

野生余甘子树皮的化学成分研究

杨鑫¹, 梁锐君¹, 洪爱华², 王一飞^{3*}, 岑颖洲^{1*}

1. 暨南大学生命科学技术学院 化学系, 广东 广州 510632

2. 暨南大学 分析测试中心, 广东 广州 510632

3. 暨南大学 生物医药研究开发基地, 广东 广州 510632

摘要: 目的 研究野生余甘子 *Phyllanthus emblica* 树皮的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 等方法分离纯化, 并结合其理化性质及波谱数据鉴定化合物结构。结果 从余甘子树皮的 95%乙醇提取物中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为羽扇豆醇 (1)、豆甾醇 (2)、 β -胡萝卜苷 (3)、 β -谷甾醇 (4)、白桦脂醇 (5)、没食子酸乙酯 (6)、没食子酸甲酯 (7)、3, 4, 3'-三氧甲基鞣花酸 (8)、羽扇豆烷-20(29)-烯-3 β , 16 β -二醇 (9)、3-甲氧基鞣花酸-4'- O - α -L-吡喃鼠李糖苷 (10)、没食子酸 (11)、吡喃酮 [3, 2-b] 吡喃-2, 6-二酮 (12)、没食子儿茶素 (13)、表没食子儿茶素 (14)、3, 3'-二甲氧基鞣花酸-4'- O - α -L-吡喃鼠李糖苷 (15)、3, 4, 3'-三甲氧基鞣花酸-4'- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 (16)。结论 化合物 12 为一新天然产物, 化合物 9、15 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 2、5、8、10、16 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 余甘子; 树皮; 白桦脂醇; 3, 4, 3'-三氧甲基鞣花酸; 吡喃酮 [3, 2-b] 吡喃-2, 6-二酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)02-0170-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.02.005

Chemical constituents in barks of wild *Phyllanthus emblica*

YANG Xin¹, LIANG Rui-jun¹, HONG Ai-hua², WANG Yi-fei³, CEN Ying-zhou¹

1. Department of Chemistry, College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China

2. Analysis and Testing Center, Jinan University, Guangzhou 510632, China

3. Biomedicine Research and Development Center, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the barks of wild *Phyllanthus emblica*. **Methods** The compounds were isolated by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography, and so on. The structures were identified by spectral data and chemical methods. **Results** Sixteen compounds were isolated in the 95% ethanol extract from the barks of wild *P. emblica* and their structures were identified as lupeol (1), stigmasterol (2), daucosterol (3), β -sitosterol (4), betulin (5), ethyl gallate (6), methyl gallate (7), 3, 4, 3'- O -trimethylellagic acid (8), lup-20(29)-ene-3 β , 16 β -diol (9), 3- O -methylellagic acid-4'- O - α -L-rhamnoside (10), gallic acid (11), pyrano [3, 2-b] pyran-2, 6-dione (12), gallo catechin (13), epigallocatechin (14), 3, 3'- O -dimethylellagic acid-4'- O - α -L-rhamnoside (15), and 3, 3', 4- O -trimethylellagic acid-4'- O - β -D-glucoside (16). **Conclusion** Compound 12 is a new natural product. Compounds 9 and 15 are isolated from the plants of *Phyllanthus* L. for the first time. Compound 2, 5, 8, 10, and 16 are isolated from *P. emblica* for the first time.

Key words: *Phyllanthus emblica* Linn.; bark; betulin; 3, 4, 3'- O -trimethylellagic acid; pyrano [3, 2-b] pyran-2, 6-dione

余甘子别名油甘子、庵摩勒、油柑、余甘、橄榄子、滇橄榄等, 是大戟科 (Euphorbiaceae) 叶下珠属 *Phyllanthus* L. 植物余甘子 *Phyllanthus emblica* Linn. 的干燥成熟果实^[1], 主要分布于印度、马来西亚等热带和亚热带国家以及我国云南、广西、福建、

广东、四川、贵州、台湾、海南等省。其味甘、酸、涩, 性凉, 具有化痰止咳、健胃消食、清热生津、保肝解毒等功效。近年研究表明, 余甘子具有抗氧化、抗癌、抗病毒、调血脂、抗疲劳、抗缺氧等作用^[2-3]。但目前国内外对该植物化学成分的研究多局

收稿日期: 2013-10-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21310104); 广东省自然科学基金项目 (32210018)

作者简介: 杨鑫 (1988—), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。Tel: 15920188350 E-mail: jnyangxin@163.com

*通信作者 岑颖洲 Tel: (020)85223420 E-mail: ofx@jnu.edu.cn

王一飞 Tel: (020)85223426 E-mail: twangyf@jnu.edu.cn

限于对余甘子果实的研究,对其树皮的研究报道不多,为了进一步探明其有效成分,本实验对余甘子树皮进行了化学成分研究,从其95%乙醇提取物中分离得到羽扇豆醇(lupeol, **1**)、豆甾醇(stigmasterol, **2**)、 β -胡萝卜素(daucosterol, **3**)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, **4**)、白桦脂醇(betulin, **5**)、没食子酸乙酯(ethyl gallate, **6**)、没食子酸甲酯(methyl gallate, **7**)、3, 4, 3'-三氧甲基鞣花酸(3, 4, 3'-*O*-trimethylellagic acid, **8**)、羽扇豆烷-20(29)-烯-3 β , 16 β -二醇[lup-20(29)-ene-3 β , 16 β -diol, **9**]、3-甲氧基鞣花酸-4'-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷(3-*O*-methylellagic acid-4'-*O*- α -L-rhamnoside, **10**)、没食子酸(gallic acid, **11**)、吡喃酮[3, 2-b]吡喃-2, 6-二酮(pyrano [3, 2-b] pyran-2, 6-dione, **12**)、没食子儿茶素(gallocatechin, **13**)、表没食子儿茶素(epigallocatechin, **14**)、3, 3'-二甲氧基鞣花酸-4'-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷(3, 3'-*O*-dimethylellagic acid-4'-*O*- α -L-rhamnoside, **15**)、3, 4, 3'-三甲氧基鞣花酸-4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(3, 3', 4-*O*-trimethylellagic acid-4'-*O*- β -D-glucoside, **16**)。化合物**12**为一新天然产物,化合物**9**、**15**为首次从该属植物中分离得到,化合物**2**、**5**、**8**、**10**、**16**为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

X—6型显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司);DSQ型EI-MS质谱仪(美国Thermo公司);Bruker AVANCE 400型超导核磁共振谱仪(瑞士Bruker公司);Nicolet 6700傅里叶变换红外光谱仪(美国Thermo公司);色谱用硅胶(青岛海洋化工厂);Sephadex LH-20(瑞士Fluka公司);柱色谱聚酰胺粉(台州市四青生化材料厂);ODS RP-₁₈(德国Merck公司);有机试剂均为分析纯。

野生余甘子树皮采于广东省茂名信宜市北界六琶村,经广东食品药品职业技术学院蔡岳文教授鉴定为大戟科叶下珠属植物余甘子 *Phyllanthus emblica* Linn. 的树皮,植物标本保存于暨南大学化学系天然产物研究室。

2 提取与分离

野生余甘子树皮鲜样约30 kg,粉碎,用95%乙醇室温浸提,提取液减压浓缩,干燥后得到浸膏2 kg,用匀质机将乙醇提取物分散于适量蒸馏水中,依次用醋酸乙酯和正丁醇萃取,浓缩后得到粗醋酸乙酯部位240 g和正丁醇部位650 g;粗醋酸乙酯部

位再用石油醚浸泡,固-液萃取和减压旋蒸得到石油醚部位70 g和醋酸乙酯部位170 g。石油醚部位(65 g)经硅胶柱色谱、以石油醚-醋酸乙酯(100:0 $\rightarrow$ 0:100)、醋酸乙酯-甲醇(100:0 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗脱,TLC分析合并为6个组分(Fr. 1~6),经硅胶柱色谱反复分离,得到化合物**1**(50 mg)、**2**(30 mg)、**3**(45 mg)。醋酸乙酯部位(130 g)经硅胶柱色谱(300~400目)、以氯仿-甲醇(100:0 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗脱,TLC分析合并为7个组分(Fr. 1~7),经硅胶柱色谱反复分离、凝胶柱色谱以及重结晶,得到化合物**4**(35 mg)、**5**(25 mg)、**6**(18 mg)、**7**(15 mg)、**8**(30 mg)、**9**(40 mg)、**10**(60 mg)、**11**(20 mg)、**12**(10 mg)、**13**(15 mg)、**14**(20 mg)。正丁醇部位(130 g)经D101大孔吸附树脂、以水-乙醇(100:0、10:90、30:70、50:50、0:100)洗脱,跟踪合并为4个组分(Fr. 1~4),经C₁₈反相硅胶柱色谱、凝胶柱色谱以及重结晶,得到化合物**15**(40 mg)和**16**(50 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 无色针状结晶(氯仿),Liebermann-Burchard反应呈阳性,mp 223~224 °C, EI-MS *m/z*: 426 [M]⁺, 分子式为C₃₀H₅₀O。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.67 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-29a), 4.55 (1H, dd, *J* = 2.2, 1.3 Hz, H-29b), 3.16 (1H, dd, *J* = 11.0, 5.0 Hz, H-3), 2.35 (1H, td, *J* = 11.0, 5.9 Hz, H-19), 1.66 (3H, brs, H-30), 1.01 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-23), 0.93 (3H, s, H-27), 0.81 (3H, s, H-25), 0.77 (3H, s, H-28), 0.74 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 38.9 (C-1), 27.6 (C-2), 79.2 (C-3), 39.1 (C-4), 55.5 (C-5), 18.5 (C-6), 34.5 (C-7), 41.1 (C-8), 50.7 (C-9), 37.4 (C-10), 21.2 (C-11), 25.4 (C-12), 38.3 (C-13), 43.2 (C-14), 27.7 (C-15), 35.8 (C-16), 43.1 (C-17), 48.5 (C-18), 48.2 (C-19), 151.2 (C-20), 30.1 (C-21), 40.2 (C-22), 28.2 (C-23), 15.6 (C-24), 16.2 (C-25), 16.3 (C-26), 14.8 (C-27), 18.2 (C-28), 109.5 (C-29), 19.5 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[4-5], 故鉴定化合物**1**为羽扇豆醇。

化合物**2**: 无色针状结晶(二氯甲烷-甲醇), Liebermann-Burchard反应呈阳性, mp 168~169 °C, GC-MS *m/z*: 412 [M]⁺, 分子式为C₂₉H₄₈O。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.37 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-6), 5.18 (1H, dd, *J* = 15.1, 8.6 Hz, H-22), 5.04 (1H, dd, *J* = 15.1, 8.6 Hz, H-23), 3.55 (1H, m, H-3), 1.03 (3H,

s, H-19), 0.94 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.87 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-29), 0.86 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-19), 0.84 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.70 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.5 (C-1), 31.9 (C-2), 72.0 (C-3), 42.5 (C-4), 141.0 (C-5), 121.9 (C-6), 32.1 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 36.7 (C-10), 21.3 (C-11), 40.0 (C-12), 42.4 (C-13), 57.0 (C-14), 24.6 (C-15), 29.1 (C-16), 56.3 (C-17), 12.3 (C-18), 19.6 (C-19), 40.7 (C-20), 21.4 (C-21), 138.5 (C-22), 129.5 (C-23), 51.5 (C-24), 32.1 (C-25), 19.3 (C-26), 19.2 (C-27), 25.6 (C-28), 12.5 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为豆甾醇。

化合物 **3**: 白色颗粒状粉末 (氯仿-甲醇), Libermann-Burchard 反应呈阳性, mp 295~296 °C, APCI-MS m/z : 397 $[\text{M} - \text{Glu} - \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_6$ 。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 36.9 (C-1), 29.3 (C-2), 77.0 (C-3), 39.3 (C-4), 140.5 (C-5), 121.2 (C-6), 31.4 (C-7), 31.4 (C-8), 49.6 (C-9), 36.2 (C-10), 20.6 (C-11), 38.3 (C-12), 41.9 (C-13), 56.2 (C-14), 23.9 (C-15), 27.8 (C-16), 55.5 (C-17), 11.7 (C-18), 19.1 (C-19), 35.5 (C-20), 18.6 (C-21), 33.4 (C-22), 25.5 (C-23), 45.2 (C-24), 28.7 (C-25), 19.7 (C-26), 19.0 (C-27), 22.6 (C-28), 11.8 (C-29), 100.8 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.7 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.8 (C-5'), 61.1 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 β -胡萝卜素。

化合物 **4**: 无色针状结晶 (石油醚-醋酸乙酯), Libermann-Burchard 反应呈阳性, mp 139~140 °C, EI-MS m/z : 414 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.40 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6), 3.56 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.90 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-29), 0.88 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-26), 0.86 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 0.72 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-18)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为 β -谷甾醇。

化合物 **5**: 白色粉末 (氯仿-甲醇), Libermann-Burchard 反应呈阳性, mp 256~257 °C, APCI-MS m/z : 443 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 4.66 (1H, brs, H-29a), 4.56 (1H, brs, H-29b), 3.77 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-28a), 3.31 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-28b), 3.16 (1H, dd, $J = 11.4, 4.8$ Hz, H-3), 2.36 (1H, td, $J = 11.0, 5.9$ Hz, H-19), 1.66 (3H, brs, H-30), 1.00 (3H, s, H-25), 0.96 (3H, s, H-27),

0.95 (3H, s, H-23), 0.80 (3H, s, H-26), 0.74 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 38.9 (C-1), 27.6 (C-2), 79.2 (C-3), 39.1 (C-4), 55.5 (C-5), 18.5 (C-6), 34.4 (C-7), 41.1 (C-8), 50.6 (C-9), 37.4 (C-10), 21.0 (C-11), 25.4 (C-12), 37.5 (C-13), 42.9 (C-14), 27.3 (C-15), 29.4 (C-16), 42.9 (C-17), 49.0 (C-18), 48.0 (C-19), 150.7 (C-20), 30.0 (C-21), 34.2 (C-22), 28.2 (C-23), 15.6 (C-24), 16.3 (C-25), 16.2 (C-26), 15.0 (C-27), 60.8 (C-28), 109.9 (C-29), 19.3 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为白桦脂醇。

化合物 **6**: 白色针状粉末 (甲醇), mp 155~156 °C, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 ESI-MS m/z : 197 $[\text{M} - \text{H}]^-$; 5% FeCl_3 反应呈阳性; 其物理常数及波谱数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为没食子酸乙酯。

化合物 **7**: 白色针状粉末 (甲醇), 5% FeCl_3 反应呈阳性, mp 202~203 °C, ESI-MS m/z : 185 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.06 (2H, s, H-2, 6), 3.36 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 123.5 (C-1), 110.4 (C-2), 146.4 (C-3), 139.2 (C-4), 146.4 (C-5), 110.4 (C-6), 171.5 (C-7), 50.0 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为没食子酸甲酯。

化合物 **8**: 白色粉末 (甲醇), 5% FeCl_3 反应呈阳性, mp 287~288 °C, APCI-MS m/z : 345 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.60 (1H, s, H-5), 7.52 (1H, s, H-5'), 4.08 (1H, s, 3'-OCH₃), 4.07 (1H, s, 3-OCH₃), 4.00 (1H, s, 4-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 111.5 (C-1), 141.1 (C-2), 141.0 (C-3), 153.5 (C-4), 107.6 (C-5), 113.1 (C-6), 158.0 (C-7), 110.9 (C-1'), 140.5 (C-2'), 140.1 (C-3'), 152.3 (C-4'), 111.6 (C-5'), 112.1 (C-6'), 157.8 (C-7'), 60.6 (3-OCH₃), 60.9 (3'-OCH₃), 56.6 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 3, 4, 3'-三氧甲基鞣花酸。

化合物 **9**: 白色粉末 (甲醇), mp 206~207 °C, APCI-MS m/z : 443 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 4.71 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-29a), 4.59 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-29b), 3.54 (1H, dd, $J = 11.2, 4.7$ Hz, H-16), 3.13 (1H, dd, $J = 11.2, 5.8$ Hz, H-3), 2.51 (1H, td, $J = 11.0, 5.8$ Hz, H-19), 1.69 (3H, brs, H-30), 1.08 (3H, s, H-26), 1.02 (3H, s,

H-27), 0.96 (3H, s, H-23), 0.87 (3H, s, H-25), 0.80 (3H, s, H-24), 0.76 (3H, s, H-28); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 40.3 (C-1), 28.2 (C-2), 79.8 (C-3), 40.1 (C-4), 57.0 (C-5), 19.6 (C-6), 35.7 (C-7), 42.3 (C-8), 51.6 (C-9), 38.4 (C-10), 22.2 (C-11), 26.4 (C-12), 38.9 (C-13), 45.2 (C-14), 37.9 (C-15), 77.8 (C-16), 50.0 (C-17), 49.2 (C-18), 49.1 (C-19), 151.5 (C-20), 31.2 (C-21), 39.2 (C-22), 28.8 (C-23), 16.3 (C-24), 16.9 (C-25), 16.8 (C-26), 16.8 (C-27), 12.4 (C-28), 110.5 (C-29), 19.8 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[11-13], 故鉴定化合物 **9** 为羽扇豆烷-20(29)-烯-3 β , 16 β -二醇。

化合物 **10**: 淡黄色粉末 (甲醇), 5% FeCl_3 反应呈阳性, mp 247~248 $^{\circ}\text{C}$, APCI-MS m/z : 461 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.70 (1H, s, H-5'), 7.48 (1H, s, H-5), 5.47 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-1''), 4.04 (3H, s, 3-OCH₃), 4.02 (3H, m, H-3''), 3.86 (3H, dd, $J = 2.3, 1.2$ Hz, H-5''), 3.55 (3H, dq, $J = 12.4, 6.2$ Hz, H-2''), 3.33 (1H, overlapped, H-4''), 1.14 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz) δ : 107.0 (C-1), 141.3 (C-2), 140.1 (C-3), 146.4 (C-4), 111.4 (C-5), 112.9 (C-6), 158.5 (C-7), 114.1 (C-1'), 136.0 (C-2'), 141.7 (C-3'), 152.6 (C-4'), 111.5 (C-5'), 111.2 (C-6'), 158.6 (C-7'), 60.9 (C-3-OMe), 100.1 (C-1''), 69.9 (C-2''), 70.1 (C-3''), 71.8 (C-4''), 69.9 (C-5''), 17.8 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[14-15], 故鉴定化合物 **10** 为 3-甲氧基鞣花酸-4'- O - α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **11**: 白色针状粉末 (甲醇), mp 249~250 $^{\circ}\text{C}$, ESI-MS m/z : 193 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ 。5% FeCl_3 反应呈阳性; 其物理常数及波谱数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为没食子酸。

化合物 **12**: 黄色粉末 (甲醇), mp 290 $^{\circ}\text{C}$, 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.26 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-4, 8), 7.98 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 7); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 159.4 (C-2, 6), 136.6 (C-9, 10), 130.2 (C-3, 7), 119.9 (C-4, 8)。故鉴定化合物 **12** 为吡喃酮 [3, 2-b] 吡喃-2, 6-二酮。该化合物为首次从自然界中分离得到的新天然产物。

化合物 **13**: 棕白色粉末 (丙酮-甲醇), 5% FeCl_3 反应呈阳性, mp 163~164 $^{\circ}\text{C}$, APCI-MS m/z : 307

$[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_7$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.25 (2H, s, H-2', H-6'), 5.88 (2H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 5.69 (2H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 4.84 (1H, d, $J = 4.9$ Hz, -OH), 4.42 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-2), 3.75 (1H, m, H-3), 2.60 (1H, dd, $J = 16.0, 5.2$ Hz, H-4a), 2.34 (1H, dd, $J = 16.0, 7.7$ Hz, H-4b); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 81.1 (C-2), 66.4 (C-3), 27.4 (C-4), 156.2 (C-5), 95.1 (C-6), 156.5 (C-7), 93.9 (C-8), 155.3 (C-9), 99.0 (C-10), 129.9 (C-1'), 106.0 (C-2', 6'), 147.0 (C-3', 5'), 134.1 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为没食子儿茶素。

化合物 **14**: 棕白色粉末 (丙酮-甲醇), 5% FeCl_3 反应呈阳性, mp 166~167 $^{\circ}\text{C}$, APCI-MS m/z : 307 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_7$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.52 (2H, d, $J = 0.6$ Hz, H-2', H-6'), 5.94 (1H, s, H-8), 5.92 (1H, s, H-6), 4.76 (1H, s, H-2), 4.17 (1H, td, $J = 4.6, 3.2, 1.5$ Hz, H-3), 2.85 (1H, dd, $J = 16.2, 4.6$ Hz, H-4a), 2.73 (1H, dd, $J = 16.2, 3.2$ Hz, H-4b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 80.0 (C-2), 67.6 (C-3), 29.2 (C-4), 157.7 (C-5), 96.5 (C-6), 158.0 (C-7), 96.0 (C-8), 157.4 (C-9), 100.3 (C-10), 131.7 (C-1'), 107.2 (C-2', 6'), 146.8 (C-3'), 133.7 (C-4'), 146.8 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为表没食子儿茶素。

化合物 **15**: 白色粉末 (甲醇), 5% FeCl_3 反应呈阳性, mp 268~269 $^{\circ}\text{C}$, APCI-MS m/z : 477 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.75 (1H, s, H-5'), 7.47 (1H, s, H-5), 5.56 (1H, s, H-1''), 5.22 (1H, s, 2''-OH), 4.99 (1H, s, 4''-OH), 4.87 (1H, s, 3''-OH), 4.07 (3H, s, 3-OCH₃), 4.05 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.97 (1H, brs, H-2''), 3.72 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5''), 3.53 (2H, dt, $J = 15.5, 6.2$ Hz, H-3'', 4''), 1.15 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 110.9 (C-1), 141.0 (C-2), 140.2 (C-3), 150.3 (C-4), 111.6 (C-5), 111.9 (C-6), 158.2 (C-7), 114.0 (C-1'), 141.5 (C-2'), 141.8 (C-3'), 152.9 (C-4'), 111.7 (C-5'), 112.6 (C-6'), 158.4 (C-7'), 61.6 (3'-OCH₃), 61.0 (3-OCH₃), 99.8 (C-1''), 70.5 (C-2''), 70.3 (C-3''), 71.6 (C-4''), 70.1 (C-5''), 17.9 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为 3, 3'-二甲氧基鞣花酸-4'- O - α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **16**: 黄色粉末(甲醇), mp 266~267 °C, APCI-MS m/z : 541 $[M+Cl]^-$, 分子式为 $C_{23}H_{22}O_{12}$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.82 (1H, s, H-5'), 7.59 (1H, s, H-5), 5.48 (1H, s, H-1''), 5.17 (1H, s, 2''-OH), 5.08 (1H, s, 4''-OH), 4.58 (1H, s, 3''-OH), 4.10 (3H, s, 3-OCH₃), 4.04 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.99 (3H, s, 4-OCH₃), 3.71 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-2''), 3.52 (1H, m, H-3''), 3.44 (2H, m, H-4'', 5''), 3.24 (3H, m, H-6''); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 112.3 (C-1), 141.2 (C-2), 140.9 (C-3), 151.9 (C-4), 112.1 (C-5), 112.5 (C-6), 158.1 (C-7), 112.8 (C-1'), 141.8 (C-2'), 141.2 (C-3'), 154.3 (C-4'), 107.5 (C-5'), 113.6 (C-6'), 158.4 (C-7'), 61.3 (3-OCH₃), 61.7 (3'-OCH₃), 56.8 (4-OCH₃), 101.3 (C-1''), 73.4 (C-2''), 77.3 (C-3''), 69.5 (C-4''), 76.5 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **16** 为 3, 4, 3'-三甲氧基鞣花酸-4'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 赵 琴, 梁锐君, 张玉洁, 等. 余甘子根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(2): 133-136.
- [3] 侯开卫. 余甘子化学成分及在民族民间传统医药中的应用 [J]. 中国民族民间医药杂志, 2000(6): 345-348.
- [4] 傅 建, 梁光义, 张建新, 等. 茸毛木蓝化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(3): 265-268.
- [5] Tian M Q, Dai H F, Li X M, *et al.* Chemical constituents of marine medicinal mangrove plant *Sonneratia caseolaris* [J]. *J Oceanol Limnol*, 2009, 27(2): 288-296.
- [6] 林子君, 刘晓秋, 韩 娜, 等. 板蓝根的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2011, 26(5): 381-383.
- [7] 陈凤凰, 唐文明. 核桃树皮的化学成分分析及活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(1): 16-18.
- [8] 陈 荣, 梁敬钰, 卢海英, 等. 青橄榄叶的化学成分研究 [J]. 林产化学与工业, 2007, 27(2): 45-48.
- [9] 刘婷婷, 武海波, 王文蜀, 等. 畚药紫玉兰花蕾化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(11): 1397-1399.
- [10] Ye G, Peng H, Fan M S, *et al.* Ellagic acid derivatives from the stem bark of *Dipentodon sinicus* [J]. *Chem Nat Compd*, 2007, 43(2): 125-127.
- [11] Mahato S B, Kundu A P. ^{13}C NMR spectra of pentacyclic triterpenoids-A compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [12] Reyes C P, Núñez M J, Jiménez I A, *et al.* Activity of lupane triterpenoids from *Maytenus* species as inhibitors of nitric oxide and prostaglandin E2 [J]. *Bioorg Med Chem*, 2006, 14: 1573-1579.
- [13] Yürüker A, Orjala J, Sticher O, *et al.* Triterpenes from *Rhus taitensis* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(5): 863-866.
- [14] 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.
- [15] Ye G, Fan M S, Huang C G. Ellagic acid glycosides from the stem bark of *Aphananthe aspera* [J]. *Chem Nat Compd*, 2007, 43(5): 558-559.
- [16] Miyamoto K, Kishi N, Koshiura R, *et al.* Relationship between the structures and the antitumor activities of tannins [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(2): 814-822.
- [17] 张雯洁, 刘玉清, 李兴从, 等. 云南生态茶的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1995, 17(2): 204-208.
- [18] Sirat H M, Rezali M F, Ujang Z. Isolation and identification of radical scavenging and tyrosinase inhibition of polyphenols from *Tibouchina semidecandra* Linn. [J]. *J Agri Food Chem*, 2010, 58(19): 10404-10409.
- [19] 赵友兴, 杨 丹, 马青云, 等. 金锦香的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(6): 1061-1065.