

浙江七叶树种子的化学成分研究

魏书香^{1,2,3}, 王桐^{1,2,3}, 丁丽琴^{2,3*}, 邱峰^{1,3*}

1. 天津中医药大学中药学院, 天津 300193

2. 天津中医药大学中医药研究院, 天津 300193

3. 天津市现代中药重点实验室, 天津 300193

摘要:目的 对浙江七叶树 *Aesculus chinensis* var. *chekiangensis* 种子的 70%乙醇提取物进行化学成分研究。方法 采用 D101 大孔吸附树脂柱色谱、正相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、反相高效液相色谱等方法对浙江七叶树种子的化学成分进行分离纯化, 并根据理化性质和波谱数据等鉴定其结构。结果 从浙江七叶树种子中共分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 2R,3R-3,7,3'-三羟基-5'-甲氧基-5-O-β-D-葡萄糖苷(1)、槲皮素-4'-O-β-D-葡萄糖苷(2)、槲皮素-3'-O-β-D-葡萄糖苷(3)、槲皮素-3-O-[β-D-木糖基(1-2)]-β-D-葡萄糖苷(4)、槲皮素-3-O-[β-D-吡喃葡萄糖(1-4)]-α-L-吡喃鼠李糖苷(5)、山柰酚-3-O-[β-D-吡喃葡萄糖(1-4)]-α-L-吡喃鼠李糖苷(6)、山柰酚-3-O-[β-D-木糖基(1-2)]-β-D-葡萄糖苷(7)、山柰酚-3-O-[β-D-木糖基(1-2)]-β-D-葡萄糖苷(8)、(-)-表儿茶素(9)、槲皮素(10)。结论 化合物 1、2 为首次从七叶树属植物中分离得到, 化合物 3~9 为首次从浙江七叶树种子中分离得到。

关键词: 七叶树属; 浙江七叶树; 2R,3R-3,7,3'-三羟基-5'-甲氧基-5-O-β-D-葡萄糖苷; 槲皮素-4'-O-β-D-葡萄糖苷; (-)-表儿茶素
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)15-3026-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.15.002

Chemical constituents from seeds of *Aesculus chinensis*

WEI Shu-xiang^{1,2,3}, WANG Tong^{1,2,3}, DING Li-qin^{2,3}, QIU Feng^{1,3}

1. School of Chinese Materia Medica, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

2. Institute of Traditional Chinese Medicine, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

3. Tianjin State Key Laboratory of Modern Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the 70% ethanolic extracts of *Aesculus chinensis* seeds. **Methods** The compounds were isolated by D101 macroporous adsorptive resins, silica gel, Sephadex LH-20, and preparative-HPLC and their structures were identified by chemical methods and spectroscopic analyses. **Results** Ten compounds were isolated from the 70% ethanolic extracts of *A. chinensis* seeds. They were 2R,3R-3,7,3'-trihydroxy-5'-methoxyflavane-5-O-β-glucopyranoside (1), quercetin-4'-O-β-D-glucopyranoside (2), quercetin-3'-O-β-D-glucoside (3), quercetin-3-O-[β-D-xylopyranosyl (1-2)]-β-D-glucopyranoside (4), quercetin-3-O-[β-D-glucopyranosyl (1-4)]-α-L-rhamnopyranoside (5), kaempferol-3-O-[β-D-glucopyranosyl (1-4)]-α-L-rhamnopyranoside (6), kaempferol-3-O-[β-D-xylopyranosyl (1-2)]-β-D-glucopyranoside (7), kaempferol-3-O-[β-D-xylopyranosyl (1-2)]-β-D-glucopyranoside (8), (-)-epicatechin (9), and quercetin (10). **Conclusion** Compounds 1 and 2 are obtained from genus *Aesculus* Linn. for the first time, and compounds 3—9 are isolated from *A. chinensis* for the first time.

Key words: *Aesculus* Linn.; *Aesculus chinensis* Bge. var. *chekiangensis* (Hu et Fang) Fang; 2R,3R-3,7,3'-trihydroxy-5'-methoxyflavane-5-O-β-D-glucopyranoside; quercetin-4'-O-β-D-glucopyranoside; (-)-epicatechin

七叶树属 *Aesculus* Linn. 植物隶属无患子目七叶树科 (Hippocastanaceae), 在全世界有 30 多种, 均为落叶乔木^[1], 生于海拔 400~1 800 m 的山地阔

叶林中, 在我国有 16 种^[2], 全国大部分地区都有种植, 以贵州、陕西、河南、湖北、浙江、云南等地资源较丰富^[3]。浙江七叶树 *Aesculus chinensis* Bge.

收稿日期: 2017-02-28

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (81430095)

作者简介: 魏书香 (1987—), 女, 在读硕士, 研究方向为天然药物活性成分。E-mail: 815515087@qq.com

*通信作者 邱峰 (1967—), 男, 博士生导师, 教授, 研究方向为中药及天然药物药效物质。E-mail: fengqiu20070118@163.com

丁丽琴 (1983—), 女, 助理研究员, 研究方向为中药及天然药物药效物质。E-mail: ruby70303@163.com

var. *chekiangensis* (Hu et Fang) Fang 为七叶树属木本植物,其干燥成熟种子是《中国药典》2015年版收载的娑罗子的基原生药之一^[4]。现代药理研究表明,其主要药理活性有抗炎、抗脑水肿、抗肿瘤等^[5-7]。已报道的七叶树种子的化学成分有七叶皂苷类、黄酮类、挥发油及香豆素类,为了进一步探究浙江七叶树种子的药效物质基础,本实验对其70%乙醇提取物进行系统研究,从中共分离得到10个化合物,分别鉴定为2*R*,3*R*-3,7,3'-三羟基-5'-甲氧基二氢黄烷-5-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(2*R*,3*R*-3,7,3'-trihydroxy-5'-methoxyflavane-5-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **1**)、槲皮素-4'-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(querctin-4'-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **2**)、槲皮素-3'-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(querctin-3'-*O*- β -*D*-glucoside, **3**)、槲皮素-3-*O*-[β -*D*-木糖基(1-2)]- β -*D*-葡萄糖苷(querctin-3-*O*-[β -*D*-xylopyranosyl(1-2)]- β -*D*-glucopyranoside, **4**)、槲皮素-3-*O*-[β -*D*-吡喃葡萄糖(1-4)]- α -*L*-吡喃鼠李糖苷(querctin-3-*O*-[β -*D*-glucopyranosyl(1-4)]- α -*L*-rhamnopyranoside, **5**)、山柰酚-3-*O*-[β -*D*-吡喃葡萄糖(1-4)]- α -*L*-吡喃鼠李糖苷(kaempferol-3-*O*-[β -*D*-glucopyranosyl(1-4)]- α -*L*-rhamnopyranoside, **6**)、山柰酚-3-*O*-[β -*D*-木糖基(1-2)]- β -*D*-葡萄糖苷(kaempferol-3-*O*-[β -*D*-xylopyranosyl(1-2)]- β -*D*-glucopyranoside, **7**)、山柰酚-3-*O*-[β -*D*-木糖基(1-2)]- β -*D*-葡萄糖基(1-3)]- β -*D*-葡萄糖苷(kaempferol-3-*O*-[β -*D*-xylopyranosyl(1-2)]- β -*D*-glucopyranosyl(1-3)]- β -*D*-glucopyranoside, **8**)、(-)表儿茶素[(-)-epicatechin, **9**]、槲皮素(querctin, **10**)。其中,化合物**1**、**2**为首次从七叶树属植物中分离得到,化合物**3**~**9**为首次从浙江七叶树种子中分离得到。

1 仪器与材料

ZF-20D 暗箱式紫外分析仪(上海顾村电光仪器厂); Milli-Q 纯净水净化器(美国 Millipore 公司); Waters e2695 分析型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); Waters 2535 制备型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); 岛津 LC-6AD 制备液相色谱仪(日本岛津公司); Waters Xevo G2-S UPLC-Q/TOF(美国 Waters 公司); Bruker PLUS 400 MHz 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); AUTOPOLV 旋光仪(美国 Rudolph 公司); D101 大孔吸附树脂(天津波鸿树脂科技有限公司); 柱色谱硅胶 100~200、200~300 目(青岛鼎康硅胶有限公司); 薄层制备硅胶 GF₂₅₄ 0.4~0.5 mm(于成化工上海有限公司);

Sephadex LH-20 (Pharmacia, 瑞典); ODS-A-HG(日本 YMC 公司); 分析型 inertsil ODS-3, 250 mm×4.6 mm, 5 μ m(日本岛津公司); 制备型 inertsil ODS-3, 250 mm×20 mm, 5 μ m(日本岛津公司); 所用试剂均为分析纯或色谱纯(天津市康科德科技有限公司)。

浙江七叶树种子由天津中医药大学张丽娟教授鉴定为七叶树科七叶树属植物浙江七叶树 *Aesculus chinensis* Bge. var. *chekiangensis* (Hu et Fang) Fang 的干燥成熟种子,现保存于天津中医药大学中医药研究院。

2 提取与分离

浙江七叶树干燥成熟种子 8.8 kg, 粉碎后过 60 目筛。用 10 倍量的 70%乙醇-水溶液回流提取 3 次, 每次 3 h, 合并提取液, 45 $^{\circ}$ C 减压浓缩得到总浸膏 4.2 L, 干质量约 2.1 kg, 回收率为 24%。超纯水(12 L)分散并用脱脂棉过滤, 经 D101 大孔吸附树脂柱色谱, 乙醇-水溶液梯度洗脱, 得到水、20%乙醇-水、60%乙醇-水、95%乙醇-水 4 个流分。其中黄酮类化合物主要集中在 60%乙醇-水洗脱流分。60%乙醇-水洗脱流分 500 g, 经开放硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇(100:0 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗脱, 共得到 10 个流分(Fr. 1~10)。

Fr. 5(4.5 g)经开放 ODS 柱色谱, 甲醇-水(100:0 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗脱得到 7 个流分(Fr. 5-1~5-7)。Fr. 5-2(60 mg)经制备高效液相色谱分离(甲醇-0.1%甲酸水 20:80, 体积流量 6 mL/min, 检测波长 205 nm), 得到化合物 **9**(13.0 mg); Fr. 5-5(200.0 mg), Fr. 5-6(600.0 mg)和 Fr. 5-7(350.0 mg)分别利用 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得到化合物 **7**(62.0 mg)、**3**(12.0 mg)、**2**(10.0 mg)、**6**(25.0 mg)和 **10**(8.0 mg)。

Fr. 6(8.0 g)经中低压 ODS 柱色谱, 甲醇-水梯度洗脱(100:0 $\rightarrow$ 0:100, 体积流量 30 mL/min)得到 4 个流分(Fr. 6-1~6-4)。Fr. 6-2(1.0 g)利用 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 甲醇作为洗脱剂, 得到化合物 **4**(40.0 mg); Fr. 6-4(1 090.0 mg)经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得到 4 个流分(Fr. 6-4-1~6-4-4), Fr. 6-4-4(280.5 mg)经高效液相色谱分离(甲醇-水 40:60, 体积流量 6 mL/min, 检测波长 210、255 nm)得到化合物 **5**(110.0 mg)。

Fr. 7(25.0 g)经中低压 ODS 柱色谱, 甲醇-水(100:0 $\rightarrow$ 0:100, 体积流量: 30 mL/min)梯度

洗脱得到9个流分(Fr. 7-1~7-9)。Fr. 7-3(256.0 mg)利用 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得到3个流分(Fr. 7-3-1~7-3-3), Fr. 7-3-3(80.0 mg)利用制备薄层色谱进行分离, 以氯仿-甲醇-水-甲酸

65:35:10:1 为展开系统, 得到化合物 **1** (7.5 mg); Fr. 7-5(385.0 mg)经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 甲醇洗脱得到化合物 **8** (50.0 mg)。化合物 **1**~**10** 的化学结构式见图1。

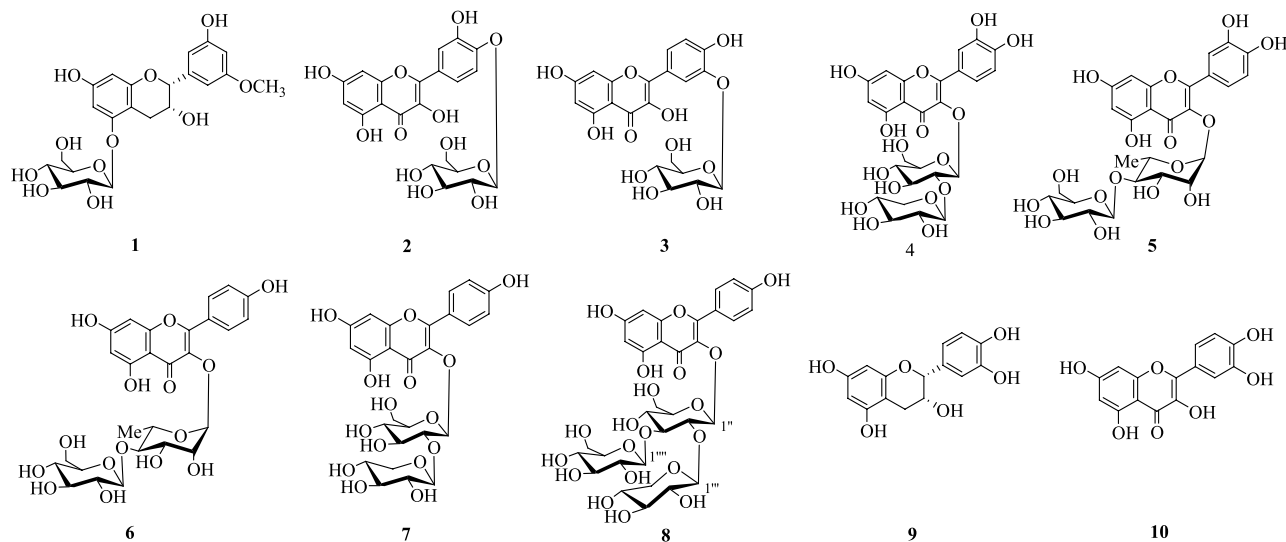


图1 化合物1~10的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—10

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末; $[\alpha]_D^{25} -5.9^\circ$ (c 0.05, CH_3OH); HR-ESI-MS m/z : 465.139 8 $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_{11}$, 计算值 465.139 7), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据确定分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.00 (1H, s, H-2'), 6.92 (2H, brs, H-4', 6'), 6.29 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.09 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 4.86 (1H, overlap, H-2), 4.84 (1H, overlap, Glc-H-1''), 4.20 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-3), 3.85 (3H, s, 5'-OMe), 2.95 (1H, dd, $J = 16.8, 4.5$ Hz, H-4b), 2.89 (1H, dd, $J = 16.8, 3.0$ Hz, H-4a); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 158.6 (C-5), 158.1 (C-7), 157.2 (C-9), 148.6 (C-5'), 147.4 (C-3'), 133.7 (C-1'), 119.3 (C-6'), 115.3 (C-2'), 112.5 (C-4'), 102.7 (C-10), 102.7 (C-1''), 98.6 (C-6), 97.2 (C-8), 80.0 (C-2), 78.3 (C-3''), 78.3 (C-5''), 75.1 (C-2''), 71.5 (C-4''), 67.4 (C-3), 62.6 (C-6''), 56.6 (5'-OMe), 29.4 (C-4)。 $^1\text{H-NMR}$ 中给出 $J_{2,3} = 3.0$ Hz, 所以2,3位的相对构型为2,3-*cis*, CD谱中, 280 nm处显示负的 Cotton 效应 ($\Delta\epsilon -2.6$), 文献报道^[8-9], 黄烷醇在280 nm处显示负的 Cotton 效应时C-2的绝对构型为*R*, 确定该化合物的绝对构型为2*R*,3*R*, 以上数据与文

献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **1** 为2*R*,3*R*-3,7,3'-三羟基-5'-甲氧基二氢黄烷-5-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **2**: 黄色粉末; HR-ESI-MS m/z : 463.088 2 $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_{12}$, 计算值 463.087 7), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据确定分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.40 (1H, s, 5-OH), 10.87 (1H, s, 7-OH), 7.70 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.62 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 7.24 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.43 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 4.84 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, Glc-H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 175.9 (C-4, C=O), 163.9 (C-7), 160.7 (C-5), 156.3 (C-9), 146.8 (C-2), 146.4 (C-3'), 145.8 (C-4'), 136.5 (C-3), 125.2 (C-1'), 119.5 (C-6'), 115.8 (C-5'), 115.1 (C-2'), 103.0 (C-10), 101.4 (C-1''), 98.3 (C-6), 93.5 (C-8), 77.3 (C-5''), 75.9 (C-3''), 73.3 (C-2''), 69.8 (C-4''), 60.7 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **2** 为槲皮素-4'-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **3**: 黄色针状结晶 (甲醇); HR-ESI-MS m/z : 463.087 7 $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_{12}$, 计算值 463.087 7), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据确定分子式为

$C_{21}H_{20}O_{12}$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.45 (1H, s, 5-OH), 10.77 (1H, s, 7-OH), 9.43 (1H, s, 3-OH), 9.32 (1H, s, 4'-OH), 7.96 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 7.85 (1H, dd, J = 8.6, 1.8 Hz, H-6'), 6.97 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5'), 6.48 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 4.78 (1H, d, J = 7.2 Hz, Glc-H-1''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.9 (C-4, C=O), 164.2 (C-7), 160.6 (C-9), 156.3 (C-5), 148.8 (C-4'), 146.2 (C-2), 145.3 (C-3'), 136.0 (C-3), 123.5 (C-1'), 122.2 (C-6'), 116.0 (C-5'), 115.8 (C-2'), 102.9 (C-10), 102.4 (C-1''), 98.3 (C-6), 93.7 (C-8), 77.2 (C-5''), 75.9 (C-3''), 73.3 (C-2''), 69.5 (C-4''), 60.6 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **3** 为槲皮素-3'- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **4**: 淡黄色粉末; HR-ESI-MS m/z : 595.129 5 $[M-H]^-$ ($C_{26}H_{27}O_{16}$, 计算值 595.129 9), 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据确定分子式为 $C_{26}H_{28}O_{16}$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.66 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 7.56 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.85 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.40 (1H, brs, H-8), 6.19 (1H, brs, H-6), 5.72 (1H, d, J = 7.0 Hz, Glc-H-1''), 4.59 (1H, d, J = 7.0 Hz, Xyl-H-1'''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.4 (C-4, C = O), 164.1 (C-7), 161.3 (C-5), 156.3 (C-9), 155.4 (C-2), 148.6 (C-4'), 144.9 (C-3'), 133.0 (C-3), 122.0 (C-1'), 121.2 (C-6'), 116.1 (C-5'), 115.3 (C-2'), 104.6 (C-1''), 104.0 (C-10), 98.6 (C-6), 98.0 (C-1'), 93.4 (C-8), 81.9 (C-2''), 77.7 (C-3''), 76.9 (C-3'''), 76.2 (C-5''), 74.0 (C-2'''), 69.6 (C-4'''), 69.4 (C-4''), 65.7 (C-5'''), 60.7 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **4** 为槲皮素-3- O - β -D-木糖基 (1-2)- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 黄色粉末; HR-ESI-MS m/z : 609.145 6 $[M-H]^-$ ($C_{27}H_{29}O_{16}$, 计算值 609.145 6), 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据确定分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 10.87 (1H, s, 7-OH), 9.74 (1H, s, 4'-OH), 9.36 (1H, s, 3'-OH), 7.31 (1H, s, H-2'), 7.26 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 6.39 (1H, brs, H-8), 6.21 (1H, brs, H-6), 5.15 (1H, brs, Rha-H-1''), 4.31 (1H, d, J = 7.8 Hz, Glc-H-1''), 0.92 (3H, d, J = 4.0 Hz, Rha-H-6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.7 (C-4, C = O), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 157.3 (C-9), 156.4 (C-2),

148.5 (C-4'), 145.2 (C-3'), 134.4 (C-3), 121.0 (C-6'), 120.7 (C-1'), 115.7 (C-5'), 115.5 (C-2'), 104.8 (C-10), 104.1 (C-1'''), 101.9 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.7 (C-8), 82.1 (C-4''), 77.0 (C-5'''), 76.6 (C-3'''), 74.5 (C-2'''), 70.3 (C-2''), 69.8 (C-3''), 69.7 (C-4'''), 69.0 (C-5''), 61.0 (C-6'''), 17.4 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **5** 为槲皮素-3- O - β -D-吡喃葡萄糖 (1-4)- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **6**: 黄色粉末; HR-ESI-MS m/z : 593.151 1 $[M-H]^-$ ($C_{27}H_{29}O_{15}$, 计算值 593.150 6), 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据确定分子式为 $C_{27}H_{30}O_{15}$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.59 (1H, brs, 5-OH), 12.29 (1H, brs, 3-OH), 10.90 (1H, brs, 7-OH), 7.75 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6), 5.20 (1H, brs, Rha-H-1''), 4.31 (1H, d, J = 7.8 Hz, Glc-H-1''), 0.91 (3H, d, J = 6.1 Hz, Rha-H-6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.7 (C-4, C = O), 164.5 (C-7), 161.3 (C-5), 160.1 (C-4'), 157.3 (C-9), 156.6 (C-2), 134.4 (C-3), 130.7 (C-2'), 130.7 (C-6'), 120.5 (C-1'), 115.5 (C-3'), 115.5 (C-5'), 104.8 (C-1'''), 104.1 (C-10), 101.9 (C-1''), 98.9 (C-6), 93.9 (C-8), 82.0 (C-4''), 77.0 (C-5'''), 76.7 (C-3'''), 74.5 (C-2'''), 70.4 (C-4'''), 69.9 (C-3''), 69.8 (C-2''), 69.0 (C-5''), 61.1 (C-6'''), 17.4 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚-3- O - β -D-吡喃葡萄糖-(1-4)- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **7**: 淡黄色粉末; HR-ESI-MS m/z : 579.134 9 $[M-H]^-$ ($C_{26}H_{27}O_{15}$, 计算值 579.135 0), 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据确定分子式为 $C_{26}H_{28}O_{15}$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.08 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.42 (1H, brs, H-8), 6.18 (1H, brs, H-6), 5.71 (1H, d, J = 7.3 Hz, Glc-H-1''), 4.59 (1H, d, J = 7.3 Hz, Xyl-H-1''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.4 (C-4, C=O), 164.1 (C-7), 161.2 (C-5), 160.0 (C-4'), 156.3 (C-9), 155.3 (C-2), 132.9 (C-3), 130.9 (C-2'), 130.9 (C-6'), 120.9 (C-1'), 115.2 (C-3'), 115.2 (C-5'), 104.5 (C-1'''), 103.9 (C-10), 98.6 (C-6), 97.9 (C-1''), 93.6 (C-8), 81.8 (C-2''), 77.6 (C-5''), 76.8 (C-3'''), 76.2 (C-3''), 73.9 (C-2'''), 69.5 (C-4''), 69.4 (C-4'''), 65.8 (C-5'''), 60.5 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为山柰酚-3- O - β -D-木糖基

(1-2)]- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **8**: 淡黄色粉末; HR-ESI-MS m/z : 741.189 6 $[M-H]^-$ ($C_{32}H_{37}O_{20}$, 计算值 741.189 3), 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据确定分子式为 $C_{32}H_{38}O_{20}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.13 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); 3 位葡萄糖残基 δ : 5.80 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, Glc-H-1''), 3.63 (1H, m, H-2''), 3.71 (1H, m, H-3''), 3.16~3.18 (1H, m, H-4''), 3.23 (1H, m, H-5''), 3.53, 3.31 (2H, m, H-6'')。 2'位木糖残基 δ : 4.83 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, Xyl-H-1'''), 2.99 (1H, m, H-2'''), 3.16~3.18 (1H, m, H-3'''), 3.07 (1H, m, H-4'''), 3.69, 3.12 (2H, m, H-5'''); 3'位葡萄糖残基 δ : 4.53 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1'''), 3.07 (1H, m, H-2'''), 3.16~3.18 (1H, m, H-3'''), 3.30 (1H, m, H-4'''), 3.22 (1H, m, H-5'''), 3.72, 3.41 (2H, m, H-6'''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.5 (C-4), 164.1 (C-7), 161.3 (C-5), 160.1 (C-4'), 156.3 (C-9), 155.4 (C-2), 132.8 (C-3), 131.0 (C-2', 6'), 121.0 (C-1'), 115.3 (C-3', 5'), 104.0 (C-10), 103.1 (C-1'''), 102.9 (C-1'''), 98.7 (C-6), 97.8 (C-1''), 93.7 (C-8), 86.9 (C-3'''), 78.5 (C-2''), 77.1 (C-5'''), 77.0 (C-3'''), 76.7 (C-3'''), 76.6 (C-5''), 73.8 (C-2'''), 73.8 (C-2'''), 70.2 (C-4'''), 69.9 (C-4'''), 68.5 (C-4''), 65.8 (C-5'''), 61.1 (C-6'''), 60.5 (C-6'')。通过上述数据推测该化合物可能为山柰酚-3- O -[β -D-木糖基 (1-2)] [β -D-葡萄糖基 (1-3)]- β -D-葡萄糖苷, HSQC 谱中, 确认了直接相连的碳氢信号归属, HMBC 远程相关谱显示, H-1'' (δ 5.80) 与 C-3 (δ 132.8) 相关, H-1''' (δ 4.83) 与 C-2'' (δ 78.5) 相关, H-1'''' (δ 4.53) 与 C-3'' (δ 86.9) 相关, 进一步确立了三糖链的连接顺序以及与母核的连接位点, 故鉴定化合物 **8** 为山柰酚-3- O -[β -D-木糖基 (1-2)] [β -D-葡萄糖基 (1-3)]- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 黄色粉末; HR-ESI-MS m/z : 289.071 0 $[M-H]^-$ ($C_{15}H_{13}O_6$, 计算值 289.071 2), 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据确定分子式为 $C_{15}H_{14}O_6$; 1H -NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.98 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-2'), 6.80 (1H, dd, $J = 8.2, 1.3$ Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 5.94 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.92 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 4.82 (1H, brs, H-2), 4.18 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-3), 2.86 (1H, dd, $J = 16.7, 4.4$ Hz, H-4a), 2.74 (1H, dd, $J = 16.7, 4.4$ Hz,

H-4b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 158.1 (C-5), 157.8 (C-7), 157.5 (C-9), 146.1 (C-3'), 145.9 (C-4'), 132.4 (C-1'), 119.5 (C-6'), 116.0 (C-5'), 115.5 (C-2'), 100.2 (C-10), 96.5 (C-8), 96.0 (C-6), 80.0 (C-2), 67.6 (C-3), 29.4 (C-4)。 1H -NMR 中给出 $J_{2,3} = 3.0$ Hz, 所以 2,3 位的相对构型为 2,3-*cis*, CD 谱中, 280 nm 处显示负的 Cotton 效应 ($\Delta\epsilon -1.6$), 文献报道^[8-9], 黄烷醇在 280 nm 处显示负的 Cotton 效应时 C-2 的绝对构型为 2*R*, 确定该化合物的绝对构型为 2*R*,3*R*, 以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **9** 为 (-)-表儿茶素。

化合物 **10**: 黄色针状结晶 (醋酸乙酯); 分子式为 $C_{15}H_{10}O_7$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 10.73 (1H, brs, 3-OH), 9.56 (1H, s, 7-OH), 9.34 (2H, brs, 3', 4'-OH), 7.67 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, $J = 8.5, 2.1$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.8 (C-4, C=O), 163.9 (C-7), 160.7 (C-5), 156.1 (C-9), 147.7 (C-2), 146.8 (C-4'), 145.0 (C-3'), 135.7 (C-3), 121.9 (C-1'), 120.0 (C-6'), 115.6 (C-5'), 115.0 (C-2'), 103.0 (C-10), 98.2 (C-6), 93.3 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **10** 为槲皮素。

4 讨论

浙江七叶树种子为常用的中药材, 其中的七叶皂苷类成分已经开发成药, 广泛地应用于临床。为了进一步探究其药效物质基础, 本实验主要对浙江七叶树种子的 70%乙醇提取物进行分离, 共鉴定了 10 个化合物。其中, 化合物 **1**、**2** 为首次从七叶树属植物中分离得到, 化合物 **3**~**9** 为首次从浙江七叶树种子中分离得到。本研究结果丰富了浙江七叶树种子的化学成分信息, 为其药理学研究奠定了物质基础, 也为浙江七叶树种子及相关药用植物研究提供了借鉴和参考。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [2] 杜向红, 雷留成, 李平. 娑罗子植物资源调查 [J]. 中药材, 1999, 22(4): 172-173.
- [3] 李珊, 马玲云, 李向日, 等. 中药娑罗子的现代研究进展 [J]. 亚太传统医药, 2012, 8(8): 178-181.
- [4] 中国药典 [S]. 一部. 2015.

- [5] Matsuda H, Li Y, Murakami T, *et al.* Effects of escins Ia, Ib, IIa, and IIb from horse chestnut, the seeds of *Aesculus hippocastanum* L., on acute inflammation in animals [J]. *Biol Pharm Bull*, 1997, 20(10): 1092-1095.
- [6] 陈旭, 郑惠民, 由振东, 等. β -七叶皂苷钠对大鼠脑出血后脑水肿及脑内精氨酸加压素含量的影响 [J]. 第二军医大学学报, 2001, 22(12): 1142-1144.
- [7] 杨秀伟, 赵静, 崔景荣, 等. 七叶树皂苷-Ia的人肠内细菌生物转化产物及其抗肿瘤活性研究 [J]. 北京大学学报: 医学版, 2004, 36(1): 31-35.
- [8] Jang D S, Lee G Y, Yun M L, *et al.* Flavan-3-ols having a γ -lactam from the roots of *Actinidia arguta* inhibit the formation of advanced glycation end products *in vitro* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2009, 57(4): 397-400.
- [9] Slade D, Ferreira D, Marais J P. Circular dichroism, a powerful tool for the assessment of absolute configuration of flavonoids [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(18): 2177-2215.
- [10] Loc V T, Thang P D, Anh N T, *et al.* Novel flavanes from *Livistona halongensis* [J]. *Nat Prod Commun*, 2012, 7(2): 179-180.
- [11] 孙群, 陆叶, 吴双庆, 等. 秋鼠曲草化学成分研究 [J]. 中药材, 2012, 35(4): 566-568.
- [12] 王先荣, 周正华, 杜安全, 等. 黄蜀葵花黄酮成分的研究 [J]. 中国天然药物杂志, 2004, 2(2): 91-93.
- [13] 马玲云, 马双成, 魏锋, 等. 娑罗子的黄酮类化学成分研究 [J]. 亚太传统医药, 2011, 7(3): 28-29.
- [14] 赵青, 李创军, 杨敬芝, 等. 黄皮叶的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(8): 997-1000.
- [15] 俞文胜, 李宏, 陈新民, 等. 凤尾搜山虎化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1993, 18(9): 548-549.
- [16] 马玲云, 马双成, 魏锋, 等. 中药娑罗子的化学成分分析 [J]. 亚太传统医药, 2010, 6(9): 13-15.
- [17] Li Y L, Li J, Wang N L, *et al.* Flavonoids and a new polyacetylene from *Bidens parviflora* Willd [J]. *Molecules*, 2008, 13(8): 1931-1941.