

## 皂角刺醋酸乙酯部位化学成分研究

齐曼<sup>1,2</sup>, 郑晓珂<sup>1,2</sup>, 曹彦刚<sup>1,2</sup>, 张艳丽<sup>1,2</sup>, 郭孟焕<sup>1,2</sup>, 任英杰<sup>1,2</sup>, 王彦志<sup>1,2</sup>, 冯卫生<sup>1,2\*</sup>

1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046

2. 呼吸疾病诊疗与新药研发河南省协同创新中心, 河南 郑州 450046

**摘要:** 目的 研究皂角刺 *Gleditsiae Spina* 醋酸乙酯部位的化学成分。方法 采用硅胶、Toyopearl HW-40C、Sephadex LH-20、MCI Gel CHP-20 和 ODS 柱色谱法及半制备型高效液相色谱进行分离纯化, 根据其理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从皂角刺醋酸乙酯部位分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为萹苈亭 (1)、(-)-(7*R*,8*S*)-赤式-愈创木基丙三醇 (2)、5-甲氧基-愈创木基丙三醇 (3)、(-)-(7*R*,8*R*)-苏式-愈创木基丙三醇 (4)、3,4'-dihydroxypropiophenone (5)、二氢阿魏酸 (6)、对羟基苯甲酸 (7)、indole-3-carbaldehyde (8)、原儿茶酸甲酯 (9)、原儿茶醛 (10)、丁香酸 (11)、2-guaiacylpropane-1,3-diol (12)、(2*R*<sup>\*</sup>,3*R*<sup>\*</sup>,4*S*<sup>\*</sup>)-2,3-二脲基-4-羟基四氢呋喃 (13)、3-(2-羰基-丙基)-3-羟基-吡啶-2-酮 (14)、核桃素 D (15)、C-藜芦酰乙二醇 (16)、3-(4-hydroxyl-3-methoxyphenyl)-propan-1,2-diol (17)、(-)-丁香脂素 (18)。结论 18 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 皂角刺; 皂荚; (2*R*<sup>\*</sup>,3*R*<sup>\*</sup>,4*S*<sup>\*</sup>)-2,3-二脲基-4-羟基四氢呋喃; 原儿茶醛; 核桃素 D; (-)-丁香脂素;

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)23-5510-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.23.005

## Chemical constituents from ethyl acetate extract of *Gleditsiae Spina*

QI Man<sup>1,2</sup>, ZHENG Xiao-ke<sup>1,2</sup>, CAO Yan-gang<sup>1,2</sup>, ZHANG Yan-li<sup>1,2</sup>, GUO Meng-huan<sup>1,2</sup>, REN Ying-jie<sup>1,2</sup>, WANG Yan-zhi<sup>1,2</sup>, FENG Wei-sheng<sup>1,2</sup>

1. College of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

2. Collaborative Innovation Center for Respiratory Disease Diagnosis and Treatment and Chinese Medicine Development of Henan Province, Zhengzhou 450046, China

**Abstract: Objective** To investigate the chemical constituents from the ethyl acetate extract of *Gleditsiae Spina*. **Methods** The chemical constituents were isolated and identified by chromatography on silica gel, Toyopearl HW-40C, Sephadex LH-20, MCI Gel CHP-20, ODS, and RP-HPLC. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Eighteen compounds were isolated from the ethyl acetate extract of *Gleditsiae Spina*, and identified as scopoletin (1), (-)-(7*R*,8*S*)-erythro-guaiacylglycerol (2), 5-methoxy-guaiacylglycerol (3), (-)-(7*R*,8*R*)-threo-guaiacylglycerol (4), 3,4'-dihydroxypropiophenone (5), dihydroferulic acid (6), *p*-hydroxybenzoic acid (7), indole-3-carbaldehyde (8), protocatechuic acid methyl (9), protocatechuic aldehyde (10), syringic acid (11), 2-guaiacylpropane-1,3-diol (12), (2*R*<sup>\*</sup>,3*R*<sup>\*</sup>,4*S*<sup>\*</sup>)-2,3-diguaiacyl-4-hydroxyl tetrahydrofuran (13), 3-(2-oxopropyl)-3-hydroxy-indolin-2-one (14), juglanin D (15), C-veratroylglycol (16), 3-(4-hydroxyl-3-methoxyphenyl)-propan-1,2-diol (17), and (-)-syringaresinol (18). **Conclusion** Eighteen compounds are isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Gleditsiae Spina*; *Gleditsia sinensis* Lam.; (2*R*<sup>\*</sup>,3*R*<sup>\*</sup>,4*S*<sup>\*</sup>)-2,3-diguaiacyl-4-hydroxyl tetrahydrofuran; protocatechuic aldehyde; juglanin D; (-)-syringaresinol

收稿日期: 2018-06-21

基金项目: 中央引导地方科技重大发展专项: 河南道地大宗药材种质评价及集约化种植与示范 (14104349)

作者简介: 齐曼 (1992—), 女, 河南安阳人, 硕士研究生, 主要从事中药及复方的药效物质基础研究。

Tel: 18300708613 E-mail: 18300708613@163.com

\*通信作者 冯卫生 (1960—), 男, 博士, 二级教授, 博士生导师, 主要从事中药及复方的药效物质基础研究。

Tel/Fax: (0371)60190296 E-mail: fwsh@hactcm.edu.cn

皂角刺 *Gleditsiae Spina* 为皂荚属皂荚 *Gleditsia sinensis* Lam. 的干燥棘刺, 又称皂刺、皂针、天丁等, 广泛分布于我国河南、河北、江苏等省区, 在日本、韩国也有广泛分布, 全年均可采收<sup>[1]</sup>, 药材表面为紫褐色, 体较轻, 质略坚硬, 不易被折断, 气略微, 味微淡<sup>[2]</sup>。《中国药典》2015 年版记载其味辛, 性温, 归肝、胃经, 具有消肿托毒、排脓、杀虫等功效, 用于痈疽初起或脓成不溃, 外治疥癣麻风<sup>[3]</sup>。皂角刺除对肝癌、宫颈癌和胃癌等癌细胞有一定的抑制作用外<sup>[1]</sup>, 对肺癌也有选择性的预防和治疗作用<sup>[4]</sup>。研究表明, 其化学成分主要含黄酮、酚酸和萜类等成分, 且河南省洛阳市嵩县到南阳一带有皂角刺种植基地, 其年产量已高达 350 t。为进一步明确皂角刺化学成分, 提高其药用价值, 本课题组对采自河南洛阳嵩县九皋镇的皂角刺进行系统的化学成分分离, 从中得到 18 个化合物, 分别鉴定为菝葜亭 (scopoletin, **1**), (-)-(7*R*,8*S*)-赤式-愈创木基丙三醇 [(-)-(7*R*,8*S*)-*erythro*-guaiacylglycerol, **2**], 5-甲氧基-愈创木基丙三醇 (5-methoxy-guaiacylglycerol, **3**)、(-)-(7*R*,8*R*)-苏式-愈创木基丙三醇 [(-)-(7*R*,8*R*)-*threo*-guaiacylglycerol, **4**]、3,4'-dihydroxypropiophenone (**5**)、二氢阿魏酸 (dihydroferulic acid, **6**)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, **7**)、indole-3-carbaldehyde (**8**)、原儿茶酸甲酯 (protocatechuic acid methyl, **9**)、原儿茶醛 (protocatechuic aldehyde, **10**)、丁香酸 (syringic acid, **11**)、2-guaiacylpropane-1,3-diol (**12**)、(2*R*<sup>\*</sup>,3*R*<sup>\*</sup>,4*S*<sup>\*</sup>)-2,3-二脲基-4-羟基四氢呋喃 [(2*R*<sup>\*</sup>,3*R*<sup>\*</sup>,4*S*<sup>\*</sup>)-2,3-diguaiacyl-4-hydroxyl tetrahydrofuran, **13**]、3-(2-羰基-丙基)-3-羟基-吡啶啉-2-酮 [3-(2-oxopropyl)-3-hydroxy-indolin-2-one, **14**]、核桃素 D (juglanin D, **15**)、C-藜芦酰乙二醇 (C-veratroylglycol, **16**)、3-(4-hydroxyl-3-methoxyphenyl)-propan-1,2-diol (**17**)、(-)-丁香脂素 [(-)-syringaresinol, **18**], 以上 18 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Bruker AVANCE III 500 型核磁共振仪 (德国布鲁克公司); N-1100 型旋转蒸发仪、A-1000S 型水流抽气机、N-1111 型冷冻水循环装置 (上海爱朗仪器有限公司); 赛谱锐思 LC50 型高压制备液相色谱仪 (赛谱锐思北京科技有限公司), UV200 型紫外检测器, YMC-Pack ODS-A 色谱柱 (250 mm×10 mm, 5 μm, 日本 YMC 有限公司); 柱色谱填料

MCI Gel CHP-20 (日本三菱化学公司); Toyoparl HW-40C (日本 Tosoh 公司); Sephadex LH-20 (Parnacia Biotech 公司); 柱色谱所用硅胶 H(160~200 目)、薄层色谱硅胶 (10~40 μm, 0.7% CMC-Na 制板, 阴干, 105 °C 活化 0.5 h), 青岛海洋化工厂; 甲醇和乙腈 (一级色谱纯, 天津市四友精细化学品有限公司); 其他试剂均为分析纯或优级纯。

皂角刺于 2017 年 3 月采自河南洛阳嵩县九皋镇, 经河南中医药大学董诚明教授鉴定为豆科皂荚属植物皂荚 *Gleditsia sinensis* Lam. 的干燥棘刺, 凭证标本 (20170309) 保存于河南中医药大学中药化学实验室。

## 2 提取与分离

皂角刺 (16.5 kg) 用 50% 含水丙酮组织破碎提取 3 次, 滤过, 合并滤液, 低温减压浓缩得到总浸膏 1.6 kg。浸膏加 6 L 水混悬, 依次用石油醚 (5×6 L)、醋酸乙酯 (5×6 L) 和水饱和的正丁醇 (5×6 L) 进行萃取, 减压浓缩后得到石油醚萃取部位 (15.1 g)、醋酸乙酯萃取部位 (300.9 g)、正丁醇萃取部位 (150.5 g) 及水部位 (992.8 g)。醋酸乙酯部位通过硅胶柱 (100~200 目) 色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱, 薄层检识合并得到 A1~A10 共 10 个流分。A4 (23.0 g) 反复重结晶得到化合物 **1** (62.8 mg)。A5 (54.0 g) 上 MCI Gel CHP-20 柱, 甲醇-水 (10:90→100:0) 梯度洗脱, 薄层检识合并得到 A5-1~A5-14, A5-2 (1.7 g) 通过硅胶柱 (300~400 目) 色谱分离, 石油醚-丙酮 (20:1) 等度洗脱, 薄层检识合并得到 A5-2-1~A5-2-26。A5-2-15 (32.2 mg) 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 22:78) 制备得到化合物 **10** (8.0 mg)。A5-2-18 (96.7 mg) 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 33:67) 制备得到化合物 **7** (87.4 mg)。A5-2-22 (100.6 mg) 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 30:70) 制备得到化合物 **5** (22.7 mg)。A5-2-25 (170.5 mg) 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 20:80) 制备得到化合物 **12** (10.9 mg)、**15** (20.3 mg)、**16** (33.8 mg) 和 **17** (11.8 mg)。A5-3 (1.6 g) 上 Sephadex LH-20 柱, 甲醇-水 (30:70) 等度洗脱得到 A5-3-1~A5-3-17, A5-3-8 (122.10 mg) 经半制备高效液相色谱 (乙腈-水 10:90) 制备得到化合物 **14** (10.4 mg)。A5-6 (7.1 g) 经 ODS 中压柱甲醇-水 (10:90→100:0) 梯度洗脱, 薄层检识合并得到 A5-6-1~A5-6-7, A5-6-3 (1.0 g) 通过硅胶柱

(300~400 目) 色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:1) 等度洗脱, 薄层检识合并得到 A5-6-3-1~A5-6-3-9。A5-6-3-2 (145.72 mg) 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 35:65) 制备得到化合物 **6** (2.7 mg)、**9** (8.4 mg) 和 **8** (5.0 mg)。A5-6-3-3 (80.7 mg) 经半制备高效液相色谱 (乙腈-水 15:85) 制备得到化合物 **11** (16.3 mg) 和 **13** (4.0 mg)。A5-10 (10.0 g) 通过硅胶柱 (300~400 目) 色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:1→100:5) 梯度洗脱, 薄层检识合并得到 A5-10-1-1~A5-10-1-11, A5-10-1-3 (355.4 mg) 上 Toyopearl HW-40C 柱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱得到 A5-10-1-3-1~A5-10-1-3-4, A5-10-1-3-2 (142.3 mg) 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 45:55) 制备得到化合物 **18** (16.9 mg)。A7 (28.0 g) 通过硅胶柱 (100~200 目) 色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:0→100:100) 梯度洗脱, 薄层检识合并得到 A7-1~A7-12, A7-7 (9.0 g) 上 ODS 中压柱, 甲醇-水 (10:90→100:0) 梯度洗脱, 得到 A7-7-1~A7-7-11, A7-7-1 经半制备高效液相色谱 (乙腈-水 5:95) 制备依次得到化合物 **2** (28.0 mg)、**3** (9.0 mg) 和 **4** (25.0 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 193  $[M+H]^+$ , 相对分子质量为 192, 分子式为  $C_{10}H_8O_4$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.84 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-4), 7.08 (1H, s, H-5), 6.75 (1H, s, H-3'), 6.20 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-3), 5.74 (1H, s, H-2), 3.89 (3H, s,  $OCH_3$ ), 2.53 (1H, d,  $J = 17.0$  Hz, H-5'a), 2.18 (1H, d,  $J = 17.0$  Hz, H-8);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 164.1 (C-2), 152.9 (C-7), 151.4 (C-8a), 147.1 (C-6), 146.1 (C-4), 112.6 (C-3), 112.6 (C-4a), 110.0 (C-5), 104.0 (C-8), 56.8 (6'- $OCH_3$ )。以上数据与文献对照基本一致<sup>[5]</sup>, 故确定化合物 **1** 为萹苕亭。

化合物 **2**: 白色粉末,  $[\alpha]_D^{20} -25.5^\circ$  ( $c$  0.65 MeOH), ESI-MS  $m/z$  237  $[M+Na]^+$ , 相对分子质量为 214, 分子式为  $C_{10}H_{14}O_5$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 8.70 (1H, s, 4-OH), 6.89 (1H, s, H-2), 6.70 (1H, dd,  $J = 1.2, 8.0$  Hz, H-6), 6.67 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 4.35 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-7), 3.73 (3H, s, 3- $OCH_3$ ), 3.48 (1H, m, H-8), 3.47 (1H, m, H-9a), 3.43 (1H, m, H-9b);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 147.0 (C-3), 145.3 (C-4), 134.5 (C-1), 119.6 (C-6), 114.6 (C-5), 111.4 (C-2), 75.4 (C-8), 74.0 (C-7), 63.2

(C-9), 55.6 (3- $OCH_3$ )。以上数据与文献对照基本一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 (-)-(7*R*,8*S*)-赤式-愈创木基丙三醇。

化合物 **3**: 白色粉末,  $[\alpha]_D^{20} -20.6^\circ$  ( $c$  0.17 MeOH), ESI-MS  $m/z$  267  $[M+Na]^+$ , 相对分子质量为 244, 分子式为  $C_{11}H_{16}O_6$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 8.08 (1H, s, 4-OH), 6.57 (2H, s, H-2, 6), 5.07 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-4), 4.33 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-7), 3.72 (6H, s, 3, 5- $OCH_3$ ), 3.48 (1H, m, H-9a), 3.43 (1H, m, H-8), 3.37 (1H, s, H-9b);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 147.3 (C-3, 5), 134.2 (C-1), 133.5 (C-4), 104.6 (C-2, 6), 75.4 (C-8), 74.2 (C-7), 63.0 (C-9), 55.9 (3, 5- $OCH_3$ )。以上数据与文献对照基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 5-甲氧基-愈创木基丙三醇。

化合物 **4**: 白色粉末,  $[\alpha]_D^{20} -28.6^\circ$  ( $c$  0.71 MeOH), ESI-MS  $m/z$  237  $[M+Na]^+$ , 相对分子质量为 214, 分子式为  $C_{10}H_{14}O_5$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 8.75 (1H, s, 3-OH), 6.89 (1H, s, H-2), 6.69 (2H, s, H-5, 6), 4.39 (1H, dd,  $J = 6.0, 5.0$  Hz, H-7), 3.73 (3H, s, 5- $OCH_3$ ), 3.46 (1H, m, H-8), 3.32 (1H, s, H-9a), 3.15 (1H, s, H-9b);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 147.1 (C-5), 145.4 (C-3), 134.4 (C-1), 119.2 (C-6), 114.8 (C-4), 11.1 (C-2), 76.0 (C-8), 73.0 (C-7), 62.7 (C-9), 55.7 (5- $OCH_3$ )。以上数据与文献对照基本一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为 (-)-(7*R*,8*R*)-苏式-愈创木基丙三醇。

化合物 **5**: 白色方晶 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 189  $[M+Na]^+$ , 167  $[M+H]^+$ , 相对分子质量为 166, 分子式为  $C_9H_{10}O_3$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.92 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2, 6), 6.88 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3, 5), 3.97 (2H, t,  $J = 6.2$  Hz, H-9), 3.18 (2H, t,  $J = 6.2$  Hz, H-8);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 199.7 (C-7), 163.8 (C-4), 131.9 (C-2), 131.9 (C-6), 130.2 (C-1), 116.2 (C-3), 116.2 (C-5), 85.8 (C-8), 41.6 (C-9)。以上数据与文献对照基本一致<sup>[8]</sup>, 故确定化合物 **5** 为 3,4'-dihydroxy propiophenone。

化合物 **6**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 219  $[M+Na]^+$ , 相对分子质量为 196, 分子式为  $C_{10}H_{12}O_4$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.82 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-2), 6.72 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.67 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz, H-6), 3.85 (3H, s, 3- $OCH_3$ ), 2.85 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-7), 2.57 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-8);

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 170.5 (C-9), 148.9 (C-3), 145.8 (C-4), 133.9 (C-1), 121.7 (C-6), 116.1 (C-5), 113.1 (C-2), 56.3, (3-OCH<sub>3</sub>), 37.7 (C-8), 31.9 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为二氢阿魏酸。

化合物 **7**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 139  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 161  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 相对分子质量为 138, 分子式为  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.87 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2, 6), 6.81 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-3, 5);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 170.1 (C-7), 163.3 (C-4), 133.0 (C-2, 6), 122.8 (C-1), 116.0 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **8**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 198  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 176  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 相对分子质量为 175, 分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 8.28 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-4), 8.24 (1H, s, H-2), 7.51 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-7), 7.30 (1H, m, H-5), 7.26 (1H, m, H-6), 4.79 (2H, s, H-9);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 196.0 (C-8), 138.2 (C-7a), 134.0 (C-2), 126.9 (C-3a), 124.4 (C-4), 123.3 (C-6), 122.7 (C-5), 114.8 (C-3), 112.6 (C-7), 66.3 (C-9)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 indole-3-carbaldehyde。

化合物 **9**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 169  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 191  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 相对分子质量为 168, 分子式为  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.46 (1H, s, H-2), 7.46 (1H, s, H-6), 6.84 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 3.86 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 168.8 (C-7), 151.7 (C-4), 146.2 (C-3), 123.6 (C-6), 122.6 (C-1), 117.4 (C-2), 115.8 (C-5), 52.2 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为原儿茶酸甲酯。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 139  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 161  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 相对分子质量为 138, 分子式为  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 9.70 (1H, s, H-7), 7.33 (1H, brs, H-2), 7.33 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6), 6.94 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 193.1 (C-7), 153.7 (C-4), 147.2 (C-3), 130.8 (C-1), 126.4 (C-6), 116.2 (C-5), 115.3 (C-2)。以上数据与文献对照基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为原儿茶醛。

化合物 **11**: 白色针晶 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 199

$[\text{M}+\text{H}]^+$ , 221  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 相对分子质量为 198, 分子式为  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.32 (2H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-2, 6), 3.87 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 170.0 (C-7), 148.8 (C-3, 5), 141.7 (C-4), 121.9 (C-1), 108.3 (C-2, 6), 56.8 (3, 5-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为丁香酸。

化合物 **12**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 199  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 221  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 相对分子质量为 198, 分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.83 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2'), 6.75 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.69 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.9$  Hz, H-6'), 3.85 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.84 (2H, dd,  $J = 10.2, 6.4$  Hz, H-1), 3.76 (2H, dd,  $J = 10.2, 6.4$  Hz, H-3), 2.87 (1H, m, H-2);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 148.9 (C-3'), 146.3 (C-4'), 133.6 (C-1'), 121.7 (C-6'), 116.1 (C-5'), 113.0 (C-2'), 65.1 (C-1), 65.1 (C-3), 56.3 (3'-OCH<sub>3</sub>), 51.6 (C-2)。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为 2-guaiacylpropane-1,3-diol。

化合物 **13**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 333  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 355  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 相对分子质量为 332, 分子式为  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.97 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.85 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.79 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.8$  Hz, H-6), 6.75 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.8$  Hz, H-6'), 6.73 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 6.70 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5'), 5.17 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz, H-7'), 4.49 (1H, ddd,  $J = 4.4, 4.2, 0.5$  Hz, H-8), 4.45 (1H, dd,  $J = 9.4, 4.2$  Hz, H-9), 4.03 (1H, dd,  $J = 9.4, 0.5$  Hz, H-9), 3.85 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.78 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.20 (1H, dd,  $J = 10.8, 4.3$  Hz, H-7);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 148.8 (C-3), 148.6 (C-3'), 147.1 (C-4'), 146.5 (C-4), 133.7 (C-1), 128.5 (C-1'), 123.7 (C-6), 120.3 (C-6'), 115.9 (C-5'), 115.8 (C-5), 114.7 (C-2), 111.0 (C-2'), 84.6 (C-7'), 76.9 (C-9), 75.8 (C-8), 60.0 (C-7), 56.4 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.3 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献对照基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为(2R\*,3R\*,4S\*)-2,3-diguaiacyl-4-hydroxyl tetrahydrofuran。

化合物 **14**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 206  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 228  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 相对分子质量为 205, 分子式为  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.35 (1H, dd,  $J = 7.8, 0.6$  Hz, H-4), 7.26 (1H, td,  $J = 7.8, 1.2$  Hz, H-6), 7.03 (1H, td,  $J = 7.8, 1.2$  Hz, H-5),

6.92 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-7), 3.41 (1H, d,  $J = 16.7$  Hz, H-8), 3.21 (1H, d,  $J = 16.7$  Hz, H-8), 2.09 (3H, s, H-10);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 207.4 (C-9), 181.2 (C-2), 143.6 (C-7a), 132.3 (C-3a), 130.7 (C-4), 124.8 (C-6), 123.4 (C-5), 111.2 (C-7), 74.8 (C-3), 51.1 (C-8), 30.7 (C-10)。以上数据与文献对照基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为 3-(2-羰基-丙基)-3-羟基-咪唑啉-2-酮。

化合物 **15**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 183  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 205  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 相对分子质量为 182, 分子式为  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 10.38 (1H, s, 4-OH), 7.89 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-2, 6), 6.86 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-3, 5), 5.06 (1H, d,  $J = 6.8$  Hz, 8-OH), 4.91 (1H, dd,  $J = 9.3, 4.5$  Hz, 8-OH), 4.74 (1H, t,  $J = 5.8$  Hz, H-8), 3.69 (1H, dd,  $J = 11.2, 7.8$  Hz, H-9a), 3.59 (1H, dd,  $J = 11.2, 7.8$  Hz, H-9b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 198.3 (C-7), 162.1 (C-4), 131.1 (C-2), 131.1 (C-6), 126.6 (C-1), 115.2 (C-3), 115.2 (C-5), 74.0 (C-8), 64.4 (C-9)。以上数据与文献对照基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为核桃素 D。

化合物 **16**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 213  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 235  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 相对分子质量为 212, 分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.59 (1H, s, H-6), 7.57 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-2), 6.89 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 5.13 (1H, s, H-8), 3.91 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.91 (1H, dd,  $J = 11.5, 4.8$  Hz, H-9a), 3.76 (1H, dd,  $J = 11.5, 4.8$  Hz, H-9b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 199.5 (C-7), 153.7 (C-4), 149.2 (C-3), 125.0 (C-1), 125.0 (C-6), 115.9 (C-5), 112.4 (C-2), 75.4 (C-8), 66.2 (C-9), 56.4 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献对照基本一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **16** 为 C-藜芦酰乙二醇。

化合物 **17**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 221  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 相对分子质量为 198, 分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.85 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.74 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.70 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.8$  Hz, H-6), 3.86 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.80 (1H, m, H-8), 3.54 (1H, dd,  $J = 11.1, 4.3$  Hz, H-9a), 3.48 (1H, dd,  $J = 11.1, 6.2$  Hz, H-9b), 2.78 (1H, dd,  $J = 13.8, 5.8$  Hz, H-7a), 2.65 (1H, dd,  $J = 13.8, 7.4$  Hz, H-7b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 148.8 (C-3), 145.9 (C-4), 131.5 (C-1), 122.9 (C-6), 116.0 (C-5),

114.1 (C-2), 74.7 (C-8), 66.5 (C-9), 56.3 (3-OCH<sub>3</sub>), 40.5 (C-7)。以上数据与文献对照基本一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 **17** 为 4-羟基-3-甲氧基苯基-1-丙烷-1,2-二醇。

化合物 **18**: 无色方晶 (甲醇),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -9.4^\circ$  ( $c$  0.31 MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 441  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 419  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 相对分子质量为 418, 分子式为  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.69 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.75 (2H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-7, 7'), 4.31 (2H, t,  $J = 7.0$  Hz, H-9a, 9'a), 3.92 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.87 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.35 (2H, m, H-8, 8');  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 149.3 (C-3, 3', 5, 5'), 136.2 (C-4, 4'), 133.1 (C-1, 1'), 104.5 (C-2, 2', 6, 6'), 87.6 (C-7, 7'), 72.8 (C-9, 9'), 56.8 (3, 3', 5, 5'-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (C-8, 8')。以上数据与文献对照基本一致<sup>[21]</sup>, 故鉴定化合物 **18** 为 (-)-丁香脂素。

#### 参考文献

- [1] 李 岗, 仙云霞, 王 晓, 等. 皂角刺化学成分及其抗肿瘤活性研究 [J]. 中草药, 2015, 46(19): 2846-2850.
- [2] 康天瑞. 复方皂刺煎剂加压喷雾治疗重症痤疮 51 例临床观察 [J]. 甘肃中医, 2001(4): 39-40.
- [3] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [4] 刘伟杰, 杜钢军, 李佳桓, 等. 皂角刺总黄酮对肺癌的防治作用及其机制研究 [J]. 中草药, 2013, 44(20): 2878-2883.
- [5] 莫顺燕, 杨永春, 石建功, 等. 桑黄化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(4): 339-341.
- [6] 林 生, 张艳玲, 刘明韬, 等. 小蜡树化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(13): 2602-2611.
- [7] Jong H K, Min W K, Jong H R, *et al.* Cytotoxic phenolic compounds from *Chionanthus retusus* [J]. *Arch Pharm Res*, 2009, 32(12): 1681-1687.
- [8] Min W L, Takashi T, Gen I N, *et al.* Phenolic compounds on the leaves of *Betula platyphylla* var. *latifolia* [J]. *Arch Pharm Res*, 1992, 15(3): 211-214.
- [9] 陈小芳, 马国需, 黄 真, 等. 倭药肾茶中水溶性酚酸类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2017, 48(13): 2614-2618.
- [10] 王鹏程, 周先丽, 罗 琴, 等. 青钱柳叶乙酸乙酯部位化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2018, 53(6): 418-420.
- [11] Wang R P, Lin H W, Li L Z, *et al.* Monoindole alkaloids from a marine sponge *Mycale fibrexilis* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2012, 43: 210-213.
- [12] 张 翠, 刘占云, 於洪建, 等. 黑豆种皮的酚酸类化学

- 成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(24): 3440-3443.
- [13] 毛华丽, 占扎君, 钱捷. 黑面神化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(S1): 100-102.
- [14] 黄雅雯, 黄兴国, 苏艳芳. 华蟹甲根茎中酚类成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(4): 780-785.
- [15] 张君增, 方起程, 梁晓天. 中国特有植物白豆杉的化学成分研究 [J]. 植物学报, 1996, 38(5): 399-405.
- [16] Wang H, Geng C A, Xu H B, *et al.* Lignans from the fruits of *Melia toosendan* and their agonistic activities on melatonin receptor MT1 [J]. *Planta Med*, 2015, 81(10): 847-854.
- [17] 厉学, 宋少江, 朴淑娟, 等. 辽宁海绵 *Aplysinopsis sp.* 的化学成分研究 [J]. 中国海洋药物, 2009, 28(4): 21-25.
- [18] 张建斌, 柳军玺, 查飞, 等. 青龙衣的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 847-849.
- [19] 乔金为, 黄顺旺, 宋少江, 等. 柿叶化学成分研究 [J]. 中药材, 2016, 39(11): 2513-2517.
- [20] 于洋, 高昊, 戴毅, 等. 梔子中的木脂素类成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 509-514.
- [21] 么焕开, 段静雨, 李岩, 等. 刺楸化学成分研究 [J]. 中药材, 2011, 34(5): 716-718.