

合欢花乙酸乙酯部位化学成分研究

荣光庆^{1,2}, 耿长安¹, 马云保¹, 黄晓燕¹, 王洪玲¹, 赵勇^{1,2}, 张雪梅¹, 陈纪军^{1*}

(1. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南昆明650201;
2. 中国科学院大学, 北京100049)

[摘要] 该文对合欢 *Albizia julibrissin* 干燥花序的乙酸乙酯萃取部位进行化学成分研究, 采用硅胶 Sephadex LH-20, MCI GEL CHP-20P 等柱色谱技术分离纯化, 利用波谱数据 (¹H, ¹³C-NMR, MS) 进行结构鉴定, 共分离和鉴定 29 个化合物, 分别为 8-hydroxy-2,6-dimethyl-2E,6Z-octadienoic acid (1), 8-O-formyl-2,6-dimethyl-2E,6Z-octadienoic acid (1a), 8-hydroxy-2,6-dimethyl-2E,6E-octadienoic acid (2), 8-O-formyl-2,6-dimethyl-2E,6E-octadienoic acid (2a), (2E,6S)-2,6-二甲基-6-O-β-D-吡喃木糖基-2,7-辛二烯酸 (3), clovan-2β,9α-diol (4), 2β-O-formyl-clovan-9α-ol (4a), 2β,9α-O-diformyl-clovan (4b), 吐叶醇 (5), (6S,9R)-roseoside (6), 香草醛 (7), 4-O-乙基没食子酸 (8), 3-乙氧基-4-羟基苯甲酸 (9), 对-羟基苯甲醛 (10), 没食子酸 (11), 原儿茶酸 (12), 硬脂酸 (13), 软脂酸 (14), 2,3-dihydroxypropyl hexadecanoate (15), 亚油酸 (16), 东莨菪内酯 (17), 3-吡啶甲酸 (18), 2-咪喃甲酸 (19), 5-羟甲基糠醛 (20), (22E,24R)-5α,8α-epidioxy-ergosta-6,22-dien-3β-ol (21), (22E,24R)-5α,8α-epidioxy-ergosta-6,9,22-trien-3β-ol (22), (+)-lariciresinol 9'-stearate (23), 芒柄花素 (24) 和尿苷 (25)。其中, 化合物 1a, 2a, 4a, 4b 为分离过程中产生新的人工产物, 其他 25 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 合欢花; 甲酰化衍生物; 人工产物; 单萜; 倍半萜

合欢花为豆科 Leguminosae 合欢属合欢 *Albizia julibrissin* Durazz. 的干燥花序^[1], 具有镇静催眠、抗肿瘤、抗菌和抗肥胖等活性^[2]。迄今, 合欢花中共报道了 30 多个化合物, 主要为黄酮、脂肪酸、甾体、酚酸类和生物碱等^[3-5]。本研究运用多种色谱技术对合欢花乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位进行了化学成分研究, 从中分离、鉴定了 29 个化合物, 以上化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中, 化合物 1a, 2a, 4a, 4b 推测可能为分离过程中产生的新人工产物。

1 材料

SGW® X-4B 显微熔点仪 (上海精密科学仪器有限公司); 核磁共振谱采用 Bruker AM-400, DRX-500 和 Bruker Avance III-600 型超导核磁共振波谱仪 (Bruker, Bremerhaven, Germany) 测定, 以四甲基硅烷 (TMS) 作内标; 质谱用 LC-MS-IT-TOF 质谱仪 (Shimadzu, Kyoto, Japan) 和 VGAutopec-3000 型质谱

仪 (Waters, USA) 测定; Dr Flash-II 中压制备液相 (上海利穗), 色谱柱为 MCI GEL CHP-20P (Mitsubishi Chemical Corporation, Tokyo, Japan) 预装柱; 柱色谱 Sephadex LH-20 购自 Pharmacia 公司; 柱色谱硅胶 (200~300 目) 购自青岛美高集团有限公司; 显色剂为 H₂SO₄ 的乙醇溶液 (10%); 所用试剂均为化学纯或分析纯。合欢花样品于 2010 年 5 月购自云南五佳中药饮片有限公司, 由中国科学院昆明植物研究所雷立公副研究员鉴定为豆科合欢属植物合欢 *A. julibrissin* 的干燥花序, 标本 (No. 20100501) 保存于中国科学院昆明植物研究所抗病毒与天然药物化学研究组。

2 提取和分离

干燥合欢花 (10 kg) 粉碎后, 用 10 倍量的 90% 乙醇冷浸 3 次, 每次浸泡 48 h, 合并提取液, 减压浓缩至 1.6 L, 用乙酸乙酯萃取 3 次, 减压浓缩得乙酸乙酯萃取物 560 g。将乙酸乙酯部分经硅胶柱 (3 000 g, 18 cm × 35 cm) 色谱, 水-甲醇-氯仿 (0:0:100, 1:10:90, 2:20:80, 3:30:70) 依次洗脱, 进 TLC 检测后合并得到 10 个组分 (Fr. 1~10)。组分 Fr. 5 (120 g) 经硅胶柱 (1 500 g, 17 cm × 24 cm) 色谱, 丙酮-石油醚 (10:90, 20:80, 30:70, 50:50, 100:0) 梯度洗脱, 进 TLC 检测后合并相同流分

• 1845 •

[收稿日期] 2014-01-27

[基金项目] 国家自然科学基金-云南联合基金项目 (U1032605)

[通信作者] * 陈纪军, Tel/Fax: (0871) 65223265, E-mail: chenjj@mail.kib.ac.cn

[作者简介] 荣光庆, 硕士研究生, E-mail: rongguangqing@mail.kib.ac.cn

的得到5个组分(Frs. 5.1~5.5)。组分Fr. 5.3 (20 g)经中压制备液相(MCI GEL CHP-20P, 168 g, 2.5 cm × 50 cm)分离,甲醇-水(20:80~100:0)梯度洗脱,得到4个组分(Frs. 5.3.1~5.3.4)。组分Fr. 5.3.3 (6 g)经硅胶柱(200 g, 3 cm × 40 cm)色谱,以甲酸-甲醇-氯仿(0.5:1:99, 0.5:10:90)洗脱,并用Sephadex LH-20柱色谱(47 g, 1.4 cm × 143 cm, 甲醇)纯化,分离得到化合物**1**(20 mg), **1a**(10 mg), **2**(20 mg), **2a**(10 mg), **3**(20 mg), **17**(80 mg), **18**(20 mg), **19**(300 mg)。组分Fr. 5.5 (12 g)经硅胶柱(300 g, 5 cm × 30 cm)色谱,以甲酸-甲醇-氯仿(0.5:5:95, 0.5:10:90)洗脱,得到化合物**4**(80 mg), **4a**(30 mg), **4b**(5 mg), **5**(300 mg), **13**(500 mg), **14**(200 mg), **15**(100 mg), **16**(2.0 g), **23**(50 mg)。组分Fr. 6 (20 g)经中压制备液相(MCI GEL CHP-20P, 168 g, 2.5 cm × 50 cm)分离,甲醇-水(20:80~100:0)梯度洗脱,得到5个组分(Frs. 6.1~6.5)。组分Fr. 6.3 (3 g)经硅胶柱(80 g, 2 cm × 15 cm)色谱,以甲醇-氯仿(1:99, 10:90)洗脱,并用Sephadex LH-20柱色谱(47 g, 1.4 cm × 143 cm, 甲醇)纯化,得到化合物**7**(60 mg), **8**(30 mg), **9**(20 mg), **10**(60 mg), **20**(400 mg), **21**(20 mg), **22**(10 mg), **24**(70 mg)。组分Fr. 6.5 (2 g)经硅胶柱(80 g, 2 cm × 15 cm)色谱,以甲醇-氯仿(1:99, 10:90)洗脱,分离得到化合物**6**(130 mg), **11**(1.2 g), **12**(60 mg), **25**(30 mg)。

化合物**1a**, **2a**, **4a**, **4b**可能为分离过程中使用了甲酸而产生的人工产物。为此在化合物**1**, **2**, **4**的甲醇溶液中分别加入少量甲酸,室温放置24 h,进行TLC检测,发现化合物**1**, **2**, **4**部分转化为化合物**1a**, **2a**, **4a**, **4b**。

3 结构鉴定

化合物**1** 无色油状液体;HR-ESI-MS m/z 185.1172 [M+H]⁺ (计算值185.1167);¹H-NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 6.86 (1H, t, J = 7.3 Hz, H-3), 5.41 (1H, t, J = 6.9 Hz, H-7), 4.66 (2H, d, J = 7.0 Hz, H-8), 2.34 (2H, m, H-4), 2.18 (2H, m, H-5), 1.80 (3H, s, H-9), 1.67 (3H, s, H-10);¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ: 169.9 (s, C-1), 128.6 (s, C-2), 142.5 (d, C-3), 27.8 (t, C-4), 31.1 (t, C-5), 137.1 (s, C-6), 127.0 (d, C-7), 58.7 (t, C-

8), 12.3 (q, C-9), 23.4 (q, C-10)。上述数据与文献[6]对照基本一致,确定其为8-hydroxy-2,6-dimethyl-2E,6Z-octadienoic acid。

化合物**1a** 无色油状液体;HR-ESI-MS m/z 235.0941 [M+Na]⁺ (计算值235.0934),提示分子组成为C₁₁H₁₆O₄,较化合物**1**多出1分子CO;¹H-NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 8.11 (1H, s, -CHO), 6.74 (1H, t, J = 7.3 Hz, H-3), 5.40 (1H, t, J = 6.9 Hz, H-7), 4.66 (2H, d, J = 6.9 Hz, H-8), 2.34 (2H, m, H-4), 2.04 (2H, m, H-5), 1.80 (3H, s, H-9), 1.75 (3H, s, H-10);¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ: 168.9 (s, C-1), 128.4 (s, C-2), 141.8 (d, C-3), 27.7 (t, C-4), 31.2 (t, C-5), 137.1 (s, C-6), 120.7 (d, C-7), 60.3 (t, C-8), 12.4 (q, C-9), 23.4 (q, C-10), 161.8 (d, -CHO)。比较化合物**1a**与化合物**1**的NMR数据,主要差别是在化合物**1a**的NMR谱中多1组甲酰基信号δ_H 8.11/δ_C 161.8;同时C-8向低场位移了Δδ_C + 1.6。由以上分析并结合上述化学反应,确定其结构为8-O-formyl-2,6-dimethyl-2E,6Z-octadienoic acid。

化合物**2** 无色油状液体;HR-ESI-MS m/z 185.1167 [M+H]⁺ (计算值185.1167);¹H-NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 6.77 (1H, t, J = 7.3 Hz, H-3), 5.41 (1H, t, J = 7.3 Hz, H-7), 4.68 (2H, d, J = 7.0 Hz, H-8), 2.13 (2H, m, H-4), 2.06 (2H, m, H-5), 1.81 (3H, s, H-9), 1.67 (3H, s, H-10);¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ: 169.9 (s, C-1), 128.4 (s, C-2), 142.7 (d, C-3), 27.6 (t, C-4), 38.6 (t, C-5), 136.8 (s, C-6), 126.0 (d, C-7), 58.9 (t, C-8), 12.3 (q, C-9), 16.1 (q, C-10)。上述数据与文献[7]对照基本一致,确定其为8-hydroxy-2,6-dimethyl-2E,6E-octadienoic acid。

化合物**2a** 无色油状液体;HR-ESI-MS m/z 235.0941 [M+Na]⁺ (计算值235.0934),提示分子组成为C₁₁H₁₆O₄,较化合物**2**多出1分子CO;¹H-NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 8.10 (1H, s, -CHO), 6.74 (1H, t, J = 7.3 Hz, H-3), 5.39 (1H, t, J = 7.1 Hz, H-7), 4.66 (2H, d, J = 6.9 Hz, H-8), 2.32 (2H, m, H-4), 2.19 (2H, m, H-5), 1.80 (3H, s, H-9), 1.33 (3H, s, H-10);¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ: 170.0 (s, C-1), 128.4 (s, C-2), 142.2 (d, C-3), 27.4 (t, C-4), 38.6 (t, C-5), 136.8 (s, C-6),

119.8(d,C-7),60.6(t,C-8),12.3(q,C-9),16.1(q,C-10),161.7(d,-CHO)。比较化合物**2a**与化合物**2**的NMR数据,主要差别是在化合物**2a**的NMR谱中多1组甲酰基信号 δ_{H} 8.10/ δ_{C} 161.7;同时C-8向低场位移了 $\Delta\delta_{\text{C}} + 1.7$ 。由以上分析并结合上述化学反应,确定其结构为8-O-formyl-2,6-dimethyl-2E,6E-octadienoic acid。

化合物3 白色粉末,mp 111~113℃;HR-ESI-MS m/z 317.1595 [M+H]⁺(计算值317.1293);¹H-NMR(CD₃OD,400 MHz) δ :6.76(1H,t,J=7.3 Hz,H-3),5.91(1H,dd,J=17.9,10.7 Hz,H-7),5.27(1H,d,J=17.9 Hz,H-8a),5.22(1H,d,J=10.7 Hz,H-8b),4.31(1H,d,J=7.5 Hz,H-1'),3.11~3.77(4H,m,H-2'~5')2.28(2H,m,H-4),1.80(3H,s,H-9),1.68(2H,m,H-5),1.36(3H,s,H-10);¹³C-NMR(CD₃OD,100 MHz) δ :170.3(s,C-1),128.4(s,C-2),144.2(d,C-3),24.3(t,C-4),41.0(t,C-5),80.9(s,C-6),144.0(d,C-7),115.9(t,C-8),12.4(q,C-9),23.5(q,C-10),100.2(d,C-1'),75.1(d,C-2'),78.0(d,C-3'),71.2(d,C-4'),66.6(t,C-5')。上述数据与文献[8]对照基本一致,确定其为(2E,6S)-2,6-二甲基-6-O-β-D-吡喃木糖基-2,7-辛二烯酸[(2E,6S)-2,6-dimethyl-6-O-β-D-xylpyranosyloxy-2,7-menthiofolic acid]。

化合物4 无色针晶(甲醇),mp 150~153℃;HR-ESI-MS m/z 277.1895 [M+K]⁺(计算值277.1564);¹H-NMR(CD₃OD,400 MHz) δ :3.73(1H,dd,J=10.1,5.8 Hz,H-2),3.32(1H,br s,H-9),1.03(3H,s,H-14),0.93(3H,s,H-15),0.87(3H,s,H-13);¹³C-NMR(CD₃OD,100 MHz) δ :45.4(s,C-1),81.4(d,C-2),48.2(t,C-3),37.7(s,C-4),52.0(d,C-5),21.7(t,C-6),36.7(t,C-7),35.8(s,C-8),75.9(d,C-9),27.8(t,C-10),26.9(t,C-11),34.5(t,C-12),25.8(q,C-13),31.8(q,C-14),29.2(q,C-15)。上述数据与文献[9]对照基本一致,确定其为 clovan-2β,9α-diol。

化合物4a 无色针晶(甲醇),mp 96~98℃;HR-ESI-MS m/z 267.2318 [M+H]⁺(计算值267.1955),提示分子组成为C₁₆H₂₆O₃,较化合物**4**多出1分子CO;¹H-NMR(CDCl₃,400 MHz) δ :8.08(1H,s,-CHO),4.95(1H,dd,J=10.1,5.8 Hz,H-2),3.32(1H,br s,H-9),1.00(3H,s,H-14),0.94

(3H,s,H-15),0.92(3H,s,H-13);¹³C-NMR(CDCl₃,100 MHz) δ :44.3(s,C-1),82.1(d,C-2),44.2(t,C-3),38.1(s,C-4),50.1(d,C-5),20.7(t,C-6),35.3(t,C-7),34.6(s,C-8),74.7(d,C-9),27.3(t,C-10),26.2(t,C-11),32.9(t,C-12),25.3(q,C-13),31.3(q,C-14),28.2(q,C-15),161.1(d,-CHO)。比较化合物**4a**与化合物**4**的NMR数据,主要差别是在化合物**4a**的NMR谱中多1组甲酰基信号 δ_{H} 8.08/ δ_{C} 161.1;同时C-2向低场位移了 $\Delta\delta_{\text{C}} + 0.7$ 。由以上分析并结合上述化学反应,确定其结构为2β-O-formyl-clovan-9α-ol。

化合物4b 无色油状液体;ESI-MS m/z 317 [M+Na]⁺; ¹H-NMR(CDCl₃,600 MHz) δ :8.07(1H,s,-CHO),8.04(1H,s,-CHO),4.96(1H,t,J=6.0 Hz,H-2),4.65(1H,s,H-9),1.04(3H,s,H-14),0.91(3H,s,H-15),0.85(3H,s,H-13);¹³C-NMR(CDCl₃,150 MHz) δ :44.3(s,C-1),82.1(d,C-2),44.4(t,C-3),38.4(s,C-4),50.4(d,C-5),20.7(t,C-6),36.3(t,C-7),33.7(s,C-8),76.8(d,C-9),25.6(t,C-10),27.9(t,C-11),32.7(t,C-12),24.0(q,C-13),31.5(q,C-14),28.2(q,C-15),161.3(d,-CHO),161.2(d,-CHO)。比较化合物**4b**与化合物**4**的NMR数据,主要差别是在化合物**4b**的NMR谱中多2组甲酰基信号 δ_{H} 8.07,8.04/ δ_{C} 161.3,161.2;同时C-2和C-9分别向低场位移了 $\Delta\delta_{\text{C}} + 0.7,0.9$ 。由以上分析并结合上述化学反应,确定其结构为2β,9α-O-diformyl-clovan。

化合物5 白色蜡状固体;HR-ESI-MS m/z 225.1485 [M+H]⁺(计算值225.1494);¹H-NMR(CD₃COCD₃,400 MHz) δ :5.87(3H,m,H-4,7,8),4.33(1H,q,J=6.7 Hz,H-9),2.44(1H,m,H-2b),2.06(1H,m,H-2a),1.87(3H,d,J=1.3 Hz,H-11),1.20(3H,d,J=6.6 Hz,H-10),1.02(3H,s,H-12),0.99(3H,s,H-13);¹³C-NMR(CD₃COCD₃,100 MHz) δ :41.8(s,C-1),50.4(t,C-2),197.8(s,C-3),126.8(d,C-4),164.5(s,C-5),79.3(s,C-6),136.9(d,C-7),129.3(d,C-8),67.9(d,C-9),24.2(q,C-10),19.3(q,C-11),24.4(q,C-13),22.1(q,C-12)。上述数据与文献[10]对照基本一致,确定其为吐叶醇(vomifolol)。

化合物6 无色油状液体;HR-ESI-MS m/z 409.1836 [M+Na]⁺(计算值409.1850);¹H-NMR

(CD₃OD 400 MHz) δ : 5.86 (3H, m, H-4, 7, 8), 4.43 (1H, m, H-9), 4.34 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-1'), 3.85 ~ 3.17 (6H, m, H-2' ~ 6'), 2.44 (1H, m, H-2b), 2.06 (1H, m, H-2a), 1.87 (3H, s, H-11), 1.20 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-10), 1.02 (3H, s, H-12), 0.99 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 42.4 (s, C-1), 50.7 (t, C-2), 201.2 (s, C-3), 127.1 (d, C-4), 167.3 (s, C-5), 80.2 (s, C-6), 135.2 (d, C-7), 131.5 (d, C-8), 77.3 (d, C-9), 21.2 (q, C-10), 19.6 (q, C-11), 21.2 (q, C-12), 23.5 (q, C-13), 102.7 (d, C-1'), 75.0 (d, C-2'), 78.2 (d, C-3'), 71.6 (d, C-4'), 78.1 (d, C-5'), 62.8 (t, C-6')。上述数据与文献[11]对照基本一致,确定其为(6*S*, 9*R*)-roseoside。

化合物 7 淡黄色固体, mp 79 ~ 82 °C; HR-ESI-MS m/z 153.056 8 [M + H]⁺ (计算值 153.054 6); ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 9.80 (1H, s, -CHO), 7.42 (1H, dd, $J = 8.4, 1.7$ Hz, H-6), 7.40 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 7.03 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 3.94 (3H, s, -OMe); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 129.7 (s, C-1), 108.8 (d, C-2), 147.2 (s, C-3), 151.8 (s, C-4), 114.4 (d, C-5), 127.6 (d, C-6), 191.1 (d, -CHO), 56.1 (q, -OMe)。上述数据与文献[12]对照基本一致,确定其为香草醛(vanillin)。

化合物 8 淡黄色固体, mp 239 ~ 242 °C; HR-ESI-MS m/z 199.060 1 [M + H]⁺ (计算值 199.061 7); ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.07 (2H, s, H-2, 6), 4.19 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, -OEt), 1.25 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, -OEt); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 121.8 (s, C-1), 110.3 (d, C-2, 6), 146.4 (s, C-3, 5), 139.7 (s, C-4), 168.9 (s, -COOH), 62.1 (t, -OEt), 14.7 (q, -OEt)。上述数据与文献[13]对照基本一致,确定其为4-*O*-乙基没食子酸(4-*O*-ethyl-gallic acid)。

化合物 9 黄色固体, mp 255 ~ 257 °C; HR-ESI-MS m/z 181.049 1 [M - H]⁻ (计算值 181.050 6); ¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.42 (1H, dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, H-6), 7.40 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.79 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 4.29 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, -OEt), 1.35 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, -OEt); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 122.9 (s, C-1), 115.9 (d, C-2), 151.8 (s, C-3), 146.3 (s, C-4), 117.5 (d, C-5), 123.7 (d, C-6), 168.5 (s, -COOH),

61.8 (t, -OEt), 14.8 (q, -OEt)。上述数据与文献[14]对照基本一致,确定其为3-乙氧基-4-羟基苯甲酸(3-ethoxy-4-hydroxy-benzoic acid)。

化合物 10 白色固体, mp 113 ~ 116 °C; HR-ESI-MS m/z 123.044 1 [M + H]⁺ (计算值 123.040 1); ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 9.58 (1H, s, -CHO), 7.60 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3, 5), 6.74 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2, 6); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 130.2 (s, C-1), 133.4 (d, C-2, 6), 116.8 (d, C-3, 5), 165.1 (s, C-4), 192.8 (d, -CHO)。上述数据与文献[12]对照基本一致,确定其为对-羟基苯甲醛(*p*-hydroxybenzaldehyde)。

化合物 11 白色晶体(甲醇), mp 220 ~ 223 °C; HR-ESI-MS m/z 171.028 8 [M + H]⁺ (计算值 171.026 4); 在 TLC 上,样品与没食子酸对照品对照,通过甲醇-氯仿(1:9),甲醇-乙酸乙酯(2:8),甲醇-丙酮(1:9)系统展开,得到的 R_f 及硫酸乙醇显色完全一致,故鉴定为没食子酸(gallic acid)。

化合物 12 白色粉末, mp 197 ~ 202 °C; HR-ESI-MS m/z 155.029 5 [M + H]⁺ (计算值 155.049 3); ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.42 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 123.1 (s, C-1), 117.7 (d, C-2), 146.0 (s, C-3), 151.5 (s, C-4), 115.8 (d, C-5), 123.9 (d, C-6), 170.3 (s, -COOH)。上述数据与文献[15]对照基本一致,确定其为原儿茶酸(proto-catechoic acid)。

化合物 13 白色固体, mp 64 ~ 67 °C; EI-MS m/z 284 (M⁺); ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.35 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.25 (20H, s, H-4 ~ 17), 0.88 (3H, t, $J = 6.2$ Hz, H-18)。上述数据与文献[16]对照基本一致,确定其为硬脂酸(stearic acid)。

化合物 14 白色固体, mp 63 ~ 65 °C; HR-ESI-MS m/z 255.232 0 [M - H]⁻ (计算值 255.233 0); ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.35 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.25 (20H, m, H-4 ~ 15), 0.88 (3H, t, $J = 6.4$ Hz, H-16)。上述数据与文献[17]对照基本一致,确定其为软脂酸(palmitic acid)。

化合物 15 白色固体, mp 66 ~ 69 °C;

HR-ESI-MS m/z 317.265 9 $[M + H]^+$ (计算值 317.268 6); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 4.08 (2H, d, $J=4.7$ Hz, H-3'), 3.84 (1H, m, H-2'), 3.61 (1H, dd, $J=11.5, 4.5$ Hz, H-1'), 3.52 (1H, dd, $J=11.5, 6.2$ Hz, H-1'), 2.29 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-2), 0.83 (3H, t, $J=6.3$ Hz, H-16); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 174.4 (s, C-1), 34.1 (t, C-2), 24.8 (t, C-3), 29.6 ~ 29.1 (t, C-4 ~ 13), 31.8 (t, C-14), 22.6 (t, C-15), 14.0 (q, C-16), 69.9 (t, C-1'), 63.2 (d, C-2'), 65.0 (t, C-3'). 上述数据与文献[18]对照基本一致, 确定其为 2,3-dihydroxypropyl hexadecanoate。

化合物 16 无色油状液体; EI-MS m/z 280 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 5.34 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 2.77 (2H, dd, $J=13.8, 6.9$ Hz, H-11), 2.33 (2H, t, $J=7.3$ Hz, H-2), 2.04 (4H, m, H-8, 14), 1.62 (2H, m, H-17), 1.36 ~ 1.26 (14H, m, H-3 ~ 7, 15 ~ 16), 0.89 (3H, t, $J=6.1$ Hz, H-18)。上述数据与文献[19]对照基本一致, 确定其为亚油酸 (linoleic acid)。

化合物 17 淡黄色固体, mp 203 ~ 206 °C; HR-ESI-MS m/z 193.050 2 $[M + H]^+$ (计算值 193.049 5); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 400 MHz) δ : 7.84 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7.19 (1H, s, H-5), 6.79 (1H, s, H-8), 6.16 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 3.89 (3H, s, -OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 100 MHz) δ : 161.3 (s, C-2), 103.6 (d, C-3), 144.6 (d, C-4), 112.0 (s, C-5), 151.8 (s, C-6), 151.1 (s, C-7), 113.2 (d, C-8), 145.9 (s, C-9), 109.9 (d, C-10), 56.6 (q, -OMe)。上述数据与文献[20]对照基本一致, 确定其为东莨菪内酯 (scopoletin)。

化合物 18 淡黄色晶体 (甲醇), mp 194 ~ 198 °C; HR-ESI-MS m/z 146.058 7 $[M + H]^+$ (计算值 146.060 0); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 9.87 (1H, s, -CHO), 8.16 (1H, d, $J=7.1$ Hz, H-4), 8.08 (1H, s, H-2), 7.47 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-6), 7.31 ~ 7.15 (2H, m, H-5, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 139.7 (d, C-2), 120.1 (s, C-3), 123.6 (d, C-4), 122.4 (d, C-5), 125.0 (d, C-6), 113.1 (d, C-7), 125.7 (s, C-8), 138.9 (s, C-9), 187.4 (d, -CHO)。上述数据与文献[21]对照基本一致, 确定其为 3-吲哚甲醛 (indole-3-carboxaldehyde)。

化合物 19 针状晶体 (甲醇), mp 132 ~ 136

°C; HR-ESI-MS m/z 135.053 2 $[M + Na]^+$ (计算值 135.041 7); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.64 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-5), 7.34 (1H, d, $J=3.4$ Hz, H-3), 6.56 (1H, dd, $J=3.4, 1.7$ Hz, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 143.8 (s, C-2), 120.1 (d, C-3), 112.3 (d, C-4), 147.4 (d, C-5), 163.5 (s, -COOH)。上述数据与文献[22]对照基本一致, 确定其为 2-呋喃甲酸 (2-furoic acid)。

化合物 20 淡黄色油状物; HR-ESI-MS m/z 127.039 2 $[M + H]^+$ (计算值 127.039 0); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 400 MHz) δ : 9.54 (1H, s, -CHO), 7.34 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-3), 6.58 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-4), 4.64 (2H, s, -CH₂OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 100 MHz) δ : 153.3 (s, C-2), 124.4 (d, C-3), 110.5 (d, C-4), 162.7 (s, C-5), 57.5 (t, -CH₂OH), 178.4 (d, -CHO)。上述数据与文献[23]对照基本一致, 确定其为 5-羟甲基糠醛 [5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde]。

化合物 21 白色晶体 (氯仿), mp 175 ~ 178 °C; HR-ESI-MS m/z 429.339 1 $[M + H]^+$ (计算值 429.336 3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.50 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-6), 6.25 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-7), 5.22 (1H, dd, $J=15.2, 8.2$ Hz, H-23), 5.12 (1H, dd, $J=15.2, 8.2$ Hz, H-22), 3.97 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-21), 0.90 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-28), 0.87 (3H, s, H-19), 0.82 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-27), 0.81 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-26), 0.80 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 34.7 (t, C-1), 30.1 (t, C-2), 66.4 (d, C-3), 36.9 (t, C-4), 82.1 (s, C-5), 135.4 (d, C-6), 130.7 (d, C-7), 79.4 (s, C-8), 51.1 (d, C-9), 36.9 (s, C-10), 23.4 (t, C-11), 39.3 (t, C-12), 44.5 (s, C-13), 51.7 (d, C-14), 20.7 (t, C-15), 28.9 (t, C-16), 56.1 (d, C-17), 12.8 (q, C-18), 18.2 (q, C-19), 39.8 (d, C-20), 20.9 (t, C-21), 135.4 (d, C-22), 132.4 (d, C-23), 43.0 (d, C-24), 33.2 (d, C-25), 19.6 (q, C-26), 20.1 (q, C-27), 17.5 (q, C-28)。上述数据与文献[24]对照基本一致, 确定其为 (22*E*, 24*R*)-5 α , 8 α -epidioxy-ergosta-6, 22-dien-3 β -ol。

化合物 22 白色晶体 (氯仿), mp 163 ~ 165 °C; HR-ESI-MS m/z 427.341 5 $[M + H]^+$ (计算值 427.341 9); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 6.55

(1H δ , $J=8.5$ Hz, H-6) δ . 26 (1H δ , $J=8.5$ Hz, H-7) δ . 41 (1H, dd, $J=6.0, 1.9$ Hz, H-11) δ . 18 (1H, dd, $J=15.2, 8.2$ Hz, H-23) δ . 14 (1H, dd, $J=15.2, 8.2$ Hz, H-22) δ . 99 (1H, m, H-3) δ . 07 (3H, s, H-19) δ . 97 (3H δ , $J=6.6$ Hz, H-21) δ . 89 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-28) δ . 81 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-27) δ . 79 (3H δ , $J=6.8$ Hz, H-26) δ . 71 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 34.7 (t, C-1), 30.1 (t, C-2), 66.6 (d, C-3), 36.9 (t, C-4), 82.9 (s, C-5), 135.4 (d, C-6), 130.7 (d, C-7), 78.6 (s, C-8), 142.9 (s, C-9), 37.9 (s, C-10), 120.0 (d, C-11), 41.1 (t, C-12), 43.5 (s, C-13), 47.9 (d, C-14), 20.9 (t, C-15), 28.7 (t, C-16), 55.8 (d, C-17), 12.9 (q, C-18), 18.2 (q, C-19), 39.9 (d, C-20), 20.5 (q, C-21), 135.4 (d, C-22), 132.4 (d, C-23), 43.0 (d, C-24), 33.2 (d, C-25), 19.6 (q, C-26), 20.1 (q, C-27), 17.5 (q, C-28)。上述数据与文献[24]对照基本一致,确定其为(22*E*, 24*R*)-5 α , 8 α -epidioxy-ergosta-6, 9, 22-trien-3 β -ol。

化合物 23 黄色油状液体; HR-ESI-MS m/z 625.4114 [$\text{M} - \text{H}$] $^-$ (计算值 625.4110); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 400 MHz) δ : 6.82 (1H, s, H-2'), 6.72 (1H, s, H-2), 6.65 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.65 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6'), 6.62 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 6.55 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6), 4.61 (1H, d, $J=6.4$ Hz, H-7'), 4.24 (1H, d, $J=11.2, 7.2$ Hz, H-9'a), 4.06 (1H, dd, $J=11.2, 7.2$ Hz, H-9'b), 3.86 (1H, dd, $J=8.2, 6.6$ Hz, H-9a), 3.73 (6H, s, -OMe), 3.56 (1H, dd, $J=8.2, 6.6$ Hz, H-9b), 2.73 (1H, dd, $J=13.6, 4.6$ Hz, H-7a), 2.65 (1H, m, H-8), 2.42 (1H, m, H-7b), 2.41 (1H, m, H-8'), 2.19 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-2''), 1.45 (2H, m, H-3''), 1.10~1.30 (28H, m, H-4''~17''), 0.83 (3H, t, $J=6.8$ Hz, H-18''); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 100 MHz) δ : 132.7 (s, C-1), 112.9 (d, C-2), 148.2 (s, C-3), 145.7 (s, C-4), 115.7 (d, C-5), 121.7 (d, C-6), 33.7 (t, C-7), 43.5 (d, C-8), 73.0 (t, C-9), 135.5 (s, C-1'), 110.2 (d, C-2'), 148.1 (s, C-3'), 146.7 (s, C-4'), 115.4 (d, C-5'), 119.4 (d, C-6'), 83.7 (d, C-7'), 50.3 (d, C-8'), 63.0 (t, C-9'), 173.6 (s, C-1''), 34.6 (t, C-2''), 25.6 (t, C-3''), 29.2~30.4 (t, C-4''~15''), 32.6 (t, C-16''), 23.3 (t, C-17''), 14.3 (q, C-

18'') δ . 56.1 (q, -OMe)。上述数据与文献[25]对照一致,确定其为(+)-lariciresinol 9'-stearate。

化合物 24 白色针晶(甲醇), mp 252~255 $^\circ\text{C}$; HR-ESI-MS m/z 269.0807 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (计算值 269.0808); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 600 MHz) δ : 8.47 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 8.19 (1H, s, H-2), 7.81 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.27 (1H, dd, $J=8.4, 2.4$ Hz, H-6), 7.16 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 7.10 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 150 MHz) δ : 153.3 (d, C-2), 125.0 (s, C-3), 176.2 (s, C-4), 128.7 (d, C-5), 116.5 (d, C-6), 164.7 (s, C-7), 103.6 (d, C-8), 159.0 (s, C-9), 118.4 (s, C-10), 125.8 (s, C-1'), 131.3 (d, C-2', 6'), 114.7 (d, C-3', 5'), 160.4 (s, C-4'), 55.7 (q, 4'-OMe)。上述数据与文献[26]对照基本一致,确定其为芒柄花素(formononetin)。

化合物 25 白色粉末, mp 161~166 $^\circ\text{C}$; HR-ESI-MS m/z 245.0768 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (计算值 245.0768); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 8.01 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-6), 5.89 (1H, d, $J=4.7$ Hz, H-1'), 5.68 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5), 3.72~4.17 (5H, m, H-2'~5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 152.6 (s, C-2), 166.4 (s, C-4), 103.2 (d, C-5), 143.2 (d, C-6), 91.3 (d, C-1'), 71.8 (d, C-2'), 76.2 (d, C-3'), 86.5 (d, C-4'), 62.4 (t, C-5')。上述数据与文献[27]对照基本一致,确定其为尿苷(uridine)。

[参考文献]

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2010:135.
- [2] 施学丽, 郭超峰. 合欢花的研究进展[J]. 中国民族医药杂志 2012(12):30.
- [3] Yahagi T, Daikonya A, Kitanaka S. Flavonol acylglycosides from flower of *Albizia julibrissin* and their inhibitory effects on lipid accumulation in 3T3-L1 cells [J]. Chem Pharm Bull, 2012, 60(1):129.
- [4] 李作平, 张嫚丽, 刘伟娜, 等. 合欢花化学成分的研究(II) [J]. 天然产物研究与开发 2005, 17(5):56.
- [5] 王一卓, 罗慧, 赵士贤. 合欢花挥发油化学成分及提取液抑菌作用研究[J]. 湖北农业科学 2012, 51(6):1245.
- [6] Ono T, Koutari S, Marumoto S, et al. Novel compound, (2*Z*, 6*E*)-1-hydroxy-3,7-dimethyl-2,6-octadien-8-oic acid produced from biotransformation of nerol by *Spodoptera litura* Larvae [J]. J Oleo Sci 2012, 62(5):313.
- [7] Jackson H L, Nadolski G T, Braun C, et al. Efficient total synthesis of lycophyll (ψ , ψ -carotene-16,16'-diol) [J]. Org Process Res Dev 2005, 9(6):830.

- [8] Kiuchi F, Abdul G M, Obata T, et al. *Acacia concinna* saponins. II. Structures of monoterpene glycosides in the alkaline hydrolysate of the saponin fraction [J]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45(5): 807.
- [9] Heymann H, Tezuka Y, Kikuchi T, et al. Constituents of *Sindora sumatrana* Miq. I. Isolation and NMR spectral analysis of sesquiterpenes from the dried pods [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(1): 138.
- [10] 何江波, 刘光明, 程永现. 蜂房化学成分研究 [J]. *中草药*, 2011, 42(10): 1905.
- [11] Yamano Y, Ito M. Synthesis of optically active vomifoliol and roseoside stereoisomers [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(5): 541.
- [12] 左文健, 陈慧琴, 李晓东, 等. 苦丁茶叶的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2011, 42(1): 18.
- [13] 张桢, 刘光明, 任艳丽, 等. 算盘子的化学成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2008, 20(3): 447.
- [14] 陈玉, 杨光忠, 李援朝, 雷公藤酚性成分研究 [J]. *中南民族大学学报: 自然科学版*, 2005, 24(1): 8.
- [15] 翟慧媛, 李晨阳, 唐生安, 等. 转筋草中的酚类成分及其抗氧化活性 [J]. *中国中药杂志*, 2010, 35(14): 1820.
- [16] 陈华国, 李明, 龚小见, 等. 金铁锁化学成分研究 [J]. *中草药*, 2010, 41(2): 204.
- [17] 郑晓珂, 赵献敏, 冯卫生, 等. 卷柏调血脂活性部位化学成分研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(11): 1712.
- [18] Singh A, Sharma M, Singh J. Total synthesis of three natural products: decyl 8-hydroxyheptadecanoate, undecyl hexadecanoate and 2,3-dihydroxypropyl hexadecanoate [J]. *Indian J Chem B*, 2010, 49(12): 1648.
- [19] Sacchi R, Addeo F, Paolillo L. ¹H and ¹³C NMR of virgin olive oil. An overview [J]. *Magn Reson Chem*, 1997, 35(13): 133.
- [20] 王燕燕, 涂念, 张勇慧, 等. 大接骨丹化学成分研究 (II) [J]. *中草药*, 2009, 40(10): 1551.
- [21] 张倩睿, 梅之南, 杨光忠, 等. 白花丹化学成分的研究 [J]. *中药材*, 2007, 30(5): 558.
- [22] 解笑瑜, 王瑞, 师彦平. 中药千年健的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2013, 38(14): 2325.
- [23] Shen Y M, Mu Q Z. New furans from *Cirsium chlorolepis* [J]. *Planta Med*, 1990, 56(5): 472.
- [24] 赵琨, 孙雪萍, 韩磊, 等. 一株海绵共附生真菌 *Pleiosporaceae* sp. 中甾体类化合物及其生物活性 [J]. *中国海洋大学学报: 自然科学版*, 2012, 41(12): 81.
- [25] Wei H H, Xu H H, Xie H H, et al. Sesquiterpenes and lignans from *Tephrosia vogelii* [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(2): 370.
- [26] 张念, 华茉莉, 姜仁吉, 等. 红车轴草醇提物的化学成分研究 [J]. *中成药*, 2010, 32(10): 1746.
- [27] 王磊, 张朝凤, 王峥涛, 等. 晶帽石斛化学成分研究 [J]. *中草药*, 2011, 42(1): 31.

Chemical constituents from ethyl acetate extract of flower of *Albizia julibrissin*

RONG Guang-qing^{1,2}, GENG Chang-an¹, MA Yun-bao¹, HUANG Xiao-yan¹, WANG Hong-ling¹,
ZHAO Yong^{1,2}, ZHANG Xue-mei¹, CHEN Ji-jun^{1*}

(1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany,
Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

[Abstract] The ethyl acetate extract of the flower of *Albizia julibrissin* was isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 and MCI GEL CHP-20P column chromatography to yield 29 compounds. Their structures were elucidated as 8-hydroxy-2,6-dimethyl-2E,6Z-octadienoic acid (**1**), 8-O-formyl-2,6-dimethyl-2E,6Z-octadienoic acid (**1a**), 8-hydroxy-2,6-dimethyl-2E,6E-octadienoic acid (**2**), 8-O-formyl-2,6-dimethyl-2E,6E-octadienoic acid (**2a**), (2E,6S)-2,6-dimethyl-6-O-β-D-xylopyranosyloxy-2,7-menthia-folic acid (**3**), clovan-2β,9α-diol (**4**), 2β-O-formyl-clovan-9α-ol (**4a**), 2β,9α-O-diformyl-clovan (**4b**), vomifoliol (**5**), (6S,9R)-roseoside (**6**), vanillin (**7**), 4-O-ethylgallic acid (**8**), 3-ethoxy-4-hydroxy-benzoic acid (**9**), p-hydroxybenzaldehyde (**10**), gallic acid (**11**), protocatechoic acid (**12**), stearic acid (**13**), palmitic acid (**14**), 2,3-dihydroxypropyl hexadecanoate (**15**), linoleic acid (**16**), scopoletin (**17**), indole-3-carboxaldehyde (**18**), 2-furoic acid (**19**), 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (**20**), (22E,24R)-5α,8α-epidioxy-ergosta-6,22-dien-3β-ol (**21**), (22E,24R)-5α,8α-epidioxy-ergosta-6,9,22-trien-3β-ol (**22**), (+)-lariciresinol 9'-stearate (**23**), formononetin (**24**) and uridine (**25**). Compounds **1a**, **2a**, **4a** and **4b** were new artifacts from the separation process, and others were obtained from *A. julibrissin* for the first time.

[Key words] flower of *Albizia julibrissin*; formylated derivatives; artifacts products; monoterpenes; sesquiterpenes

doi:10.4268/cjcm20141018

[责任编辑 孔晶晶]