

云南金钱槭(*Dipteronia dyeriana*) 果实的化学成分石亚娜<sup>1</sup>, 刘大会<sup>1</sup>, 金航<sup>1</sup>, 杨雁<sup>1</sup>, 赵大克<sup>2</sup>, 王跃虎<sup>3</sup>, 龙春林<sup>3, 4\*</sup><sup>1</sup>云南省农业科学院药用植物研究所, 昆明 650223; <sup>2</sup>云南大学农学院, 昆明 650091; <sup>3</sup>中国科学院昆明植物研究所资源植物与生物技术重点实验室, 昆明 650201; <sup>4</sup>中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081

**摘要:** 为研究云南金钱槭果实中的化学成分, 我们通过各种波谱技术从云南金钱槭果实 90% 乙醇提取物中共分离得到 12 个化合物, 通过理化性质与波谱分别鉴定为诃子裂酸 11, 12-二乙酯 (1), 诃子裂酸 12, 13-二乙酯 (2), 诃子裂酸 11-甲酯-12, 13-二乙酯 (3), 诃子裂酸 (4), 二氢红花菜豆酸 (5), 红花菜豆酸 (6), 7-Carboxyl-8-carveol (7), 3, 4, 8, 9, 10-Pentahydroxy-dibenzo[b, d]pyran-6-one (8), 3, 4, 5-三羟基苯甲酸乙酯 (9), 对羟基苯甲醛 (10), 3, 4-二羟基苯甲酸甲酯 (11), 5-羟甲基糠醛 (12)。所有化合物均首次从该植物中发现。

**关键词:** 槭树科; 云南金钱槭; 果实; 化学成分

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

Chemical Constituents from the Fruits of *Dipteronia dyeriana*SHI Ya-na<sup>1</sup>, LIU Da-hui<sup>1</sup>, JIN Hang<sup>1</sup>, YANG Yan<sup>1</sup>, ZHAO Da-ke<sup>2</sup>, WANG Yue-hu<sup>3</sup>, LONG Chun-lin<sup>3, 4\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Medicinal Plants Yunnan Academy of Agricultural Sciences Kunming 650223, China; <sup>2</sup>College of Agronomy, Yunnan University Kunming 650091, China; <sup>3</sup>Key Laboratory of Economic Plants and Biotechnology Kunming Institute of Botany Chinese Academy of Sciences Kunming 650201, China; <sup>4</sup>College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China Beijing 100081, China

**Abstract:** In order to study the constituents of fruits of *Dipteronia dyeriana* Henry, twelve compounds were isolated from the 90% EtOH extracts of *Dipteronia dyeriana* fruits by various chromatographic techniques. By spectroscopic and chemical methods, their structures were elucidated as 11, 12-diethyl chebulate (1), 12, 13-diethyl chebulate (2), 11-methyl, 12, 13-diethyl chebulate (3), chebalic acid (4), dihydro-phaseic acid (5), phaseic acid (6), 7-Carboxyl-8-carveol (7), 3, 4, 8, 9, 10-Pentahydroxy-dibenzo[b, d]pyran-6-one (8), 3, 4, 5-trihydroxybenzoic acid (9), 4-Hydroxybenzaldehyde (10), 3, 4-dihydroxybenzoate (11), 5-hydroxymethylfurfural (12). All compounds were discovered from *Dipteronia dyeriana* for the first time.

**Key words:** Aceraceae; *Dipteronia dyeriana*; fruits; constituents

金钱槭属植物(*Dipteronia*) 隶属槭树科(Aceraceae) 属下仅云南金钱槭(*D. dyeriana* Henry) 与金钱槭(*D. sinensis* Oliv.) 两个种, 分别被列为国家二级和三级保护的珍稀濒危植物<sup>[1-3]</sup>。我们此前对云南金钱槭的化学成分进行了系统的研究, 从中发现了罕见的环己酰亚胺成分, 以及一系列的三萜酯皂苷及酚性成分, 其中部分化合物具有弱的细胞毒活性<sup>[4-7]</sup>。

本研究组已开展了云南金钱槭枝条及叶片部分的化学成分研究。从云南金钱槭叶片中分离得到

13 个化合物<sup>[8]</sup>, 从其枝条部分 90% 乙醇提取物中共分离鉴定了 24 个化合物, 化合物结构类型涉及木脂素、三萜、生物碱和香豆素等, 其中新化合物 7 个<sup>[4, 5]</sup>。

从云南金钱槭果实部分 90% 乙醇提取物已经分离鉴定了 3 个新的戊二酰亚胺类生物碱成分<sup>[6]</sup>, 为了继续寻找云南金钱槭果实中的抗肿瘤活性成分, 我们陆续在果实的 90% 乙醇提取物中分离、鉴定了 12 个化合物, 化合物结构类型涉及单萜、倍半萜和酚性成分: 8 个酚性成分即诃子裂酸 11, 12-二乙酯 (1), 诃子裂酸 12, 13-二乙酯 (2), 诃子裂酸 11-甲酯-12, 13-二乙酯 (3), 诃子裂酸 (4), 3, 4, 8, 9, 10-Pentahydroxy-dibenzo[b, d]pyran-6-one (8), 3, 4, 5-三羟基苯甲酸乙酯 (9), 对羟基苯甲醛 (10),

收稿日期: 2013-09-05 接受日期: 2013-12-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(31161140345, 31070288); 科技部国家科技基础性工作专项项目(2012FY110300)

\* 通讯作者 Tel: 86-40-68930381; E-mail: long@mail.kib.ac.cn

3,4-二羟基苯甲酸甲酯 (**11**); 2 个倍半萜即二氢红花菜豆酸 (**5**), 红花菜豆酸 (**6**); 1 个单萜即 7-Carboxyl-8-carveol (**7**); 糖的氧化产物 5-羟甲基糠醛 (**12**)。由于提取、分离过程中使用了乙醇及甲醇, 化合物 **1**~**3** 可能是人工产物。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

供实验用的云南金钱槭果实于 2008 年 10 月采自云南省屏边县; 植物标本由中国科学院昆明植物研究所龙春林研究员鉴定; 标本存放于中国科学院昆明植物研究所民族药物化学实验室。

### 1.2 实验仪器及材料

$^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 谱在 Bruker AM-400 或 DRX-500 核磁共振仪上测定 (TMS 为内标); 柱层析用硅胶 G (80~100 目, 200~300 目, 300~400 目) 或硅胶 H (10~40  $\mu\text{m}$ ) 及薄层层析板均为青岛海洋化工厂产品; 薄层层析通过 5% 硫酸-乙醇溶液加热观察其斑点; MCI 大孔树脂 (70~150  $\mu\text{m}$ , 三菱化学公司); Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 反向材料 RP-18 为 Merck 公司产品; 高效液相色谱仪 (Agilent 1200, 色谱柱: Zorbax SB-C<sub>18</sub>  $\phi$  9.4 (250 mm  $\times$  5  $\mu\text{m}$ ))。

### 1.3 实验方法

将云南金钱槭果实晒干后 (6 kg) 粉碎, 用 90% 乙醇加热回流提取三次, 合并提取液, 浓缩得浸膏 900 g。再依次用石油醚和乙酸乙酯各萃取三次, 回收溶剂得石油醚萃取物 588 g, 乙酸乙酯萃取物 17 g, 水部分 250 g。乙酸乙酯部分过 MCI 大孔树脂 (甲醇-水, 70:30) 洗脱, 再经反相中压液相色谱按梯度 5%、15%、30%、35%、45%、55% 洗脱, 分别得到: Fr. 1 (300 mg)、Fr. 2 (481.3 mg)、Fr. 3 (1.07 g)、Fr. 4 (1.05 g)、Fr. 5 (2.15 g)、Fr. 6 (349.6 mg)。Fr. 1 经过 Sephadex LH-20 凝胶柱 (MeOH 洗脱) 得到化合物 **4** (23.3 mg)。Fr. 2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (MeOH 洗脱)、硅胶柱层析 ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH 30:1)、制备 TLC ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH-H<sub>2</sub>O 40:5:0.45) 后得到化合物 **12** (50.4 mg)。Fr. 3 经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (MeOH 洗脱) 后得到 Fr. 3-1 (35.1 mg)、Fr. 3-2 (72.3 mg)。Fr. 3-1 经过硅胶柱层析 ( $\text{CHCl}_3$ -EtOAc 1:1)、制备 TLC ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH-Et<sub>2</sub>NH 35:7:0.42) 后得到化合物 **5** (6.5 mg)。Fr. 3-2 经制备 TLC ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH 5:1) 后得到化合物

**10** (9.0 mg) 及 Fr. 3-2-1 (42.2 mg) 经制备 HPLC (MeOH-H<sub>2</sub>O 65:35) 后得到化合物 **10** (9.0 mg) 和 **11** (16.3 mg)。Fr. 4 经过硅胶柱层析 ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH 20:1) 后得到 Fr. 4-1 (92.2 mg) 和 Fr. 4-2 (78.3 mg)。Fr. 4-1 经过硅胶柱层析 ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH 10:1)、Sephadex LH-20 凝胶柱 (MeOH 洗脱)、制备 TLC ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH 7:1) 后得到化合物 **9** (25.5 mg)。Fr. 4-2 经过 Sephadex LH-20 凝胶柱 (MeOH 洗脱)、制备 HPLC (MeOH-H<sub>2</sub>O 60:40) 后得到化合物 **1** (21.4 mg) 和 **2** (9.0 mg)。Fr. 5 经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (MeOH 洗脱)、硅胶柱层析 ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH 30:1) 后得到 Fr. 5-1 (48.2 mg) 和 Fr. 5-2 (70.3 mg)。Fr. 5-1 经制备 HPLC (MeOH-0.05% TFA 60:40) 后得到化合物 **7** (3.8 mg) 和 **6** (7.0 mg)。Fr. 5-2 经过硅胶柱层析 ( $\text{CHCl}_3$ -MeOH 5:1) 后得到化合物 **3** (23.4 mg)。Fr. 6 经过反复硅胶柱层析 (EtOAc-MeOH 10:1)、( $\text{CHCl}_3$ -Me<sub>2</sub>CO-H<sub>2</sub>O 15:30:0.45) 后得到化合物 **8** (72 mg)。

## 2 结构鉴定

化合物 **1** 无色固体 (MeOH), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>;  $^1\text{H}$  NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 5.29 (1H, d,  $J$  = 1.2 Hz, H-3), 3.88 (1H, dd,  $J$  = 9.2, 1.2 Hz, H-4), 7.01 (1H, s, H-8), 3.16 (1H, ddd,  $J$  = 9.2, 8.8, 5.6 Hz, H-9), 2.78 (1H, dd,  $J$  = 17.2, 8.8 Hz, H-10a), 2.44 (1H, dd,  $J$  = 17.2, 5.6 Hz, H-10b), 4.02 (2H, m), 3.93 (2H, m), 1.14 (3H, t,  $J$  = 7.2 Hz), 1.07 (3H, t,  $J$  = 7.2 Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 166.4 (C-1, qC), 78.8 (C-3, CH), 37.1 (C-4, CH), 117.3 (C-4a, qC), 144.1 (C-5, qC), 140.6 (C-6, qC), 146.8 (C-7, qC), 109.2 (C-8, CH), 116.2 (C-8a, qC), 44.9 (C-9, CH), 35.2 (C-10, CH<sub>2</sub>), 173.4 (C-11, qC), 170.7 (C-12, qC), 176.6 (C-13, qC), 63.0 (CH<sub>2</sub>), 61.8 (CH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>)。其  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 数据和文献报道相一致<sup>[8]</sup>, 可以确定化合物 **1** 为诃子裂酸 11,12-二乙酯。

化合物 **2** 无色固体 (MeOH), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>;  $^1\text{H}$  NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 5.24 (1H, br s, H-3), 3.88 (1H, m, H-4), 7.03 (1H, s, H-8), 3.16 (1H, m, H-9), 2.87 (1H, dd,  $J$  = 17.2 Hz, 10.8 Hz, H-10a), 2.42 (1H, dd,  $J$  = 17.2, 4.4 Hz, H-10b), 4.12 (2H, m), 4.09 (2H, m), 1.19 (3H, t,  $J$  = 7.2 Hz),

1.09 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 166.4 (C-1, qC), 78.3 (C-3, CH), 37.5 (C-4, CH), 117.6 (C-4a, qC), 143.9 (C-5, qC), 140.7 (C-6, qC), 146.9 (C-7, qC), 108.9 (C-8, CH), 116.1 (C-8a, qC), 45.3 (C-9, CH), 35.1 (C-10, CH<sub>2</sub>), 174.8 (C-11, qC), 170.8 (C-12, qC), 174.8 (C-13, qC), 63.1 (CH<sub>2</sub>), 62.4 (CH<sub>2</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>)。其 $^1\text{H}$  NMR 和 $^{13}\text{C}$  NMR 数据和文献报道相一致<sup>[8]</sup>, 可以确定化合物 2 为诃子裂酸 12,13-二乙酯。

化合物 3 无色固体 (MeOH), C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>;  $^1\text{H}$  NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 5.28 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-3), 4.10 (1H, dd,  $J = 7.2, 1.2$  Hz, H-4), 7.02 (1H, s, H-8), 3.30 (1H, m, H-9), 2.83 (1H, dd,  $J = 18.0, 10.8$  Hz, H-10a), 2.51 (1H, dd,  $J = 16.4, 4.8$  Hz, H-10b), 4.11 (2H, m), 4.06 (2H, m), 3.62 (3H, s), 1.20 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz), 1.08 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 166.3 (C-1, qC), 78.4 (C-3, CH), 37.3 (C-4, CH), 117.4 (C-4a, qC), 144.0 (C-5, qC), 140.7 (C-6, qC), 146.9 (C-7, qC), 109.0 (C-8, CH), 116.2 (C-8a, qC), 45.0 (C-9, CH), 34.9 (C-10, CH<sub>2</sub>), 173.7 (C-11, qC), 170.7 (C-12, qC), 174.6 (C-13, qC), 63.1 (CH<sub>2</sub>), 62.4 (CH<sub>2</sub>), 52.3 (CH<sub>3</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>)。其 $^1\text{H}$  NMR 和 $^{13}\text{C}$  NMR 数据和文献报道相一致<sup>[8]</sup>, 可以确定化合物 3 为诃子裂酸 11-甲酯-12,13-二乙酯。

化合物 4 无色固体 (MeOH), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>11</sub>;  $^1\text{H}$  NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 5.37 (1H, s, H-3), 3.59 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-4), 7.39 (1H, s, H-8), 2.85 (1H, ddd,  $J = 11.4, 8.5, 3.3$  Hz, H-9), 2.79 (1H, dd,  $J = 16.9, 11.4$  Hz, H-10a), 2.08 (1H, dd,  $J = 16.9, 3.3$  Hz, H-10b);  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 163.5 (C-1, qC), 76.6 (C-3, CH), 35.7 (C-4, CH), 116.7 (C-4a, qC), 142.8 (C-5, qC), 138.9 (C-6, qC), 145.4 (C-7, qC), 107.7 (C-8, CH), 114.9 (C-8a, qC), 43.8 (C-9, CH), 34.3 (C-10, CH<sub>2</sub>), 173.1 (C-11, qC), 171.0 (C-12, qC), 174.6 (C-13, qC)。其 $^1\text{H}$  NMR 和 $^{13}\text{C}$  NMR 数据和文献报道相一致<sup>[9,10]</sup>, 可以确定化合物 4 为诃子裂酸。

化合物 5 无色油状 (MeOH), C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>;  $^1\text{H}$

NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 5.78 (1H, s, H-2), 7.89 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-4), 6.40 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-5), 2.03 (2H, m, H-2'), 1.75 (2H, dd,  $J = 13.5, 10.5$  Hz, H-2'), 4.09 (1H, m, H-3'), 1.83 (2H, ddd,  $J = 13.5, 7.0, 1.5$  Hz, H-4'), 3.79 (2H, dd,  $J = 7.5, 2.5$  Hz, H-6'), 3.70 (2H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-6'), 2.03 (3H, d,  $J = 1.0$  Hz, 3-CH<sub>3</sub>), 1.14 (3H, s, 1'-CH<sub>3</sub>), 0.92 (3H, s, 5'-CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 171.6 (C-1, qC), 122.5 (C-2, CH), 147.7 (C-3, qC), 132.2 (C-4, CH), 133.4 (C-5, CH), 87.8 (C-1', qC), 46.0 (C-2', CH<sub>2</sub>), 66.0 (C-3', CH), 44.5 (C-4', CH<sub>2</sub>), 49.3 (C-5', qC), 77.3 (C-6', CH<sub>2</sub>), 83.2 (C-8', qC), 21.0 (3-CH<sub>3</sub>,  $\alpha$ -H<sub>3</sub>), 20.0 (1'-CH<sub>3</sub>,  $\alpha$ -H<sub>3</sub>), 16.4 (5'-CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>)。其 $^1\text{H}$  NMR 和 $^{13}\text{C}$  NMR 数据和文献报道相一致<sup>[11]</sup>, 可以确定化合物 5 为二氢红花菜豆酸。

化合物 6 无色油状 (MeOH), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>;  $^1\text{H}$  NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 5.79 (1H, s, H-2), 8.09 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-4), 6.44 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-5), 2.36 (2H, m, H-2'), 2.40 (2H, m, H-2'), 1.83 (2H, m, H-4'), 3.94 (2H, dd,  $J = 7.63, 2.87$  Hz, H-6'), 3.66 (2H, d,  $J = 7.63$  Hz, H-6'), 2.06 (3H, m, 3-CH<sub>3</sub>), 1.21 (3H, s, 1'-CH<sub>3</sub>), 1.00 (3H, s, 5'-CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 170.0 (C-1, qC), 120.2 (C-2, CH), 150.7 (C-3, qC), 133.0 (C-4, CH), 133.4 (C-5, CH), 87.8 (C-1', qC), 211.0 (C-2', CH), 53.2 (C-3', CH), 44.5 (C-4', CH<sub>2</sub>), 49.3 (C-5', qC), 78.5 (C-6', CH<sub>2</sub>), 83.0 (C-8', qC), 21.2 (3-CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>), 19.4 (1'-CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>), 15.8 (5'-CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>)。其 $^1\text{H}$  NMR 和 $^{13}\text{C}$  NMR 数据和文献报道相一致<sup>[12]</sup>, 可以确定化合物 6 为红花菜豆酸。

化合物 7 无色油状 (MeOH), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>;  $^1\text{H}$  NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 7.00 (1H, t,  $J = 2.63$  Hz, H-2), 2.04 (2H, m, H-3), 1.79 (2H, m, H-3), 1.71 (1H, m, H-4), 1.74 (2H, m, H-5), 1.49 (2H, m, H-5), 2.01 (2H, m, H-6), 1.91 (2H, m, H-6), 1.24 (3H, s, H-9), 1.27 (2H, s, H-10);  $^{13}\text{C}$  NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz)  $\delta$ : 167.6 (C-1, qC), 130.8 (C-2, qC), 141.0 (C-3, CH), 28.1 (C-4, CH<sub>2</sub>), 45.0 (C-5, CH), 24.1 (C-6, CH<sub>2</sub>), 26.0 (C-7, CH<sub>2</sub>), 71.7 (C-8, qC), 27.3 (C-9, CH<sub>3</sub>), 26.8 (C-10,

CH<sub>3</sub>)。其<sup>13</sup>C NMR 数据和文献报道相一致<sup>[13]</sup>, 可以确定化合物 7 为 7-Carboxyl-8-carveol。

化合物 8 无色针状晶体 (MeOH), C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD 500 MHz) δ: 8.43 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-1), 6.75 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-2), 7.37 (1H, s, H-7); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz) δ: 119.1 (C-1, CH), 113.0 (C-2, CH), 146.8 (C-3, qC), 146.4 (C-4, qC), 144.0 (C-4a, qC), 164.0 (C-6, qC), 112.4 (C-7, CH), 141.8 (C-8, qC), 141.0 (C-9, qC), 133.3 (C-10, CH), 112.1 (C-10a, CH)。其<sup>1</sup>H NMR 和<sup>13</sup>C NMR 数据和文献报道相一致<sup>[14]</sup>, 可以确定化合物 8 为 3,4,8,9,10-Pentahydroxy-dibenzo[b,d]pyran-6-one。

化合物 9 黄色针状结晶 (MeOH), C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD 500 MHz) δ: 7.03 (2H, s, H-2 和 H-6), 4.26 (2H, q, J = 7.2 Hz, H-1'), 1.33 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-2')。其<sup>1</sup>H NMR 数据和文献报道相一致<sup>[15]</sup>, 可以确定化合物 9 为 3,4,5-三羟基苯甲酸乙酯。

化合物 10 白色固体 (MeOH), C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD 500 MHz) δ: 9.76 (1H, s, H-7), 7.77 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2 和 H-6), 6.91 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3 和 H-5)。其<sup>1</sup>H NMR 数据和文献报道相一致<sup>[16]</sup>, 可以确定化合物 10 为对羟基苯甲醛。

化合物 11 黄色固体 (MeOH), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD 400 MHz) δ: 7.53 (1H, s, H-2), 6.81 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-5), 7.55 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-6), 3.88 (3H, s, 7-OMe)。其<sup>1</sup>H NMR 数据和文献报道相一致<sup>[17]</sup>, 可以确定化合物 11 为 3,4-二羟基苯甲酸甲酯。

化合物 12 黄色油状 (CHCl<sub>3</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> 500 MHz) δ: 4.66 (2H, s, 5-CH<sub>2</sub>OH), 6.48 (1H, d, J = 3.4 Hz, H-4), 7.22 (1H, d, J = 3.4 Hz, H-3), 9.51 (1H, s, 2-CHO)。其<sup>1</sup>H NMR 数据和文献报道相一致<sup>[18]</sup>, 可以确定化合物 12 为 5-羟甲基糠醛。

### 3 讨论

比较此前及本次的结果发现, 云南金钱槭各部位、云南金钱槭与同属的金钱槭 (*D. sinensis*) 相同部位 (果实)、金钱槭属与槭树属 (*Acer*) 中所分离到的化合物的类型, 都存在较大的差异。

云南金钱槭枝条部分所分化合物的结构类型主

要有三萜皂甙、木脂素等<sup>[6,7]</sup>, 从云南金钱槭叶子部位所分的化合物的结构类型主要是酚酸类和单宁类化合物<sup>[8]</sup>。本研究从云南金钱槭果实中所分的化合物结构类型涉及酚酸类, 与枝条部位所分的化合物相差甚远, 但分离到的酚酸类成分与云南金钱槭叶子中的相似。

云南金钱槭与金钱槭果实中所含的化合物类型也不同, 金钱槭果实中分到的主要为三萜类, 而此类型却未从云南金钱槭果实中分到, 而且也未从金钱槭果实中分到生物碱。

同科槭属植物中主要含有二芳基庚烷衍生物类化合物和三萜皂甙类<sup>[19]</sup>, 在金钱槭属中我们分到与槭树属类似的齐敦果烷型三萜, 却没有分离到二芳基庚烷衍生物类化合物。

### 参考文献

- 1 Fu LG (傅立国) (主编). China Species of Red List(中国珍稀濒危植物). Beijing: Science Press, 1989. Vol. I: 80.
- 2 Li S (李珊), Qian ZQ (钱增强), Cai YL (蔡宇良) *et al.* A comparative study on the genetic diversity of *Dipteronia sinensis* and *Dipteronia dyeriana*. *Chin J Plant Eco* (植物生态学报) 2005, 29: 785-792.
- 3 Yang J (杨娟), Li S (李珊), Cao DW (曹东伟) *et al.* Construction and analysis of the AFLP reaction system of *Dipteronia Oliv.* *Acta Bot Boreal-Occident Sin* (西北植物学报) 2005, 25: 2173-2177.
- 4 Guo R, Luo M, Long CL *et al.* Two new lignans from *Dipteronia dyeriana*. *Chin Chem Lett* 2008, 19: 1215-1217.
- 5 Guo R, Luo M, Long CL *et al.* Triterpenoid ester saponins from *Dipteronia dyeriana*. *Helv Chim Acta*, 2008, 91: 1728-1735.
- 6 Shi YN, Zhou YP, Long CL *et al.* Cycloheximide derivatives from the fruits of *Dipteronia dyeriana*. *Helv Chim Acta* 2009, 92: 1545-1547.
- 7 Li XY (李兴玉), Wang YH (王跃虎), Wang HS (王鸿升) *et al.* Phenolic derivatives from the leaves of *Dipteronia dyeriana*. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发) 2010, 22: 5-8.
- 8 Li XY (李兴玉). The study on chemical constituents of *Oxyria digyna* and *Dipteronia dyeriana*. Kunming: Yunnan Agriculture University (云南农业大学) MSc. 2007.
- 9 Lee HS, Jung SH, Yun BS *et al.* Isolation of chebulic acid its antioxidant effect in isolated rat hepatocytes. *Arch Toxicol*, 2007, 81: 211-218.
- 10 Ding G (丁岗), Liu YZ (刘延泽), Lu YR (陆蕴如). Two new isomers of chebulic acid from *Terminalia chebula*. *J Chin*

- Pharm Univ*(中国药科大学学报) 2000 32: 333-335.
- 11 Kikuzaki H ,Kayano S ,Fukutsuka N ,et al. Abscisic acid related compounds and lignans in prunes (*Prunus domestica* L.) and their oxygen radical absorbance capacity(ORAC). *J Agric Food Chem* 2004 52: 344-349.
- 12 María del RR ,Gerold J ,Socorro V ,et al. Two glucoseylated abscisic acid derivatees from avocado seeds(*Persea americana* Mill. cv. Hass). *Phytochemistry* 2004 65: 955-962.
- 13 Manns D ,Hartmann R. Monoterpene glucosides from *Cunila spicata*. *Planta Med* 1994 60: 467-469.
- 14 Nawwar MAM ,Souleman AMA. 3,4,8,9,10-Pentahydroxy-dibenzo [b,d] pyran-6-one from *Tamarix nilotica*. *Phytochemistry* 1984 23: 2966-2967.
- 15 Li YL(李药兰) ,Su MX(苏妙贤) ,Cen YZ(岑颖洲) ,et al. Study on the chemical constituents of *Ardisia chinensis*. *J Chin Med Mater*(中药材) 2006 29: 331-333.
- 16 Liu GY(刘桂艳) ,Ma SC(马双成) ,Zhang YM(张聿梅) , et al. Study on chemical constituents in seeds of *Helicia nilagirica*(II). *Chin J Chin Mater Med*(中国中药杂志) , 2000 23: 830-832.
- 17 Ma WG ,Fukushi Y ,Ducrey B ,et al. Phenolic glycosides from *Eriosema tuberosum*. *Phytochemistry* 1999 51: 1087-1093.
- 18 Qin WJ(秦文杰) ,Wang GL(王钢力) ,Lin RC(林瑞超) . Studies on chemical constituents of *Heterosmilax yunnanensis*. *J Chin Med Mater*(中药材) 2007 30: 959-962.
- 19 Morikawa T ,Tao J ,Toguchida I ,et al. Structures of new cyclic diarylheptanoids and inhibitors of nitric oxide production from Japanese folk medicine *Acer nikoense*. *J Nat Prod* , 2003 66: 86-91.
- (上接第1201页)
- 14 Raju R ,Piggott AM ,Huang XC ,et al. Nocardioazines: a novel bridged diketopiperazine scaffold from a marine-derived bacterium inhibits P-glycoprotein. *Org Lett* ,2011 ,13: 2770-2773.
- 15 Raju R ,Piggott AM ,Conte M ,et al. Nocardioins: new FK-BP12-binding macrolide polyketides from an australian marine-derived actinomycete ,*Nocardioopsis* sp. *Chem Eur J* , 2010 ,16: 3194-3200.
- 16 Ding ZG(丁章贵) ,Li MG(李铭刚) ,Wen ML(文孟良) ,et al. Naphthospironone A: an unprecedented and highly functionalized polycyclic metabolite from an alkaline mine waste extremophile. *Chem Eur J* 2010 ,16: 3902-3905.
- 17 Ding ZG(丁章贵) ,Zhao JY(赵江源) ,Wen ML(文孟良) , et al. Griseusins F and G ,spiro-naphthoquinones from a tin mine tailings-derived alkalophilic *Nocardioopsis* species. *J Nat Prod* 2012 75: 1994-1998.
- 18 Li WJ(李文均) ,Kroppenstedt RM ,Wang D(王栋) ,et al. Five novel species of the genus *Nocardioopsis* isolated from hypersaline soils and emended description of *Nocardioopsis salina* Li et al. *Int J Sys Evol Microbiol* 2006 56: 1089-1096.
- 19 Gao Y(高义) ,Li HQ(李虎强) ,Zhang ZJ(张志军) ,et al. Chemical constituents from an endophytic fungus *Aspergillus* sp. 12Y03 isolated from *Perilla frutescens*. *Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sin*(西北植物学报) ,2013 ,33: 1473-1477.
- 20 Julia Kjer. New Natural Products from Endophytic Fungi from Mangrove Plants-Structure Elucidation and Biological Screening. Düsseldorf: Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf , PhD. 2009.
- 21 Massimo F ,Michele S ,Sandra C ,et al. Chiral ligands containing heteroatoms. 11. Optically active 2-hydroxymethyl piperazines as catalysts in the enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde. *Tetra Asym* ,1993 4: 2389-2398.
- 22 Miyoshi ,Muneji. Peptide synthesis via N-acylated aziridinone. II. Reaction of N-acylated aziridinone and its use in peptide synthesis. *Bull Chem Soc Jap*. 1973 46: 1489-1496.
- 23 Tian SZ ,Pu X ,Luo G ,et al. Isolation and characterization of new p-Terphenyls with antifungal ,antibacterial ,and antioxidant activities from halophilic actinomycete *Nocardioopsis gilva* YIM 90087. *J Agric Food Chem* 2013 61: 3006-3012.
- 24 Ding ZG(丁章贵) ,Zhao JY(赵江源) ,Wen ML(文孟良) , et al. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR assignments of eight nitrogen containing compounds from *Nocardia albasp. nov*(YIM 30243<sup>T</sup>). *Org Magn Reson* 2009 47: 366-370.
- 25 Kwon OS ,Park SH ,Yun BS. Cyclo(D-Pro-L-Val) a specific β-glucosidase inhibitor produced by *Aspergillus* sp. F70609. *J Antibiot* 2001 54: 179-181.
- 26 Wang SM(王双明) ,et al. Cyclodipeptides from the roots of panax notoginseng. *Nat Prot Res Dev*(天然产物研究与开发) 2004 ,16: 383-386.
- 27 Zeng YB ,Li QS ,Hanzlik RP ,et al. Synthesis of a small library of diketopiperazines as potential inhibitors of calpain. *Bioorg Med Chem Lett* 2005 ,15: 3034-3038.