

软枣猕猴桃果实中 1 个新的降倍半萜苷类化合物

李胜峰^{1,2}, 刘宏^{1,2}, 张晓玲^{1,2}, 李丹毅², 李占林^{1,2*}

1. 沈阳药科大学 基于靶点的药物设计与研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110016

2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016

摘要: 目的 研究软枣猕猴桃 *Actinidia arguta* 果实的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、制备薄层色谱和半制备型高效液相色谱等方法分离, 根据波谱数据鉴定化合物结构。结果 从软枣猕猴桃 75% 工业乙醇冷浸提取物的正丁醇萃取物中共分得 15 个化合物, 分别鉴定为 (2*R*,6*R*,9*R*)-三羟基-大柱香波龙烷-4,7*E*-二烯-3-酮-9-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (1)、(6*S*,9*R*)-玫瑰花苷 (2)、槲皮素-3-*O*-β-*D*-半乳糖苷 (3)、紫云英苷 (4)、香草酸-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (5)、1-*O*-feruloyl-β-*D*-glucopyranoside (6)、阿魏酸-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (7)、红景天苷 (8)、3-hydroxy-1-(4-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-3-methoxyphenyl) propan-1-one (9)、5-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯 (10)、5-*O*-咖啡酰基奎宁酸丁酯 (11)、5-*O*-阿魏酰基奎宁酸甲酯 (12)、5-*O*-香豆酰基奎宁酸甲酯 (13)、咖啡酸 (14) 和原儿茶酸 (15)。结论 化合物 1 为 1 个未见文献报道的甲基环己烯型降倍半萜苷类化合物, 命名为软枣猕猴桃苷 A; 化合物 2、5 和 7~13 为首次从猕猴桃属植物中分离得到; 化合物 6 为首次从软枣猕猴桃中分离得到。

关键词: 软枣猕猴桃; 大柱香波龙烷型降倍半萜; 软枣猕猴桃苷 A; 黄酮苷; 香草酸-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷; 5-*O*-香豆酰基奎宁酸甲酯

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2020)02-0299-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.02.004

A new norsesquiterpene glycoside from fruits of *Actinidia arguta*

LI Sheng-feng^{1,2}, LIU Hong^{1,2}, ZHANG Xiao-ling^{1,2}, LI Dan-yi², LI Zhan-lin^{1,2}

1. Key Laboratory of Structure-Based Drug Design and Discovery, Ministry of Education, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

2. School of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the fruits of *Actinidia arguta*. **Methods** The compounds were isolated by column chromatography on silica gel, ODS, and Sephadex LH-20, preparative TLC, and semi-preparative HPLC. The structures were established by the analyses of the spectroscopic data. **Results** Fifteen compounds were obtained from the *n*-BuOH fraction of the 75% ethanol extract of the fruits of *A. arguta* and identified as (2*R*,6*R*,9*R*)-trihydroxy-megastigmane-4,7*E*-dien-3-one-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside (1), (6*S*,9*R*)-roseoside (2), quercetin-3-*O*-β-*D*-galactopyranoside (3), astragalin (4), vanillic acid-4-*O*-β-*D*-glucopyranoside (5), 1-*O*-feruloyl-β-*D*-glucopyranoside (6), ferulic acid-4-*O*-β-*D*-glucopyranoside (7), rhodiolside (8), 3-hydroxy-1-(4-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-3-methoxyphenyl) propan-1-one (9), 5-*O*-caffeoyl quinic acid methyl ester (10), 5-*O*-caffeoyl quinic acid butyl ester (11), 5-*O*-feruloyl quinic acid methyl ester (12), 5-*O*-coumaroyl quinic acid methyl ester (13), caffeic acid (14), and protocatechuic acid (15). **Conclusion** Compound 1 is a new norsesquiterpene glycoside with the megastigmane scaffold, named actinargutaside A. Compounds 2, 5, and 7—13 are isolated from the *Actinidia* genus for the first time and compound 6 is firstly isolated from *A. arguta*.

Key words: *Actinidia arguta* (Sieb. & Zucc) Planch. ex Miq.; megastigmane norsesquiterpene; actinargutaside A; flavonoid glycoside; vanillic acid-4-*O*-β-*D*-glucopyranoside; 5-*O*-coumaroyl quinic acid methyl ester

收稿日期: 2019-08-22

作者简介: 李胜峰 (1993—), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。Tel: (024)43520787 E-mail: 18364166579@163.com

*通信作者 李占林 Tel: (024)43520787 E-mail: lizhanlin@syphu.edu.cn

软枣猕猴桃 *Actinidia arguta* (Sieb. & Zucc) Planch. ex Miq. 为猕猴桃科猕猴桃属多年生落叶藤本植物, 在我国分布广泛。其果实营养丰富, 是一种极具市场前景的新型水果。软枣猕猴桃果实具有止血、解热和健胃等功效^[1], 现代药理研究表明其提取物具有抗肿瘤、抗辐射以及抗过敏性皮炎等生物活性^[2], 而有关其化学成分的研究报道较少, 因此本实验对辽宁产软枣猕猴桃果实的化学成分进行了系统的研究, 为进一步开发软枣猕猴桃资源提供理论依据。共分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 (2*R*,6*R*,9*R*)-三羟基-大柱香波龙烷-4,7*E*-二烯-3-酮-9-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 [(2*R*,6*R*,9*R*)-trihydroxy-megastigmane-4,7*E*-dien-3-one-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **1**]、(6*S*,9*R*)-玫瑰花苷 [(6*S*,9*R*)-roseoside, **2**]、槲皮素-3-*O*-β-*D*-半乳糖苷 (quercetin-3-*O*-β-*D*-galactopyranside, **3**)、紫云英苷 (astragalin, **4**)、香草酸-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (vanillic acid-4-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **5**)、1-*O*-feruloyl-β-*D*-glucopyranoside (**6**)、阿魏酸-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (ferulic acid-4-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **7**)、红景天苷 (rhodiolide, **8**)、3-hydroxy-1-(4-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-3-methoxyphenyl) propan-1-one (**9**)、5-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯 (5-*O*-caffeoyl quinic acid methyl ester, **10**)、5-*O*-咖啡酰基奎宁酸丁酯 (5-*O*-caffeoyl quinic acid butyl ester, **11**)、5-*O*-阿魏酰基奎宁酸甲酯 (5-*O*-feruloyl quinic acid methyl ester, **12**)、5-*O*-香豆酰基奎宁酸甲酯 (5-*O*-coumaroyl quinic acid methyl ester, **13**)、咖啡酸 (caffeic acid, **14**) 和原儿茶酸 (protocatechuic acid, **15**)。其中化合物 **1** 为未见文献报道的新化合物, 命名为软枣猕猴桃苷 A, 结构见图 1。化合物 **2**、**5** 和 **7**~**13** 为首次从猕猴桃属植物中分离得到; 化合物 **6** 为首次从软枣猕猴桃中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE-400 和 AVANCE-600 型核磁共

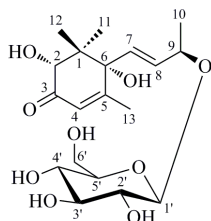


图 1 化合物 1 的结构

Fig. 1 Structure of compound 1

振波谱仪 (瑞士 Bruker Biospin 公司); Agilent 6540 UHD Accurate-Mass Q-TOF 高分辨质谱仪 (美国 Agilent 公司); Agilent 1100 LC/MSD 低分辨质谱仪 (美国 Agilent 公司); Bio-Logic Mos-450 型圆二色谱仪 (法国 Bio-Logic 公司); JASCO LC-Net II/ADC 型液相色谱仪 (日本 Jasco 公司); Shimadzu LC-6AD 型液相色谱仪 (日本 Shimadzu 公司); Anton Paar MCP 200 型旋光仪 (奥地利 Anton Paar 公司); ODS 柱色谱填料 (50 mm, 日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 (GE Healthcare 公司); 柱色谱硅胶 (200~300 目) 和薄层色谱用硅胶 (青岛海洋化工有限公司)。

实验用药材于 2018 年 10 月购于辽宁省沈阳市, 经沈阳药科大学中药学院药用植物与中药鉴定教研室贾凌云副教授鉴定为人工种植的软枣猕猴桃 *Actinidia arguta* (Sieb. & Zucc) Planch. ex Miq. 的果实。

2 提取与分离

软枣猕猴桃新鲜果实 26.3 kg, 破碎后以 2 倍量 75% 工业乙醇冷浸提取 3 次, 每次 72 h。提取液减压回收溶剂后, 依次用二氯甲烷和正丁醇萃取, 得二氯甲烷萃取物 (20.1 g) 和正丁醇萃取物 (180.0 g)。正丁醇萃取物 (180.0 g) 经硅胶 (200~300 目, 180.0 g) 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇梯度洗脱 (100:1→0:100)。其中 Fr. B (二氯甲烷-甲醇 100:3) 经 ODS 开放柱, 甲醇-水 (10%~100%) 洗脱, 流分 Fr. B-1 (10% 甲醇-水) 和 Fr. B-2 (10% 甲醇-水), 经 Sephadex LH-20 柱色谱、硅胶柱色谱得到化合物 **14** (20 mg) 和 **15** (4 mg), Fr. B-7 (35% 甲醇-水) 经 Sephadex LH-20 柱色谱、硅胶柱色谱得到化合物 **11** (4 mg); Fr. C (二氯甲烷-甲醇 100:5→100:7) 经 ODS 开放柱色谱甲醇-水 (10%~100%) 洗脱, 其中 10% 甲醇-水洗脱部分经 TLC 分析, 合并得 4 个流分, Fr. C-1 经硅胶柱色谱及半制备型 HPLC 得化合物 **1** (12 mg)、**5** (2 mg)、**8** (17 mg) 和 **9** (2 mg), Fr. C-2 经反复硅胶柱色谱得化合物 **7** (34 mg), Fr. C-3 经 Sephadex LH-20 柱色谱、硅胶柱色谱以及 PTLC 分离得化合物 **2** (32 mg)、**10** (17 mg) 和 **6** (15 mg), Fr. C-4 经 Sephadex LH-20 柱色谱、硅胶柱色谱得化合物 **12** (4 mg) 和 **13** (9 mg), 30% 甲醇-水部分经重结晶得化合物 **3** (4 mg), Fr. C-11 (35% 甲醇-水) 经 Sephadex LH-20 柱色谱、制备薄层色谱得化合物 **4** (15 mg)。

3 化合物的酸水解及糖的鉴定

化合物 **1** 糖的构型, 参照文献报道的方法^[3]进行确定。化合物 **1** (5 mg) 在 90 °C 油浴条件下, 在 10 mL、2 mol/L 的盐酸溶液中水解 2 h, 水解液以等体积醋酸乙酯萃取 2 次, 水相减压浓缩后, 以 2 mL 水溶解, 经高效液相色谱分析 (Shodex Asahipak NH₂P-50 4E 色谱柱, 旋光检测器), 流动相为乙腈-水 (75:25), 体积流量 0.8 mL/min, 色谱峰保留时间为 10.72 min, 旋光方向为右旋。对照品 *D*-葡萄糖保留时间为 10.70 min, 旋光方向为右旋。

4 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物 (甲醇), $[\alpha]_D^{25} +34^\circ$ (*c* 0.2, CH₃OH)。紫外 254 nm 下观察有暗斑, 体积分数为 10% 的硫酸乙醇显灰色。高分辨质谱正离子模式下给出准分子离子峰 m/z 425.176 9 $[M+Na]^+$ (C₁₉H₃₀NaO₉, 计算值 425.178 2) 和负离子模式下 m/z 401.183 1 $[M-H]^-$ (C₁₉H₂₉O₉, 计算值 401.181 7), 确定其分子式为 C₁₉H₃₀O₉。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD, 表 1) 中给出 4 个甲基质子信号 δ_H 0.86 (3H, s)、1.11 (3H, s)、1.29 (3H, d, $J=6.4$ Hz) 和 1.93

(3H, d, $J=1.3$ Hz); 2 个连氧次甲基质子信号 δ_H 4.12 (1H, s) 和 4.42 (1H, m); 3 个烯氢质子信号 δ_H 5.83 (2H, m) 和 5.97 (1H, q, $J=1.3$ Hz); 1 个糖端基质子信号 4.35 (1H, d, $J=7.8$ Hz) 以及其余 6 个糖上连氧次甲基和亚甲基质子信号。¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD, 表 1) 除相应给出 1 组六碳醛糖信号 (δ_C 62.8、71.6、75.3、78.1、78.1 和 102.9) 之外, 还给出 13 个苷元部分的碳信号, 包括 1 个酮羰基碳信号 δ_C 200.4, 4 个烯碳信号 δ_C 125.6、131.3、135.6 和 166.3, 3 个连氧脂肪族碳信号 δ_C 77.3、78.8 和 80.9, 1 个脂肪族季碳信号 δ_C 49.6 和 4 个甲基碳信号 δ_C 16.2、19.6、20.9 和 21.2。以上 NMR 数据与玫瑰花苷 (化合物 **2**) 相似, 不同之处仅在于苷元部分 C-2 位亚甲基相关信号转变为 1 个连氧次甲基信号 (δ_H 4.12, δ_C 78.8)。进一步根据 HMBC 谱 (图 2) 中 δ_H 4.12 与 C-1/C-3/C-11/C-12 的远程相关信号, 以及 H-4 (δ_H 5.97)、CH₃-11 (δ_H 0.86) 和 CH₃-12 (δ_H 1.11) 同 C-2 (δ_C 78.8) 的远程相关信号, 确定化合物 **1** 平面结构为 2-羟基玫瑰花苷。

为了确定化合物 **1** 糖基部分的结构, 以 *D*-和

表 1 化合物 **1** 的 NMR 数据 (600/150 MHz, CD₃OD)
Table 1 NMR data (600/150 MHz, CD₃OD) of compound **1**

碳位	δ_H	δ_C	HMBC	NOESY
1	—	49.6	—	—
2	4.12 (1H, s)	78.8	C-1/3/11/12	H-7/12
3	—	200.4	—	—
4	5.97 (1H, q, $J=1.3$ Hz)	125.6	C-2/6/13	H-13
5	—	166.3	—	—
6	—	80.9	—	—
7	5.83 (1H, m)	131.3	C-9	H-2/9/12/13
8	5.83 (1H, m)	135.6	C-6	H-10/1'
9	4.42 (1H, m)	77.3	C-7	H-7
10	1.29 (3H, d, $J=6.4$ Hz)	21.2	C-8/9	H-8/1'
11	0.86 (3H, s)	16.2	C-1/2/6/12	H-12
12	1.11 (3H, s)	20.9	C-1/2/6/11	H-2/7/11
13	1.93 (3H, d, $J=1.3$ Hz)	19.6	C-4/5/6	H-4/7
1'	4.35 (1H, d, $J=7.8$ Hz)	102.9	C-9	H-8/10/3'/5'
2'	3.17 (1H, dd, $J=9.2, 7.8$ Hz)	75.3	C-1'/3'	—
3'	3.34 (1H, m)	78.1	C-4'	H-1'
4'	3.26 (1H, t, $J=9.7$ Hz)	71.6	C-3'/5'	H-6'
5'	3.24 (1H, m)	78.1	—	H-1'
6'	3.63 (1H, dd, $J=11.9, 5.5$ Hz), 3.85 (1H, dd, $J=11.9, 1.8$ Hz)	62.8	C-5', C-4'	H-4'

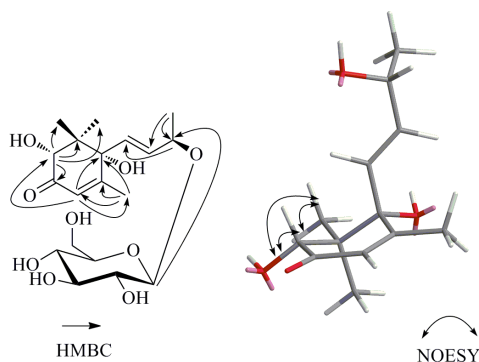


图 2 化合物 1 主要的 HMBC 相关和苷元部分的 NOESY 相关

Fig. 2 Key HMBC correlations of compound 1 and NOESY correlations of aglycone

L-葡萄糖为对照品，对其酸水解产物直接进行 HPLC 分析，发现样品中单糖与 *D*-葡萄糖的保留时间和旋光方向相同。结合氢谱中端基质子的偶合常数 (7.8 Hz)，确定化合物 1 结构中存在 β -*D*-葡萄糖。通过 HMBC 试验 (图 2) 中观察到的端基质子 ($\delta_{\text{H}} 4.35$) 和 C-9 ($\delta_{\text{C}} 77.3$) 的远程相关信号，确定糖基连接在苷元的 C-9 位。

苷元结构中 α, β -不饱和环己烯酮片段的立体化学问题主要通过 NOESY 和 ECD 试验加以解决。NOESY 谱 (图 2) 中，观察到 H-2 与 12-CH₃ 和 H-7 的相关信号，确定该部分的构象如图 2 所示，即 C-2 位羟基处于平伏键。文献报道^[4]中系统分析了玫瑰花苷及其苷元 4 种立体异构体 (6*S*,9*R*)、(6*S*,9*S*)、(6*R*,9*S*) 和 (6*R*,9*R*) 中 C-6 位绝对构型和 ECD 图谱的联系，并与 X 射线衍射实验结果一致^[5]，即 6*S* 异构体中 240 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁) 处给出正性 Cotton 效应，320 nm ($n \rightarrow \pi^*$ 跃迁) 处给出负性 Cotton 效应；而 6*R* 异构体中 240 nm 处给出负性 Cotton 效应，320 nm 处给出正性 Cotton 效应。化合物 1 的 ECD 图谱中在 245 nm 给出正性 Cotton 效应，320 nm 给出负性 Cotton 效应，提示其 α, β -不饱和环己烯酮片段应该与 6*S*-型玫瑰花苷具有相同的螺旋方向。由于 C-2 位羟基取代改变了在判断 C-6 位绝对构型时各基团的优先顺序，因此确定化合物 1 的 C-6 位为 *R* 构型，并进一步根据上述 NOESY 试验结果判定 C-2 位为 *R*-构型。

苷元结构中 C-9 位的绝对构型通过对玫瑰花苷及其苷元不同立体异构体 NMR 信号的特征性差异进行分析来解决。文献报道^[4]中玫瑰花苷苷元的四

种立体异构体的 ¹H-和 ¹³C-NMR 数据差异较小，但当在苷元 C-9 位选择性引入 *D*-葡萄糖基后，4 种玫瑰花苷立体异构体的 ¹H-和 ¹³C-NMR 数据呈现出非常特征的规律性，由于这种规律是在 C-9 位附近引入新的手性中心 (糖端基手性碳) 所产生的，所以对其进行总结时应主要考虑 C-9 位绝对构型与葡萄糖端基碳绝对构型的关系。以文献报道^[4,6]均采用 CD₃OD 进行测试时的数据为例，当 C-9 位与糖端基碳绝对构型相同时：(1) H-7 和 H-8 表现为在 δ_{H} 5.85 附近的 1 组高级偶合系统，很难准确给出其化学位移和偶合常数；(2) C-7 和 C-8 的化学位移值分别出现在 δ_{C} 131.5 和 135.5 附近，即二者的化学位移差值在 4 个化学位移单位左右；(3) C-9 的化学位移值出现在 δ_{C} 77.0 左右。而当 C-9 位与糖端基绝对构型不同时：(1) H-7 和 H-8 表现为一组低级偶合系统，化学位移差值在 0.25 个化学位移单位以上；(2) C-7 和 C-8 的化学位移值均在 δ_{C} 133.5~134.5，差值较小；(3) C-9 的化学位移值出现在 δ_{C} 74.5 左右。此外，当使用 DMSO-*d*₆^[7]作为测试溶剂时，上述规律依然适用，仅 C-9 的化学位移平行向高场位移 2 个化学位移单位左右。考虑到 C-2 位羟基取代对 C-9 位附近手性环境的影响较小，推测上述规律应适用于化合物 1 结构中 C-9 位绝对构型的判定，并进一步通过对文献报道^[8]中 sauroposide 的 7 位和 8 位数据 δ_{H} 5.89 (1H, d, *J* = 16.1 Hz, H-7), 5.65 (1H, d, *J* = 16.1, 7.1 Hz, H-8) 为 1 组低级偶合系统； δ_{C} 133.4 (C-7), 134.0 (C-8) 差值较小；C-9 的化学位移值为 δ_{C} 74.7。符合 C-9 位与糖端基绝对构型不同的规律，验证了上述推测。如前所述，化合物 1 (CD₃OD) 的葡萄糖端基碳已经确定为 *R*-构型，结合 H-7 和 H-8 呈现的高级偶合 (δ_{H} 5.83, m)、C-7 和 C-8 的化学位移 (δ_{C} 131.3 和 135.6)，以及 C-9 的化学位移值 (δ_{C} 77.3)，可以确定其 C-9 位绝对构型应与葡萄糖端基碳相同，均为 *R*-构型。

综上所述，确定化合物 1 的结构为 (2*R*,6*R*,9*R*)-三羟基-大柱香波龙烷-4,7*E*-二烯-3-酮-9-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷，命名为软枣猕猴桃苷 A。

化合物 2：淡黄色油状物 (甲醇)。ESI-MS *m/z*: 385.0 [M-H]⁻，分子式 C₁₉H₃₀O₈；¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.78 (1H, t-like, *J* = 1.2 Hz, H-4), 5.78 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-7), 5.73 (1H, dd, *J* = 15.7, 6.1 Hz, H-8), 4.32 (1H, q, *J* = 6.3 Hz, H-9), 4.17 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-1'), 2.91~3.64 (6H, m, H-2'~6'),

2.05 (1H, d, $J = 16.7$ Hz, H-2a), 2.42 (1H, d, $J = 16.7$ Hz, H-2b), 1.81 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, H-13), 1.18 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-10), 0.93 (3H, s, H-11), 0.92 (3H, s, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 197.4 (C-3), 164.0 (C-5), 133.3 (C-8), 130.3 (C-7), 125.7 (C-4), 100.9 (C-1'), 77.9 (C-6), 76.8 (C-5'), 76.8 (C-3'), 74.6 (C-9), 73.7 (C-2'), 70.0 (C-4'), 61.1 (C-6'), 49.4 (C-2), 40.9 (C-1), 24.1 (C-12), 23.0 (C-11), 20.9 (C-10), 18.9 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[7], 且该化合物的 ECD 图谱在 238 nm 处给出正性 Cotton 效应, 334 nm 处给出负性 Cotton 效应, 可确定^[4]C-6 的绝对构型为 *S*。参照确定化合物 **1** 的 C-9 绝对构型的文献规律^[4,6], 可以确定 C-9 的绝对构型为 *R*。综合以上分析, 鉴定化合物 **2** 为 (6*S*,9*R*)-玫瑰花苷。

化合物 **3**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 462.9 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$; ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.63 (1H, brs, 5-OH), 7.67 (1H, dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-6'), 7.52 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.37 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 3.27~3.65 (6H, m, H-2''~6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.5 (C-4), 164.2 (C-7), 161.2 (C-5), 156.3 (C-9), 156.2 (C-2), 148.5 (C-4'), 144.8 (C-3'), 133.5 (C-3), 122.0 (C-6'), 121.1 (C-1'), 115.9 (C-5'), 115.2 (C-2'), 103.9 (C-10), 101.8 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.5 (C-8), 75.8 (C-5''), 73.2 (C-3''), 71.2 (C-2''), 67.9 (C-4''), 60.1 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为槲皮素-3-*O*- β -*D*-半乳糖苷。

化合物 **4**: 淡黄色无定形粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 446.9 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$; ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.59 (1H, brs, 5-OH), 8.03 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-6), 5.45 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.08~3.57 (6H, m, H-2''~6''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.4 (C-4), 165.3 (C-7), 161.2 (C-5), 160.0 (C-4'), 156.5 (C-9), 156.1 (C-2), 133.2 (C-3), 130.9 (C-2', 6'), 121.0 (C-1'), 115.2 (C-3', 5'), 103.7 (C-10), 101.0 (C-1''), 99.0 (C-6), 93.8 (C-8), 77.5 (C-5''), 76.5 (C-3''), 74.3 (C-2''), 69.9 (C-4''), 60.9 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合

物 **4** 为紫云英苷。

化合物 **5**: 无色针晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 353.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_9$; ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.51 (1H, dd, $J = 8.6, 2.0$ Hz, H-6), 7.47 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.16 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 5.03 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1'), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.16~3.67 (6H, m, H-2'~6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.0 (C-7), 150.2 (C-4), 148.5 (C-3), 124.0 (C-1), 122.8 (C-6), 114.2 (C-2), 112.6 (C-5), 99.4 (C-1'), 77.1 (C-5'), 76.8 (C-3'), 73.1 (C-2'), 69.5 (C-4'), 60.6 (C-6'), 55.6 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为香草酸-4-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **6**: 黄色油状物 (甲醇)。ESI-MS m/z : 354.8 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_9$; ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.61 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.29 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 7.11 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.42 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 5.45 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-1'), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 3.12~3.66 (6H, m, H-2'~6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 165.6 (C-9), 148.3 (C-4), 146.5 (C-3), 124.3 (C-1), 123.8 (C-6), 115.8 (C-5), 112.9 (C-8), 111.2 (C-2), 94.2 (C-1'), 77.9 (C-5'), 76.6 (C-3'), 72.6 (C-2'), 69.5 (C-4'), 60.6 (C-6'), 55.6 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为 1-*O*-feruloyl- β -*D*-glucopyranoside。需要注意的是, ^{13}C -NMR 谱中 C-7 信号缺失, 推测是 7,8 位双键存在顺反式互变的结果 (^1H -NMR 谱中出现少量顺式阿魏酸片段质子信号)。

化合物 **7**: 无色针晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 354.9 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_9$; ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.22 (1H, brs, -COOH), 7.52 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.33 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 7.18 (1H, dd, $J = 8.5, 1.7$ Hz, H-6), 7.09 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.46 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 4.97 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1'), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.14~3.67 (6H, m, H-2'~6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.8 (C-9), 149.1 (C-3), 148.4 (C-4), 144.0 (C-7), 128.1 (C-1), 122.2 (C-6), 117.2 (C-8), 114.9 (C-5), 111.1 (C-2), 99.6 (C-1'), 77.1 (C-5'), 76.8 (C-3'), 73.1 (C-2'), 69.6 (C-4'), 60.6 (C-6'), 55.7 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为阿魏

酸-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 无色针晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 323.1 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{14}H_{20}O_7$; 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.19 (1H, brs, 4-OH), 7.03 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.66 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 4.16 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 3.87 (1H, td, $J = 9.2, 6.6$ Hz, H-8a), 3.56 (1H, td, $J = 8.9, 6.5$ Hz, H-8b), 2.93~3.66 (6H, m, H-2'~6'), 2.72 (2H, m, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 155.6 (C-4), 129.8 (C-2, 6), 128.6 (C-1), 115.1 (C-3, 5), 102.9 (C-1'), 76.9 (C-5'), 76.8 (C-3'), 73.5 (C-2'), 70.1 (C-8), 69.9 (C-4'), 61.1 (C-6'), 34.9 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为红景天苷。

化合物 **9**: 白色无定形粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 381.3 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{16}H_{22}O_9$; 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.66 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6), 7.60 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.24 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 5.04 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.95 (2H, t, $J = 6.1$ Hz, H-9), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃), 3.33~3.90 (6H, m, H-2'~6'), 3.19 (2H, t, $J = 6.2$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 199.7 (C-7), 152.4 (C-4), 150.7 (C-3), 133.0 (C-1), 124.0 (C-6), 116.2 (C-5), 112.4 (C-2), 101.9 (C-1'), 78.4 (C-5'), 77.9 (C-3'), 74.7 (C-2'), 71.2 (C-4'), 62.4 (C-6'), 58.7 (C-9), 56.6 (3-OCH₃), 41.8 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为 3-hydroxy-1-(4-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-3-methoxyphenyl) propan-1-one。

化合物 **10**: 白色无定形粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 391.1 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{17}H_{20}O_9$; 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.50 (1H, brs, 7'-OH), 9.20 (1H, brs, 6'-OH), 7.47 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3'), 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5'), 6.98 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-9'), 6.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-8'), 6.21 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2'), 5.45 (1H, brs, 1-OH), 5.16 (1H, dt, $J = 8.9, 3.7$ Hz, H-5), 4.92 (1H, brs, 4-OH), 4.79 (1H, brs, 3-OH), 3.82 (1H, td, $J = 5.7, 3.3$ Hz, H-3), 3.60 (1H, dd, $J = 5.4, 2.9$ Hz, H-4), 3.59 (3H, s, 7-OCH₃), 2.06 (1H, dd, $J = 12.6, 3.9$ Hz, H-6b), 1.97 (1H, dd, $J = 13.2, 5.8$ Hz, H-2b), 1.88 (1H, dd, $J = 12.6, 9.3$ Hz, H-6a), 1.84 (1H, dd, $J = 13.2, 3.0$ Hz, H-2a); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 174.2 (C-7), 166.0 (C-1'), 148.2 (C-7'), 145.6 (C-6'), 144.6 (C-3'), 125.7 (C-4'), 121.2 (C-9'), 115.7 (C-8'), 114.9 (C-2'), 114.6

(C-5'), 72.7 (C-1), 70.4 (C-4), 69.9 (C-5), 67.8 (C-3), 51.5 (7-OCH₃), 38.3 (C-2), 34.9 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[16], 由 δ_H 3.82 (1H, td, $J = 5.7, 3.3$ Hz) 推测其应该归属为 H-3, t 峰为 H-3 分别与 H-2b 和 H-4b 偶合所产生, d 峰为 H-3 与 H-2a 偶合产生; 5.16 (1H, dt, $J = 8.9, 3.7$ Hz) 归属为 H-5, d 峰为 H-5 与 H-6a 偶合所产生, t 峰为 H-5 分别与 H-6b 和 H-4 偶合产生, 由于奎宁酸片段处于 2 种椅式构象相互转变的状态, 因此偶合常数介于 2 种椅式构象之间。根据酰化位移规律 (羟基被酰化后连氧碳上质子会向低场位移) 判断咖啡酰基取代在 C-5 位, 故鉴定化合物 **10** 为 5-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **11**: 白色无定形粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 408.9 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{20}H_{26}O_9$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.47 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3'), 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5'), 6.97 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-9'), 6.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-8'), 6.21 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2'), 5.18 (1H, dt, $J = 8.3, 3.8$ Hz, H-5), 4.00 (2H, m, H-8), 3.83 (1H, td, $J = 6.0, 3.4$ Hz, H-3), 3.58 (1H, dd, $J = 6.0, 3.0$ Hz, H-4), 2.06 (1H, dd, $J = 12.8, 3.9$ Hz, H-6b), 1.95 (1H, dd, $J = 13.3, 6.3$ Hz, H-2b), 1.89 (1H, m, H-6a), 1.84 (1H, dd, $J = 13.3, 3.2$ Hz, H-2a), 1.57 (2H, q, $J = 6.8$ Hz, H-9), 1.35 (2H, sextet, $J = 7.2$ Hz, H-10), 0.89 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 173.9 (C-7), 166.0 (C-1'), 148.3 (C-7'), 145.6 (C-6'), 144.5 (C-3'), 125.7 (C-4'), 121.1 (C-9'), 115.8 (C-8'), 114.9 (C-2'), 114.6 (C-5'), 72.9 (C-1), 70.5 (C-4), 70.3 (C-5), 67.6 (C-3), 63.7 (C-8), 39.1 (C-2), 34.9 (C-6), 30.1 (C-9), 18.6 (C-10), 13.6 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为 5-*O*-咖啡酰基奎宁酸丁酯。

化合物 **12**: 白色无定形粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 405.1 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{18}H_{22}O_9$; 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.57 (1H, brs, 7'-OH), 7.54 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3'), 7.29 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-5'), 7.09 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-9'), 6.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8'), 6.43 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2'), 5.46 (1H, brs, 1-OH), 5.17 (1H, dt, $J = 9.4, 3.7$ Hz, H-5), 4.93 (1H, brs, 4-OH), 4.80 (1H, brs, 3-OH), 3.82 (1H, overlapped, H-3), 3.82 (3H, s, 6'-OCH₃), 3.63 (1H, m, H-4), 3.59 (3H, s, 7-OCH₃), 2.07 (1H, dd, $J = 12.3, 3.8$ Hz, H-6b), 1.99 (1H, dd, $J = 13.2, 5.7$ Hz, H-2b),

1.89 (1H, dd, $J = 12.5, 9.6$ Hz, H-6a), 1.84 (1H, dd, $J = 13.3, 3.1$ Hz, H-2a); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 174.2 (C-7), 166.1 (C-1'), 149.2 (C-7'), 148.0 (C-6'), 144.5 (C-3'), 125.7 (C-4'), 123.0 (C-9'), 115.5 (C-8'), 115.3 (C-2'), 111.0 (C-5'), 72.6 (C-1), 70.3 (C-4), 69.8 (C-5), 67.9 (C-3), 55.7 (6'-OCH₃), 51.5 (7-OCH₃), 38.2 (C-2), 34.9 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为 5-*O*-阿魏酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **13**: 无色针晶(甲醇-丙酮)。ESI-MS m/z : 353.3 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8$; ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.99 (1H, brs, 7'-OH), 7.55 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3'), 7.53 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5', 9'), 6.79 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-6', 8'), 6.34 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2'), 5.45 (1H, brs, 1-OH), 5.17 (1H, dt, $J = 9.1, 3.8$ Hz, H-5), 4.93 (1H, brs, 4-OH), 4.79 (1H, brs, 3-OH), 3.82 (1H, td, $J = 5.6, 3.3$ Hz, H-3), 3.61 (1H, dd, $J = 5.3, 2.8$ Hz, H-4), 3.59 (3H, s, 7-OCH₃), 2.07 (1H, dd, $J = 12.7, 4.0$ Hz, H-6b), 1.98 (1H, dd, $J = 13.3, 5.8$ Hz, H-2b), 1.89 (1H, dd, $J = 12.6, 9.4$ Hz, H-6a), 1.84 (1H, dd, $J = 13.3, 3.1$ Hz, H-2a); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 174.2 (C-7), 166.1 (C-1'), 159.7 (C-7'), 144.2 (C-3'), 130.1 (C-5', 9'), 125.2 (C-4'), 115.8 (C-6', 8'), 115.1 (C-2'), 72.7 (C-1), 70.4 (C-4), 69.9 (C-5), 67.8 (C-3), 51.5 (7-OCH₃), 38.2 (C-2), 34.9 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为 5-*O*-香豆酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **14**: 淡黄色无定形粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 178.8 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$; ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.40 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.16 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.0 (C-9), 148.1 (C-4), 145.6 (C-7), 144.5 (C-3), 125.7 (C-1), 121.1 (C-6), 115.8 (C-5), 115.3 (C-8), 114.6 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为咖啡酸。

化合物 **15**: 无色针晶(甲醇)。ESI-MS m/z : 152.7 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$; ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.33 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.28 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.4 (C-7),

150.0 (C-4), 144.9 (C-3), 121.8 (C-6), 121.7 (C-1), 111.6 (C-5), 115.1 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为原儿茶酸。

参考文献

- [1] 张浩, 李希珍, 李平亚. 长白山3种猕猴桃化学成分及生物活性研究进展 [J]. 特产研究, 2014, 36(3): 67-71.
- [2] 史彩虹, 李大伟, 赵余庆. 软枣猕猴桃的化学成分和药理活性研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2011, 26(3): 203-207.
- [3] Zhao C X, Li B Q, Shao Z X, *et al.* Cephasinenoside A, a new cephalotane diterpenoid glucoside from *Cephalotaxus sinensis* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2019, doi: 10.1016/j.tetlet.2019.151154.
- [4] Yamano Y, Ito M. Synthesis of optically active vomifoliol and roseoside stereoisomers [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(5): 541-546.
- [5] Murai Y, Kashimura S, Tamezawa S, *et al.* Absolute configuration of (6*S*,9*S*)-roseoside from *Polygonum hydropiper* [J]. *Planta Med*, 2001, 67(5): 480-481.
- [6] Yajima A, Oono Y, Nakagawa R, *et al.* A simple synthesis of four stereoisomer of roseoside and their inhibitory activity on leukotriene release from mice bone marrow-derived cultured mast cells [J]. *Bioorg Med Chem*, 2009, 17(1): 189-194.
- [7] 邱莉, 刘红霞, 姜志虎, 等. 酸浆茎叶中的四甲基环己烯型单萜苷类化合物 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(12): 956-959.
- [8] Kanchanapoom T, Chumsri P, Kasai R, *et al.* Lignan and megastigmane glycosides from *Sauropus androgynus* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 63(8): 985-988.
- [9] 李胜华. 鸡眼草中黄酮类化学成分研究 [J]. 中国药杂志, 2014, 49(10): 817-820.
- [10] 石舒雅, 崔红花, 尹永芹, 等. 宽叶打碗花化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(1): 36-41.
- [11] 孙彦君, 周巍, 陈虹, 等. 桃儿七中酚类成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(2): 226-229.
- [12] Kim J W, Kim T B, Yang H, *et al.* Phenolic compounds isolated from *Opuntia ficus-indica* fruits [J]. *Nat Prod Sci*, 2016, 22(2): 117-121.
- [13] Lee S H, Kim K S, Bu Y M, *et al.* Isolation of phenylpropanoid glucosides from sesame seeds [J]. *J Korean Soc Appl Biol Chem*, 2009, 52(1): 102-104.
- [14] 宋志宏, 屠鹏飞, 赵玉英, 等. 管花肉苁蓉的苯乙醇苷类成分 [J]. 中草药, 2000, 31(11): 808-810.

- [15] Jiang Z Y, Li S Y, Li W J, *et al.* Phenolic glycosides from *Ficus tikoua* and their cytotoxic activities [J]. *Carbohydr Res*, 2013, 382: 19-24.
- [16] 黄 婕, 王国才, 李 桃, 等. 黄荆的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(10): 1237-1240.
- [17] 张卫东, Tam H T B, 陈万生, 等. 灯盏花中新的酚酸类化合物的结构及活性研究 [J]. 药学学报, 2001, 36(5): 360-363.
- [18] 高金海, 王红武, 宋国强, 等. NMR 研究紫菀中两个酚性化合物的结构及立体化学 [J]. 波谱学杂志, 1994, 11(4): 391-398.
- [19] Wu Q L, Wang S P, Du L J, *et al.* Constituents of *Hypericum japonicum* [J]. *Phytother Res*, 1998, 12(S1): S164-S168.
- [20] 施树云, 周宏灏, 张宇平, 等. 管花蒲公英化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(8): 1002-1004.
- [21] 邹海艳, 屠鹏飞. 珍珠菜化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 704-708.