2012, 43(1): 38-42.
- [18] 姜禹, 金永日, 张昌壮, 等. 京大戟的化学成分 [J]. 吉林大学学报, 2010, 48(5): 868-870.