

毛酸浆浆果的化学成分研究

贾远敏, 陈 重, 许琼明*, 李笑然, 杨世林

苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123

摘 要: 目的 研究毛酸浆 *Physalis pubescens* 浆果的化学成分。方法 利用反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、中压柱色谱及半制备高效液相色谱等方法分离纯化, 根据核磁共振谱、质谱等谱学数据鉴定化合物结构。结果 从毛酸浆浆果中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 3, 7, 3'-三甲基槲皮素 (1)、山柰酚 (2)、金圣草酚 (3)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (4)、2 α , 3 β , 23-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸 (5)、白头翁皂苷 A (6)、白头翁皂苷 D (7)、咖啡酸 (8)、1-*O*-咖啡酰基- β -D-吡喃葡萄糖 (9)、*N*-反式-阿魏酰酪胺 (10)、新橄榄脂素 (11)、椴皮树脂醇 (12)、松脂醇 (13)、蔗糖 (14)、尿苷 (15)、 β -谷甾醇 (16)。结论 化合物 5~7、9~15 为首次从酸浆属植物中分离得到, 化合物 3、8 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 毛酸浆; 浆果; 白头翁皂苷 A; 新橄榄脂素; 松脂醇

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2013)09-1086-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.09.004

Chemical constituents from berries of *Physalis pubescens*

JIA Yuan-min, CHEN Zhong, XU Qiong-ming, LI Xiao-ran, YANG Shi-lin

College of Pharmaceutical Science, Soochow University, Suzhou 215123, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the berries of *Physalis pubescens*. **Methods** The chemical constituents were isolated by repeated silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel columns chromatography, medium pressure column chromatography, and semi-preparative liquid chromatography, and their structures were elucidated by chemical properties and spectral analyses. **Results** Sixteen compounds were isolated and identified to be 3, 7, 3'-trimethylquercetin (1), kaempferol (2), chrysoeriol (3), quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside (4), arjunolic acid (5), pulsatilla saponin A (6), pulsatilla saponin D (7), caffeic acid (8), 1-*O*-caffeoyl- β -D-glucopyranoside (9), *N*-trans-feruloglytyramine (10), neo-olivil (11), medioresinol (12), pinioresinol (13), sucrose (14), uridine (15), and β -sitosterol (16). **Conclusion** Compounds 5—7 and 9—15 are obtained from the plants of genus *Physalis* L. for the first time. Compounds 3 and 8 are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Physalis pubescens* L.; berries; pulsatilla saponin A; neo-olivil; pinioresinol

毛酸浆 *Physalis pubescens* L. 为茄科 (Solanaceae) 酸浆属 *Physalis* L. 的一年生草本植物,《神农本草经》最早收录,并列为中品。其带浆果的宿萼或全草称为灯笼草,具有清热解毒、化痰利尿的作用,是常用的清热解药^[1]。酸浆属植物主要含生物碱类、甾体类、脂类、黄酮类、有机酸类等^[2]。本实验从毛酸浆浆果中分离得到 16 个化合物,分别鉴定为 3, 7, 3'-三甲基槲皮素 (3, 7, 3'-trimethylquercetin, 1)、山柰酚 (kaempferol, 2)、金圣草酚 (chrysoeriol, 3)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside, 4)、

2 α , 3 β , 23-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸 (arjunolic acid, 5)、白头翁皂苷 A (pulsatilla saponin A, 6)、白头翁皂苷 D (pulsatilla saponin D, 7)、咖啡酸 (caffeic acid, 8)、1-*O*-咖啡酰基- β -D-吡喃葡萄糖 (1-*O*-caffeoyl- β -D-glucopyranoside, 9)、*N*-反式-阿魏酰酪胺 (*N*-trans-feruloglytyramine, 10)、新橄榄脂素 (neo-olivil, 11)、椴皮树脂醇 (médioresinol, 12)、松脂醇 (pinioresinol, 13)、蔗糖 (sucrose, 14)、尿苷 (uridine, 15)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 16)。化合物 5~7、9~15 为首次从酸浆属植物中分离得到, 化合物 3、8 为首次从毛酸浆植物中分离得到。

收稿日期: 2013-03-18

作者简介: 贾远敏, 女, 硕士研究生, 研究方向为天然药物活性成分研究。

*通信作者 许琼明, 男, 副教授, 硕士生导师。Tel: (0512)69561421 E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn

1 仪器与材料

DJ13B—D07 九阳豆浆机(九阳股份有限公司); 旋转蒸发仪(东京理化器械独资工厂); Bruker 400 核磁共振仪(德国布鲁克公司); 半制备高效液相色谱仪(LC—20AT, SPD—20A, 日本岛津公司); C₁₈ 半制备色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μm, 美国 Kromsil 公司); Sephadex LH-20 凝胶(美国 GE 公司); TOF-MS(英国 Micromass 公司); XT5 显微熔点测定仪(北京科仪光电仪器厂); 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); Autopol IV 型旋光仪(美国鲁道夫公司); 化学试剂(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 薄层色谱硅胶板(HSGF254, 烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂出品); 各种柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。

毛酸浆浆果于2010年9月采自黑龙江省齐齐哈尔市, 由苏州大学药学院李笑然教授鉴定为毛酸浆 *Physalis pubescens* L. 的浆果。

2 提取与分离

新鲜的毛酸浆浆果 50 kg, 经九阳豆浆机粉碎成糊状, 10 倍量 95% 乙醇冷浸 2 次, 每次 24 h, 合并 2 次提取液, 200 目筛滤过, 所得滤液经减压浓缩, 得干浸膏 3.0 kg。用适量蒸馏水将浸膏分散, 分别依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇多次萃取, 各部分萃取液经减压浓缩, 得石油醚萃取物 159 g, 氯仿萃取物 53 g, 醋酸乙酯萃取物 39 g, 正丁醇萃取物 622 g。氯仿和醋酸乙酯萃取物分别反复经硅胶柱色谱, 分别用石油醚-醋酸乙酯溶剂系统和氯仿-甲醇溶剂系统梯度洗脱, 并结合 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱, 分离得化合物 1~16。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色针晶(氯仿), mp 173~175 °C。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 355, 255, 206; FAB-MS m/z : 345 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.34 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6), 6.44 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 7.73 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.98 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5'), 7.69 (1H, dd, J = 1.8, 8.6 Hz, H-6'), 12.62 (1H, brs, 5-OH), 3.96 (3H, s, 3-OCH₃), 3.87 (6H, s, 7, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 155.6 (C-2), 139.2 (C-3), 178.9 (C-4), 156.8 (C-5), 97.9 (C-6), 165.5 (C-7), 92.2 (C-8), 162.1 (C-9), 106.1 (C-10), 123.7 (C-1'), 110.4 (C-2'), 145.6 (C-3'), 148.8 (C-4'), 114.4 (C-5'), 121.6 (C-6'), 60.2 (3-OCH₃), 56.1 (7-OCH₃), 55.8 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一

致^[3], 故鉴定化合物 1 为 3, 7, 3'-三甲基槲皮素。

化合物 2: 黄色针晶(甲醇), mp 276~278 °C。EI-MS m/z : 286 $[M]^+$, 258, 257, 229, 153, 121。薄层检识, 紫外光下呈暗斑, 遇三氯化铝试剂显黄色荧光, 提示可能是黄酮。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 10.77 (1H, s, 7-OH), 10.14 (1H, s, 3-OH), 9.38 (1H, s, 4'-OH), 8.05 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 146.8 (C-2), 135.6 (C-3), 175.9 (C-4), 156.1 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.5 (C-8), 160.7 (C-9), 103.0 (C-10), 121.6 (C-1'), 129.5 (C-2'), 115.4 (C-3'), 159.2 (C-4'), 115.4 (C-5'), 129.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 2 为山柰酚。

化合物 3: 黄色针晶(氯仿-甲醇)。EI-MS m/z : 300 $[M]^+$, 285, 272, 257, 229, 15, 136, 133, 105。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.89 (1H, s, H-3), 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.80 (1H, s, 7-OH), 6.20 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 6.51 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 7.55 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 6.94 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-5'), 7.56 (1H, dd, J = 8.9, 2.1 Hz, H-6'), 3.90 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.6 (C-2), 103.7 (C-3), 181.7 (C-4), 157.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.1 (C-7), 94.0 (C-8), 161.4 (C-9), 103.2 (C-10), 121.5 (C-1'), 110.2 (C-2'), 150.7 (C-3'), 148.0 (C-4'), 115.7 (C-5'), 120.3 (C-6'), 55.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 3 为金圣草酚。

化合物 4: 黄色结晶(甲醇), mp 228~230 °C, 盐酸-镁粉反应显红色, Molish 反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.62 (1H, s, -OH), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.45 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 7.58 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5'), 7.56 (1H, dd, J = 2.4, 8.4 Hz, H-6'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.7 (C-2), 133.7 (C-3), 178.3 (C-4), 161.1 (C-5), 98.0 (C-6), 164.9 (C-7), 92.4 (C-8), 156.7 (C-9), 105.3 (C-10), 121.5 (C-1'), 115.6 (C-2'), 143.8 (C-3'), 146.7 (C-4'), 117.5 (C-5'), 122.0 (C-6'), Glc: 101.3 (C-1), 73.6 (C-2), 77.0 (C-3), 71.1 (C-4), 76.7 (C-5), 60.5 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 4 为槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 5: 白色结晶(甲醇)。ESI-MS m/z : 487

[M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 0.71 (3H, s, H-25), 0.87 (3H, s, H-26), 0.92 (3H, s, H-29), 0.94 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-23), 1.10 (3H, s, H-27), 3.68 (1H, m, H-2), 3.36 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3), 2.77 (1H, m, H-18), 3.51, 3.28 (2H, d, *J* = 11.0 Hz, H-23), 5.17 (1H, m, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 46.7 (C-1), 69.7 (C-2), 78.3 (C-3), 43.0 (C-4), 49.0 (C-5), 19.2 (C-6), 32.8 (C-7), 40.8 (C-8), 47.0 (C-9), 38.5 (C-10), 23.4 (C-11), 121.3 (C-12), 144.5 (C-13), 41.7 (C-14), 27.2 (C-15), 23.3 (C-16), 46.8 (C-17), 43.2 (C-18), 47.0 (C-19), 30.4 (C-20), 34.0 (C-21), 32.8 (C-22), 64.0 (C-23), 13.7 (C-24), 16.7 (C-25), 17.4 (C-26), 25.7 (C-27), 180.9 (C-28), 22.9 (C-29), 33.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为 2α, 3β, 23-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸。

化合物 **6**: 白色结晶 (甲醇), mp 232~234 °C。FAB-MS *m/z*: 773 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ: 0.92 (6H, s, H-25, 26), 0.98 (3H, s, H-29), 1.00 (3H, s, H-30), 1.05 (3H, s, H-24), 1.21 (3H, s, H-27), 1.63 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, Rha-H-6), 5.45 (1H, brs, H-12), 5.11 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, Ara-H-1), 6.27 (1H, brs, Rha-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ: 38.2 (C-1), 25.3 (C-2), 79.3 (C-3), 42.2 (C-4), 46.2 (C-5), 17.1 (C-6), 31.9 (C-7), 40.8 (C-8), 47.1 (C-9), 35.9 (C-10), 22.8 (C-11), 121.5 (C-12), 143.8 (C-13), 41.3 (C-14), 27.2 (C-15), 22.6 (C-16), 45.6 (C-17), 42.2 (C-18), 45.4 (C-19), 30.4 (C-20), 33.3 (C-21), 32.8 (C-22), 63.4 (C-23), 12.6 (C-24), 15.5 (C-25), 16.9 (C-26), 25.5 (C-27), 178.6 (C-28), 32.1 (C-29), 23.4 (C-30); Ara: 102.9 (C-1), 74.2 (C-2), 72.9 (C-3), 68.1 (C-4), 64.4 (C-5); Rha: 99.9 (C-1), 70.4 (C-2), 70.3 (C-3), 72.0 (C-4), 67.8 (C-5), 17.8 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为白头翁皂苷 A。

化合物 **7**: 白色粉末, mp 253~255 °C。FAB-MS *m/z*: 935 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ: 1.08 (3H, s, H-24), 0.92 (6H, s, H-25, 26), 1.22 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-29), 1.00 (3H, s, H-30), 1.64 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, Rha-H-6), 5.45 (1H, brs, H-12), 5.02 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, Ara-H-1), 5.14 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, Glc-H-1), 6.27 (1H, brs, Rha-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ: 38.2 (C-1), 25.5 (C-2), 79.9 (C-3), 42.4 (C-4), 47.1 (C-5), 17.1 (C-6), 32.8 (C-7), 38.9 (C-8), 47.2 (C-9), 36.0 (C-10), 23.4 (C-11), 121.7

(C-12), 143.8 (C-13), 41.3 (C-14), 27.7 (C-15), 22.8 (C-16), 45.4 (C-17), 41.3 (C-18), 45.4 (C-19), 30.4 (C-20), 34.4 (C-21), 32.8 (C-22), 62.4 (C-23), 12.9 (C-24), 15.6 (C-25), 16.9 (C-26), 25.5 (C-27), 180.3 (C-28), 32.8 (C-29), 23.4 (C-30); Ara: 104.5 (C-1), 76.4 (C-2), 75.3 (C-3), 80.6 (C-4), 65.6 (C-5); Rha: 101.7 (C-1), 71.9 (C-2), 72.5 (C-3), 73.1 (C-4), 70.0 (C-5), 18.8 (C-6); Glc: 106.9 (C-1), 75.6 (C-2), 78.9 (C-3), 71.4 (C-4), 78.7 (C-5), 62.6 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为白头翁皂苷 D。

化合物 **8**: 白色晶体 (甲醇), mp 225~227 °C, FeCl₃ 试剂显棕黄色, 提示有酚羟基存在。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.97 (1H, d, *J* = 1.3 Hz, H-2), 6.78 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.95 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.3 Hz, H-6), 7.42 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 6.18 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 125.7 (C-1), 115.2 (C-2), 145.5 (C-3), 148.1 (C-4), 115.7 (C-5), 121.2 (C-6), 144.5 (C-7), 114.5 (C-8), 168.1 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为咖啡酸。

化合物 **9**: 黄色结晶 (甲醇)。FAB-MS *m/z*: 341 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.05 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.78 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 7.02 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 7.65 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 6.29 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8), 5.56 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-1'), 3.38 (1H, t, *J* = 8.5 Hz, H-2'), 3.44 (1H, m, H-3'), 3.42 (1H, m, H-4'), 3.41 (1H, m, H-5'), 3.85 (1H, dd, *J* = 12.1, 2.0 Hz, H-6'), 3.69 (2H, dd, *J* = 12.1, 4.5 Hz, 3, 4-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 125.3 (C-1), 113.3 (C-2), 145.6 (C-3), 148.8 (C-4), 114.9 (C-5), 121.7 (C-6), 146.4 (C-7), 114.4 (C-8), 165.3 (C-9); Glc: 94.2 (C-1'), 72.5 (C-2'), 77.8 (C-3'), 70.3 (C-4'), 76.7 (C-5'), 60.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为 1-*O*-咖啡酰基-β-*D*-吡喃葡萄糖。

化合物 **10**: 无色针晶 (甲醇), mp 90~93 °C。ESI-MS *m/z*: 336 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.44 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-2), 7.32 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-3), 7.12 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-5), 6.80 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-8), 6.99 (1H, dd, *J* = 8.6, 1.5 Hz, H-9), 8.00 (1H, t, *J* = 5.8 Hz, -NH), 3.34 (2H, m, H-1'), 2.65 (2H, t, *J* = 7.4 Hz, H-2'), 7.02 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-4', 8'), 6.69 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5',

7'), 7.04 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-4', 8'), 9.19 (1H, brs, -OH), 9.44 (1H, brs, -OH), 3.87 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 165.3 (C-1), 119.1 (C-2), 138.8 (C-3), 126.4 (C-4), 110.9 (C-5), 147.9 (C-6), 148.2 (C-7), 115.7 (C-8), 121.5 (C-9), 40.7 (C-1'), 34.4 (C-2'), 129.5 (C-3', 4', 8'), 155.7 (C-6'), 115.1 (C-5', 7'), 55.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 *N*-反式-阿魏酰酪胺。

化合物 **11**: 白色结晶 (甲醇), Molish 反应呈阴性。ESI-MS m/z : 375 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.90 (1H, s, H-2), 6.75 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.74 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-6), 4.62 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-7), 1.17 (1H, m, H-8), 3.73 (1H, dd, $J = 2.4, 8.9$ Hz, H-9); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 132.7 (C-1), 110.8 (C-2), 147.6 (C-3), 146.1 (C-4), 115.2 (C-5), 118.6 (C-6), 85.2 (C-7), 53.6 (C-8), 70.9 (C-9), 56.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为新橄榄脂素。

化合物 **12**: 淡黄色结晶 (甲醇), mp 148~152 °C。ESI-MS m/z : 411 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.59 (2H, s, H-2, 6), 4.72 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-7), 3.07 (2H, m, H-8), 3.87 (2H, m, H-9), 6.89 (2H, m, H-2'), 6.91 (2H, m, H-5'), 6.82 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6'), 4.75 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-7'), 3.13 (2H, m, H-8'), 3.88 (2H, m, H-9'), 3.90 (6H, s, H-10, 10'), 3.89 (3H, s, H-11), 5.59 (1H, s, 4-OH), 5.48 (1H, s, 4'-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 131.5 (C-1), 103.8 (C-2, 6), 134.5 (C-4), 147.6 (C-3, 5), 85.4 (C-7), 53.7 (C-8), 71.1 (C-9), 56.1 (C-10), 55.7 (C-11), 133.0 (C-1'), 108.7 (C-2'), 146.7 (C-3'), 145.3 (C-4'), 115.2 (C-5'), 118.6 (C-6'), 85.2 (C-7'), 53.5 (C-8'), 71.0 (C-9'), 56.1 (C-10')。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为桉皮树脂醇。

化合物 **13**: 无色油状。ESI-MS m/z : 381 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.89 (2H, m, H-2, 2'), 6.88 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5, 5'), 6.82 (2H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6, 6'), 4.74 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H-7, 7'), 3.10 (2H, m, H-8, 8'), 4.24 (2H, m, H-9, 9'), 3.90 (6H, s, 3, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 132.3 (C-1, 1'), 110.6 (C-2, 2'), 147.5 (C-3, 3'), 145.9 (C-4, 4'), 115.2 (C-5, 5'), 118.6 (C-6, 6'), 85.2 (C-7, 7'), 53.6 (C-8, 8'), 70.9 (C-9, 9'), 55.7 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为松脂醇。

化合物 **14**: 无色粒状结晶 (甲醇), mp 174~176 °C。ESI-MS m/z : 365 [M+Na]⁺。Molish 反应呈阳性, 香草醛-浓硫酸显紫红色。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.42 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1), 4.82 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 63.0 (C-1), 103.9 (C-2), 76.8 (C-3), 72.7 (C-4), 82.4 (C-5), 60.3 (C-6), 91.6 (C-1'), 71.5 (C-2'), 74.1 (C-3'), 69.7 (C-4'), 72.7 (C-5'), 61.9 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为蔗糖。

化合物 **15**: 白色结晶 (甲醇)。FAB-MS m/z : 244 [M]⁺, 226, 141, 133, 113, 73。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.3 (1H, s, -NH), 5.64 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 7.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 5.78 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-1'), 3.53~4.03 (6H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 150.8 (C-2), 163.2 (C-4), 101.8 (C-5), 140.8 (C-6), 87.6 (C-1'), 69.8 (C-2'), 73.5 (C-3'), 84.8 (C-4'), 60.9 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为尿苷。

化合物 **16**: 白色晶体 (甲醇), mp 138~140 °C。10% H₂SO₄-乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。与 β -谷甾醇对照品共薄层, 其 R_f 值及显色行为均一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 梁慧, 才谦. 锦灯笼果实化学成分的研究 [J]. 中华中医药学刊, 2007, 25(8): 1677-1678.
- [2] 张娜, 别智敏, 秦文静, 等. 酸浆的化学成分及生理功效 [J]. 吉林医药学院学报, 2008, 29(2): 104-107.
- [3] 张广文, 马祥全, 苏镜娱, 等. 广藿香中的黄酮类化合物 [J]. 中草药, 2001, 32(10): 871-874.
- [4] 周凌云, 张祥华, 陈昌祥. 丽江产红景天的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(5): 410-414.
- [5] 谢韬, 刘净, 梁敬钰, 等. 滨蒿炔类和黄酮类成分研究 II [J]. 中国天然药物, 2005, 3(2): 86-89.
- [6] 陈维, 张浩, 顾恒, 等. 中国沙棘果实中的黄酮苷类成分 [J]. 西药学杂志, 2007, 22(4): 367-370.
- [7] 刘普, 邓瑞星, 段宏泉, 等. 糙苏根的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(7): 867-870.
- [8] 张庆文, 叶文才, 车镇涛, 等. 朝鲜白头翁的三萜皂苷成分研究 [J]. 药学报, 2000, 35(10): 756-759.
- [9] Kang S S. Saponins from the roots of *Pulsatilla koreana* [J]. Arch Pharm Res, 1989, 12(1): 42-47.
- [10] 孙立新, 李凤荣, 王承军, 等. 白英化学成分分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(5): 364-365.

- [11] 滕荣伟, 王德祖, 杨崇仁, 等. 蛇菰的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2000, 22(2): 225-233.
- [12] 李勇军, 何 迅, 刘志宝, 等. 荳蔻花水溶性化学成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(1): 14-15.
- [13] Schottee M, Reiner J, Tayman F S K. (+)-Neo-oliviferol from roots of *Vitica dioica* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(6): 1107-1109.
- [14] Deyama T, Ikawa T, Nishibe S. The constituents of *Eucommia ulmoides* Oliv. II. Isolation and structures of three new lignan glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(5): 1785-1787.
- [15] Zhang X, Xu J K, Wang N L, et al. Antioxidant phenanthrenes and lignans from *Dendrobium nobile* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2008, 17: 314-318.
- [16] 李更生, 王慧森, 刘 明, 等. 地黄中环烯醚萜苷类化学成分的研究 [J]. 中医研究, 2008, 2(5): 17-19.
- [17] 艾凤伟, 张 嵩, 李艳凤, 等. 白附子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 201-203.
- [18] 徐润生, 袁 珂, 殷明文, 等. 羽芒菊化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1015-1018.