

锦灯笼醋酸乙酯部位化学成分的研究

张楠, 储小琴, 蒋建勤*

中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 211198

摘要: 目的 研究锦灯笼 *Physalis alkekengi* var. *franchetii* 干燥宿萼的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱法进行分离纯化, 并根据化合物理化性质和 MS、NMR 等波谱数据鉴定其化学结构。结果 从锦灯笼干燥宿萼 85% 乙醇提取部位分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 4,7-二脱氢新酸浆苦素 B (1)、4'-甲氧基山柰酚 (2)、酸浆苦素 O (3)、25,27-二氢-4,7-二脱氢-7-去氧新酸浆苦素 A (4)、酸浆苦素 G (5)、对香豆酸 (6)、酸浆苦素 E (7)、4,7-二脱氢酸浆苦素 B (8)、酸浆苦素 D (9)、6,6',7,7'-四羟基-5,5'-双香豆素 (10)、木犀草素-7-O- α -D-葡萄糖苷 (11)。结论 化合物 10 和 11 为首次从茄科中分离得到, 化合物 6 为首次从酸浆属中分离得到, 化合物 2 和 8 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 锦灯笼; 4,7-二脱氢酸浆苦素 B; 4'-甲氧基山柰酚; 对香豆酸; 6,6',7,7'-四羟基-5,5'-双香豆素; 木犀草素-7-O- α -D-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2015)08-1120-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.08.004

Chemical constituents in ethyl acetate extract from *Physalis alkekengi* var. *franchetii*

ZHANG Nan, CHU Xiao-qin, JIANG Jian-qin

Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents in the ethyl acetate extract from *Physalis alkekengi* var. *franchetii*. **Methods** The chemical constituents were isolated by silica gel, Sephadex LH-20, and ODS column chromatographies. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data. **Results** These compounds were identified as 4,7-didehydroneophysalin B (1), 4'-methoxy kaemferol (2), physalin O (3), 25,27-dihydro-4,7-didehydro-7-deoxyneophysalin A (4), physalin G (5), p-couramic acid (6), physalin E (7), 4,7-didehydrophysalin B (8), physalin D (9), 6,6',7,7'-tetrahydroxy-5,5'-bicoumarin (10), and luteolin-7-O- α -D-glucopyranoside (11). **Conclusion** Compounds 10 and 11 are isolated from the plants in family Solanaceae for the first time. Compound 6 is firstly reported from the plants of *Physalis* L., and compounds 2 and 8 are obtained from this species for the first time.

Key words: *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino; 4,7-didehydrophysalin B; 4'-methoxy kaemferol; p-couramic acid; 6,6',7,7'-tetrahydroxy-5,5'-bicoumarin; luteolin-7-O- α -D-glucopyranoside

锦灯笼为茄科 (Solanaceae) 酸浆属 *Physalis* L. 植物锦灯笼 *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino 的干燥宿萼或带果实的宿萼, 收载于《中国药典》2010 年版一部, 全国大部分地方均有分布。其味苦, 性寒, 归肺经; 具有清热解毒、利咽化痰、利尿通淋的功效, 用于咽痛音哑、痰热咳嗽、小便不利、热淋涩痛, 外治天疱疮、湿疹^[1], 我国民间有用其治疗膀胱癌及食管癌的传统。酸浆苦素和新酸浆苦素类化合物作为锦灯笼的特征性成分^[2-3], 具有显著的体外抗肿瘤活性^[4-5]。为了更

好地阐述该植物的抗癌药效物质基础, 本课题组对锦灯笼的化学成分进行系统的研究。之前对锦灯笼的研究曾首次从该植物中分离鉴定出酸浆苦素 F, 并首次从该属中分离得到 3 个黄酮类化合物、2 个脂肪酸类化合物和 1 个酚酸类化合物^[6]。本实验从锦灯笼干燥宿萼 85% 乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位分离鉴定出 11 个化合物, 包括 5 个酸浆苦素类: 酸浆苦素 O (physalin O, 3)、酸浆苦素 G (physalin G, 5)、酸浆苦素 E (physalin E, 7)、4,7-二脱氢酸浆苦素 B (4,7-didehydrophysalin B, 8)、酸浆苦素 D

收稿日期: 2015-01-12

作者简介: 张楠 (1988—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为中药化学成分研究及新药开发。E-mail: bengxiaodou@163.com

*通信作者 蒋建勤, 女, 博士, 教授, 博士生导师。Tel: (025)86185138 E-mail: njjq@aliyun.com

(physalin D, **9**); 2个新酸浆苦素类: 4,7-二脱氢新酸浆苦素 B (4,7-didehydroneophysalin B, **1**)、25,27-二氢-4,7-二脱氢-7-去氧新酸浆苦素 A (25,27-dihydro-4,7-didehydro-7-deoxyneophysalin A, **4**); 2个黄酮类: 4'-甲氧基山柰酚 (4'-methoxy kaempferol, **2**)、木犀草素-7-*O*- α -D-葡萄糖苷 (luteolin-7-*O*- α -D-glucopyranosid, **11**); 1个双香豆素类: 6,6',7,7'-四羟基-5,5'-双香豆素 (6,6',7,7'-tetrahydroxy-5,5'-bicoumarin, **10**); 1个苯丙素类: 对香豆酸 (*p*-coumaric acid, **6**)。其中, 化合物 **10**、**11** 为首次从茄科中分离得到, 化合物 **6** 为首次从酸浆属中分离得到, 化合物 **2**、**8** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-300 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Agilent 1100 Series LC/MSD Trap 质谱仪 (美国 Agilent 公司); 柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ (烟台化工研究所); Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司); ODS 反相材料 (天津化学试剂二厂色谱技术开发公司)。所用试剂均为市售分析纯。

锦灯笼药材 2013 年 9 月购于哈尔滨药材市场, 产于哈尔滨市郊区, 经中国药科大学药学教研室秦民坚教授鉴定为锦灯笼 *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino 的干燥宿萼, 凭证标本 (No. 20130928) 保存于中国药科大学天然药物化学教研室。

2 提取与分离

锦灯笼的干燥宿萼 6 kg, 剪碎, 85%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压回收至无醇味。浸膏加水混悬后依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇各萃取 4 次, 回收溶剂得各部位浸膏。醋酸乙酯部位 (200 g) 经硅胶柱粗分离, 氯仿-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 洗脱得到 6 个部分 NE-1 $\sim$ NE-6。NE-1 经过硅胶柱色谱 (200 $\sim$ 300 目), 石油醚-醋酸乙酯 (2:1) 洗脱, 再经 ODS 柱色谱, 甲醇-水梯度洗脱得到化合物 **1** (15 mg)。NE-2 经硅胶柱色谱, 用石油醚-醋酸乙酯 (4:1 $\rightarrow$ 1:2) 洗脱得到 4 个组分 NE-2-1 $\sim$ NE-2-4。NE-2-2 重结晶直接得到化合物 **3** (800 mg)。母液经硅胶柱分离, 以氯仿-丙酮 (7:1) 洗脱, 重结晶得化合物 **2** (100 mg)。母液经 Sephadex LH-20 纯化, 氯仿-甲醇 (1:1) 作为洗脱剂, 得到化合物 **4** (56 mg) 和 **5** (30 mg)。NE-3 经硅胶柱色谱粗分离, 氯仿-甲醇 (40:1 $\rightarrow$ 10:1)

洗脱得到 3 个组分 NE-3-1 $\sim$ NE-3-3。NE-3-2 经硅胶柱分离纯化, 石油醚-醋酸乙酯 (1:1) 作为洗脱剂, 重结晶后直接得到化合物 **6** (100 mg) 和 **7** (915 mg)。母液再经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (1:1) 洗脱分离, 重结晶得到化合物 **8** (46 mg)。NE-4 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (20:1 $\rightarrow$ 10:1) 洗脱分离得到 4 个组分 NE-4-1 $\sim$ NE-4-4。NE-4-2 经反复硅胶柱色谱, 分别以氯仿-甲醇 (20:1 $\rightarrow$ 10:1) 和石油醚-氯仿-醋酸乙酯-甲醇 (6:8:12:1) 洗脱, 重结晶得到化合物 **9** (1.2 g)。母液经 Sephadex LH-20 (甲醇) 纯化得到化合物 **10** (9 mg)。NE-5 经过硅胶柱分离, 氯仿-甲醇 (9:1) 洗脱, 重结晶后得到化合物 **11** (21 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色针晶 (氯仿-丙酮)。薄层检识: UV 365 nm 波长下显暗斑, 喷 5%浓硫酸-香草醛试剂显橙黄色。ESI-MS m/z : 531 $[M+Na]^+$, 分子式为 C₂₈H₂₈O₉。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.86 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-2), 7.07 (1H, dd, J = 9.6, 6.1 Hz, H-3), 6.05 (1H, d, J = 6.1 Hz, H-4), 6.38 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-6), 6.15 (1H, dd, J = 10.4, 3.8 Hz, H-7), 3.06 (1H, m, H-8), 1.88 (1H, m, H-9), 2.50 (1H, m, H-11 α), 1.73 (1H, m, H-11 β), 2.26 (2H, m, H-12), 6.63 (1H, s, 13-OH), 3.00 (1H, s, H-16), 1.15 (3H, s, 19-CH₃), 1.65 (3H, s, 21-CH₃), 4.59 (1H, d, J = 2.9 Hz, H-22), 2.08 (1H, dd, J = 12.8, 2.9 Hz, H-23 α), 1.84 (1H, d, J = 12.8 Hz, H-23 β), 2.96 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-25), 4.25 (1H, d, J = 12.5 Hz, H-27), 4.02 (1H, dd, J = 12.5, 2.7 Hz, H-27), 1.37 (3H, s, 28-CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 204.5 (C-1), 124.0 (C-2), 140.5 (C-3), 116.9 (C-4), 152.4 (C-5), 126.6 (C-6), 130.5 (C-7), 47.2 (C-8), 35.5 (C-9), 51.0 (C-10), 23.2 (C-11), 27.9 (C-12), 78.6 (C-13), 82.1 (C-14), 170.9 (C-15), 47.1 (C-16), 82.8 (C-17), 172.8 (C-18), 22.6 (C-19), 81.7 (C-20), 21.3 (C-21), 76.2 (C-22), 29.5 (C-23), 28.7 (C-24), 40.3 (C-25), 170.3 (C-26), 60.8 (C-27), 29.3 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为 4,7-二脱氢新酸浆苦素 B。

化合物 **2**: 亮黄色针晶 (氯仿-丙酮)。薄层检识: 盐酸-镁粉反应阳性, UV 365 nm 波长下显示黄色荧光, 遇三氯化铁试剂显墨绿色。ESI-MS m/z : 299 $[M-H]^-$, 分子式为 C₁₆H₁₂O₆。¹H-NMR (300 MHz,

DMSO- d_6) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 7.58 (2H, dd, J = 9.6, 1.8 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, dd, J = 9.6, 1.8 Hz, H-3', 5'), 6.51 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 3.89 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.0 (C-2), 135.9 (C-3), 176.1 (C-4), 161.1 (C-5), 98.5 (C-6), 164.2 (C-7), 93.4 (C-8), 156.0 (C-9), 103.2 (C-10), 122.4 (C-1'), 128.9 (C-2', 6'), 160.2 (C-4'), 114.2 (C-3', 5'), 56.1 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为 4'-甲氧基山柰酚。

化合物 **3**: 白色针晶(氯仿)。薄层检识: UV 365 nm 波长下显暗斑, 喷 5%浓硫酸-香草醛试剂显黄色。ESI-MS m/z : 551 [M + Na]⁺, 分子式为 C₂₈H₃₂O₁₀。 ¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.85 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-2), δ : 6.96 (1H, dd, J = 9.9, 4.5 Hz, H-3), 3.23 (1H, d, J = 22.1 Hz, H-4 β), 2.92 (1H, dd, J = 22.1, 4.5 Hz, H-4 α), 5.73 (1H, d, J = 6.6 Hz, H-6), 5.04 (1H, d, J = 3.6 Hz, 7-OH), 4.53 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-7), 3.02 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-8), 1.89 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-9), 2.09 (1H, m, H-11 α), 1.55 (1H, m, H-11 β), 2.20 (2H, m, H-12), 6.84 (1H, s, 14-OH), 6.59 (1H, s, 13-OH), 2.96 (1H, s, H-16), 1.03 (3H, s, 19-CH₃), 1.69 (3H, s, 21-CH₃), 5.03 (1H, m, H-22), 2.04 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-23 α), 1.75 (1H, brd, J = 15.5 Hz, H-23 β), 3.0 (1H, m, H-25), 1.15 (3H, d, J = 7.5 Hz, 27-CH₃), 1.29 (3H, m, 28-CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 202.6 (C-1), 127.5 (C-2), 146.7 (C-3), 32.5 (C-4), 140.1 (C-5), 127.3 (C-6), 69.5 (C-7), 47.5 (C-8), 30.3 (C-9), 54.3 (C-10), 23.9 (C-11), 28.9 (C-12), 78.7 (C-13), 101.5 (C-14), 215.8 (C-15), 53.3 (C-16), 83.1 (C-17), 172.9 (C-18), 14.7 (C-19), 81.8 (C-20), 21.5 (C-21), 76.4 (C-22), 29.5 (C-23), 34.5 (C-24), 40.2 (C-25), 172.3 (C-26), 19.7 (C-27), 25.3 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为酸浆苦素 O。

化合物 **4**: 黄色针晶(丙酮)。薄层检识: UV 365 nm 波长下显暗斑, 喷 5%浓硫酸-香草醛试剂显橙黄色。ESI-MS m/z : 511 [M + H]⁺, 分子式为 C₂₈H₃₀O₉。 ¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.88 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-2), 7.11 (1H, dd, J = 9.6, 6.2 Hz, H-3), 6.11 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-4), 6.40 (1H, d, J = 10.1 Hz, H-6), 6.15 (1H, dd, J = 10.1, 5.7 Hz, H-7), 2.93 (1H, d, J = 5.7 Hz, H-8), 1.56 (1H, m, H-9), 2.58 (1H, m,

H-11 α), 1.50 (1H, m, H-11 β), 2.49 (2H, m, 12-CH₂), 6.46 (1H, s, 13-OH), 6.15 (1H, s, 14-OH), 2.98 (1H, s, H-16), 1.13 (3H, s, 19-CH₃), 1.61 (3H, s, 21-CH₃), 4.43 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-22), 2.35 (1H, dd, J = 15.1, 2.8 Hz, H-23 α), 2.08 (1H, dd, J = 15.1, 4.0 Hz, H-23 β), 2.92 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-25), 1.16 (3H, s, 27-CH₃), 1.24 (3H, s, 28-CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 207.7 (C-1), 123.5 (C-2), 140.8 (C-3), 116.6 (C-4), 152.8 (C-5), 128.9 (C-6), 131.2 (C-7), 47.8 (C-8), 34.1 (C-9), 51.0 (C-10), 24.5 (C-11), 28.6 (C-12), 78.8 (C-13), 82.6 (C-14), 174.3 (C-15), 55.7 (C-16), 84.0 (C-17), 174.8 (C-18), 26.4 (C-19), 80.8 (C-20), 21.6 (C-21), 75.3 (C-22), 28.4 (C-23), 34.6 (C-24), 38.9 (C-25), 172.6 (C-26), 16.6 (C-27), 27.7 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 25,27-二氢-4,7-二脱氢-7-去氧新酸浆苦素 A。

化合物 **5**: 淡黄色针晶(丙酮)。薄层检识: UV 365 nm 波长下显暗斑, 喷 5%浓硫酸-香草醛试剂显黄色。ESI-MS m/z : 525 [M - H]⁻, 分子式为 C₂₈H₃₀O₁₀。 ¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.93 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-2), 7.05 (1H, dd, J = 9.6, 5.8 Hz, H-3), 6.16 (1H, d, J = 5.8 Hz, H-4), 5.13 (1H, d, J = 2.2 Hz, 6-OH), 4.48 (1H, dd, J = 2.2, 2.0 Hz, H-6), 2.27 (1H, d, J = 13.8 Hz, H-7 α), 1.29 (1H, dd, J = 13.8, 2.0 Hz, H-7 β), 2.68 (1H, m, H-8), 2.08 (1H, m, H-9), 2.53 (1H, m, H-11 α), 0.96 (1H, m, H-11 β), 2.26 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-12 α), 1.39 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-12 β), 6.43 (1H, s, 13-OH), 2.84 (1H, s, H-16), 1.20 (3H, s, 19-CH₃), 1.73 (3H, s, 21-CH₃), 4.53 (1H, m, H-22), 2.08 (2H, m, H-23), 2.88 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-25), 4.26 (1H, dd, J = 13.5, 4.4 Hz, H-27), 3.60 (1H, d, J = 13.5 Hz, H-27), 1.16 (3H, s, 28-CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 204.8 (C-1), 125.6 (C-2), 140.1 (C-3), 116.5 (C-4), 148.0 (C-5), 72.0 (C-6), 34.1 (C-7), 34.2 (C-8), 31.0 (C-9), 53.6 (C-10), 18.3 (C-11), 25.3 (C-12), 78.1 (C-13), 106.3 (C-14), 209.5 (C-15), 53.8 (C-16), 81.0 (C-17), 171.8 (C-18), 16.9 (C-19), 80.3 (C-20), 21.5 (C-21), 76.5 (C-22), 31.3 (C-23), 30.4 (C-24), 49.2 (C-25), 167.5 (C-26), 60.7 (C-27), 24.4 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为酸浆苦素 G。

化合物 **6**: 黄色粉末(醋酸乙酯)。ESI-MS m/z : 163 [M - H]⁻, 分子式为 C₉H₈O₃。 ¹H-NMR (300 MHz,

DMSO- d_6) δ : 7.52 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.75 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 7.51 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 6.29 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 12.20 (1H, s, 9-COOH), 9.95 (1H, s, 4-OH); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 125.3 (C-1), 130.0 (C-2, 6), 115.7 (C-3, 5), 159.6 (C-4), 144.1 (C-7), 115.3 (C-8), 167.9 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为对香豆酸。

化合物 **7**: 白色针晶 (丙酮)。薄层检识: UV 365 nm 波长下显暗斑, 喷 5% 浓硫酸-香草醛试剂显黄色。ESI-MS m/z : 562 $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{11}$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.71 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-2), 6.64 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-3), 3.11 (1H, d, J = 11.9 Hz, H-4 β), 1.98 (1H, d, J = 11.9 Hz, H-4 α), 4.25 (1H, s, 5-OH), 4.92 (1H, d, J = 4.1 Hz, 7-OH), 3.47 (1H, m, H-7), 3.22 (1H, m, H-8), 0.94 (1H, m, H-11 β), 5.82 (1H, s, 13-OH), 2.77 (1H, s, H-16), 1.10 (3H, s, 19- CH_3), 1.80 (3H, s, 21- CH_3), 4.57 (1H, m, H-22), 2.11 (1H, d, J = 18.1 Hz, H-23 α), 1.94 (1H, d, J = 18.1 Hz, H-23 β), 2.89 (1H, d, J = 3.9 Hz, H-25), 4.22 (1H, d, J = 12.7 Hz, H-27), 3.59 (1H, d, J = 12.7 Hz, H-27), 1.16 (3H, s, 28- CH_3); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 204.8 (C-1), 128.0 (C-2), 142.9 (C-3), 35.9 (C-4), 77.7 (C-5), 27.6 (C-6), 76.3 (C-7), 39.6 (C-8), 29.9 (C-9), 53.4 (C-10), 20.4 (C-11), 26.6 (C-12), 78.7 (C-13), 108.4 (C-14), 210.0 (C-15), 55.0 (C-16), 81.0 (C-17), 172.9 (C-18), 14.3 (C-19), 81.6 (C-20), 25.8 (C-21), 76.4 (C-22), 31.3 (C-23), 30.5 (C-24), 49.4 (C-25), 167.9 (C-26), 61.5 (C-27), 21.6 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为酸浆苦素 E。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇)。薄层检识: UV 365 nm 波长下显暗斑, 喷 5% 浓硫酸-香草醛试剂显橙黄色。HR-ESI-MS m/z : 509 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_9$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.87 (1H, d, J = 10.1 Hz, H-2), 7.05 (1H, dd, J = 10.1, 6.1 Hz, H-3), 6.06 (1H, d, J = 6.1 Hz, H-4), 6.18 (1H, d, J = 9.8 Hz, H-6), 6.35 (1H, d, J = 9.8 Hz, H-7), 2.89 (1H, d, J = 15.3 Hz, H-8), 3.24 (1H, d, J = 15.3 Hz, H-9), 2.14 (1H, d, J = 14.3 Hz, H-11 α), 1.23 (1H, d, J = 14.3 Hz, H-11 β), 2.83 (1H, m, H-12 α), 1.78 (1H, m, H-12 β), 6.52 (1H, s, 13-OH), 2.27 (1H, s, H-16), 1.13 (3H, s, 19- CH_3), 1.72 (3H, s, 21- CH_3), 4.57 (1H,

m, H-22), 2.08 (1H, m, H-23 α), 2.07 (1H, m, H-23 β), 2.73 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-25), 4.34 (1H, dd, J = 13.0, 6.0 Hz, H-27), 3.69 (1H, dd, J = 13.0, 1.5 Hz, H-27), 1.34 (3H, s, 28- CH_3); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 205.2 (C-1), 125.0 (C-2), 139.6 (C-3), 118.3 (C-4), 152.9 (C-5), 128.8 (C-6), 128.9 (C-7), 49.4 (C-8), 33.8 (C-9), 50.6 (C-10), 21.4 (C-11), 25.2 (C-12), 78.5 (C-13), 105.5 (C-14), 208.7 (C-15), 53.3 (C-16), 81.1 (C-17), 171.2 (C-18), 18.7 (C-19), 80.3 (C-20), 21.7 (C-21), 76.4 (C-22), 31.2 (C-23), 30.5 (C-24), 49.2 (C-25), 167.1 (C-26), 61.1 (C-27), 24.3 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 4,7-二脱氢酸浆苦素 B。

化合物 **9**: 白色粉末 (丙酮)。薄层检识: UV 365 nm 波长下显暗斑, 喷 5% 浓硫酸-香草醛试剂显黄色。ESI-MS m/z : 562 $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{11}$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.60 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-2), 6.62 (1H, dd, J = 10.0, 5.0 Hz, H-3), 3.11 (1H, brd, J = 20.0 Hz, H-4 β), 1.98 (1H, d, J = 20.0 Hz, H-4 α), 3.49 (1H, m, H-6), 4.81 (1H, d, J = 4.0 Hz, 6-OH), 2.20 (1H, m, H-8), 3.11 (1H, m, H-9), 2.14 (1H, m, H-11 α), 0.95 (1H, m, H-11 β), 2.11 (1H, m, H-12 α), 1.45 (1H, dd, J = 16.0, 10.0 Hz, H-12 β), 5.76 (1H, s, 13-OH), 2.77 (1H, s, H-16), 1.10 (3H, s, 19- CH_3), 1.80 (3H, s, 21- CH_3), 4.56 (1H, dd, J = 3.0, 2.0 Hz, H-22), 2.10 (1H, dd, J = 14.0, 4.0 Hz, H-23 α), 1.93 (1H, brd, J = 14.0 Hz, H-23 β), 2.86 (1H, d, J = 3.5 Hz, H-25), 4.32 (1H, dd, J = 13.0, 3.5 Hz, H-27), 3.58 (1H, d, J = 13.0 Hz, H-27), 1.16 (3H, s, 28- CH_3); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 204.4 (C-1), 127.2 (C-2), 142.8 (C-3), 35.2 (C-4), 76.3 (C-5), 72.4 (C-6), 26.6 (C-7), 38.7 (C-8), 23.3 (C-9), 53.4 (C-10), 24.7 (C-11), 25.8 (C-12), 79.0 (C-13), 106.8 (C-14), 209.8 (C-15), 54.0 (C-16), 80.4 (C-17), 171.7 (C-18), 13.3 (C-19), 80.6 (C-20), 21.6 (C-21), 76.4 (C-22), 31.3 (C-23), 29.9 (C-24), 49.4 (C-25), 167.2 (C-26), 60.5 (C-27), 24.4 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为酸浆苦素 D。

化合物 **10**: 淡黄色针晶 (甲醇)。薄层检识: UV 365 nm 波长下显亮蓝色荧光, 遇三氯化铁试剂显墨绿色。ESI-MS m/z : 353 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.18 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 3'), 7.85 (2H, d, J = 8.4 Hz,

H-4, 4'), 9.40~10.40 (4H, brs, 6, 6', 7, 7'-OH), 6.97 (2H, s, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 160.8 (C-2, 2'), 114.4 (C-3, 3'), 144.4 (C-4, 4'), 112.3 (C-5, 5'), 142.8 (C-6, 6'), 150.4 (C-7, 7'), 102.6 (C-8, 8'), 148.5 (C-9, 9'), 110.7 (C-10, 10')。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 6,6',7,7'-四羟基-5,5'-双香豆素。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇)。薄层检识: UV 365 nm 波长下显示黄色荧光, 遇三氯化铁试剂显墨绿色。ESI-MS m/z : 449 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ 。 ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.79 (1H, s, H-3), 12.99 (1H, s, 5-OH), 6.45 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 7.48 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 7.44 (1H, dd, $J = 8.3, 2.3$ Hz, H-6'), 5.08 (1H, d, $J = 3.7$ Hz, Glc-H-1), 3.73~3.16 (6H, m, Glc-H-2~6); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.4 (C-2), 103.1 (C-3), 181.8 (C-4), 161.1 (C-5), 99.5 (C-6), 162.9 (C-7), 94.6 (C-8), 156.9 (C-9), 105.5 (C-10), 121.3 (C-1'), 113.5 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.9 (C-4'), 115.9 (C-5'), 119.1 (C-6'), 99.9 (Glc-C-1), 73.1 (Glc-C-2), 76.3 (Glc-C-3), 69.5 (Glc-C-4), 77.1 (Glc-C-5), 60.6 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为木犀草素-7- O - α -D-葡萄糖苷

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] Xu W X, Chen J C, Liu J Q, *et al.* Three new physalins from *Physalis alkekengi* var. *franchetii* [J]. *Nat Prod Bioprospect*, 2013, 3(3): 103-106.
- [3] 林 峰, 王金辉. 锦灯笼中酸浆苦素类化学成分的研究 [J]. *现代药物与临床*, 2011, 26(6): 469-472.
- [4] 张初航. 锦灯笼的活性成分及质量评价研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2009.
- [5] He H, Zang L H, Feng Y S, *et al.* Physalin A induces apoptosis via p53-Noxa-mediated ROS generation, and autophagy plays a protective role against apoptosis through p38-NF- κ B survival pathway in A375-S2 cells [J]. *J Ethnopharmacol*, 2013, 148(2): 544-555.
- [6] 幸 福, 蒋建勤. 锦灯笼的化学成分研究 [J]. *药学与临床研究*, 2013, 21(4): 344-346.
- [7] Kuroyanagi M, Sunayam R, Umehara K, *et al.* Physalin and neophysalins from *Physalis alkekengi* var. *Francheti* and their differentiation inducing activity [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(2): 529-533.
- [8] 喇晓琴, 曾 阳, 许 敏, 等. 藏药翁布的黄酮类化学成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2011, 23(4): 596-599.
- [9] 赵 倩. 锦灯笼的化学成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2005.
- [10] 陈 荣, 梁敬钰, 杨 洋, 等. 酸浆化学成分及酸浆苦素 G 的结构订正 [J]. *中国天然药物*, 2007, 5(3): 186-189.
- [11] Wang Z J, Zhao Y Y, Wang B, *et al.* Depsides from *Prunella vulgaris* [J]. *Chin Chem Lett*, 2000, 11(11): 997-1000.
- [12] 李 静, 李 娟, 李德坤. 锦灯笼化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2002, 33(8): 692-693.
- [13] Perez-Castorena A, Hernandez I Z, Martinez M, *et al.* Chemical study of calyxes and roots of *Physalis solanaceus* [J]. *Rec Nat Prod*, 2013, 7(3): 230-233.
- [14] 周海艳, 秦民坚, 洪俊丽, 等. 紫花地丁的化学成分 [J]. *中国天然药物*, 2009, 7(4): 290-292.
- [15] 吴吉英, 白英霞, 斯日棍其其格. 蒙药漏芦花中黄酮类化合物的研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2014, 26(8): 1225-1228.