

· 化学 ·

## 酸枣仁中的黄酮碳苷类成分研究

陈科先<sup>1,2</sup>, 赵丽梅<sup>1</sup>, 嵇长久<sup>1</sup>, 谭宁华<sup>1\*</sup>

(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] 通过硅胶柱色谱、MPLC 以及 HPLC 等色谱手段对鼠李科枣属植物酸枣仁脱脂后的甲醇提取物进行分离纯化, 并结合一维及二维核磁共振波谱、高分辨质谱等数据进行结构鉴定。共分离得到 5 个黄酮碳苷类化合物, 1 为新化合物, 命名为 6''-feruloyl-6'''-vanillylspinosin (1), 其余 4 个已知化合物分别为 6''-diferuloylspinosin (2), spinosin (3), swertisin (4), isoswertisin (5)。

[关键词] 酸枣仁; 黄酮碳苷; 6''-feruloyl-6'''-vanillylspinosin

### Flavone C-glycosides from seeds of *Ziziphus jujuba* var. *spinosa*

CHEN Ke-xian<sup>1,2</sup>, ZHAO Li-mei<sup>1</sup>, JI Chang-jiu<sup>1</sup>, TAN Ning-hua<sup>1\*</sup>

(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] Five flavone C-glycosides were isolated from the methanol extract of the degrease seeds of *Ziziphus jujuba* var. *spinosa* through various column chromatography methods including silica gel, MPLC, and HPLC. The structures were elucidated as 6''-feruloyl-6'''-vanillylspinosin (1), 6''-diferuloylspinosin (2), spinosin (3), swertisin (4) and isoswertisin (5) based on the NMR and MS spectral data. 1 is a new compound.

[Key words] *Ziziphus jujuba* var. *spinosa*; flavone C-glycoside; 6''-Feruloyl-6'''-vanillylspinosin

doi:10.4268/cjcm20150815

中药酸枣仁是鼠李科 Rhamnaceae 枣属植物酸枣 *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chou 的干燥成熟种子, 产于河北、陕西、辽宁、河南等地。具有养心补肝、宁心安神、敛汗、生津等功效<sup>[1]</sup>。目前, 市场上销售的含有酸枣仁的中成药很多, 诸如, 枣仁安神颗粒、复方枣仁胶囊、归脾丸等。酸枣仁安神效果显著, 但其功效成分尚未完全清楚,

有待于继续深入研究。目前, 已经从酸枣仁中分离报道了 125 个化合物, 其中包括 11 个环肽生物碱, 12 个生物碱, 39 个三萜及其苷类, 40 个黄酮类和 23 个其他化合物<sup>[2]</sup>。现代药理研究发现酸枣仁的总黄酮、总皂苷和酸枣仁油可明显减少小鼠自发活动, 协同戊巴比妥钠的中枢抑制作用<sup>[3-5]</sup>。其中的代表性成分黄酮碳苷 spinosin 对咖啡因诱导的机能亢进

[收稿日期] 2014-12-13

[基金项目] 国家“重大新药创制”科技重大专项(2011ZX09307-002-02); 云南省自然科学基金项目(2012GA003); 国家自然科学基金项目(31470428)

[通信作者] \* 谭宁华, 研究员, 主要从事植物环肽的资源、化学、生物学、化学生物学和新药研究, Tel: (0871) 65223800, E-mail: nhtan@mail.kib.ac.cn

[作者简介] 陈科先, 硕士研究生, E-mail: chenkejian@mail.kib.ac.cn

· 1503 ·

有拮抗作用<sup>[6]</sup>,能通过五羟色胺系统加强戊巴比妥诱导的睡眠行为<sup>[7]</sup>,还能对东莨菪碱诱导的老鼠记忆损伤发挥改善作用<sup>[8]</sup>,最近的研究表明还有很好的抗乙肝病毒活性<sup>[9]</sup>。为进一步阐明酸枣仁药效的物质基础,本文对酸枣仁中的黄酮类成分进行深入研究,共分离鉴定了5个化合物,其中1个为新化合物。

## 1 材料

Jasco P-1020 全自动数字旋光仪;X-4 型显微熔点测定仪;Shimadzu UV-2401A 紫外分光光度仪;BRUKER Tensor-27 傅立叶变换中红外光谱仪;API QSTAR Pulsar 液相四级杆飞行时间质谱仪;Bruker AV-600/400 超导核磁共振仪(TMS 为内标);柱色谱用硅胶(100~200目,200~300目)和薄层色谱硅胶 GF254 为青岛裕民源硅胶试剂厂产品;MPLC 为利穗科技公司的 EZ Purifier 100/200 中压液相;HPLC 分析及制备仪器型号为岛津 Shimadzu AB 仪器,分析柱 Zorbax SB-C<sub>18</sub>(4.6 mm × 150 mm, 5 μm),制备柱 Zorbax ODS(21.2 mm × 250 mm, 5 μm)。

酸枣仁于2013年10月3日购买于河北赞皇县孤山村,由中国科学院昆明植物研究所税玉民研究员鉴定为酸枣 *Z. jujuba* var. *spinosa* 的种仁,标本保存于昆明植物研究所标本馆(NO-634810)。

## 2 提取与分离

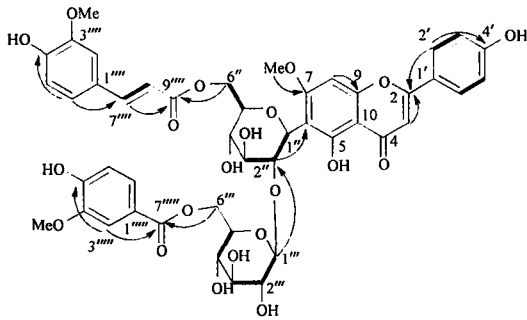
将28 kg 干燥的酸枣仁粉碎后用石油醚冷浸处理3次,每次30 L(24 h),除去其中大量的油脂类成分(6.5 kg)。残渣干燥后再用95%的工业甲醇加热回流提取3次,每次30 L(4 h),回收溶剂后得到甲醇浸膏4 kg。将此浸膏用50%甲醇溶解后用脱脂棉过滤,滤液浓缩硅胶拌样后,用硅胶柱色谱分离(氯仿-甲醇梯度洗脱,100:0, 50:1, 20:1, 9:1, 3:1, 0:1),得到6个组分(Fr 1-6)。Fr 3 用 MPLC 以及硅胶柱色谱进一步分离得到 Fr 3-1 ~ Fr 3-10 共10个组分,其中 Fr 3-6 用制备型 HPLC 纯化(30%乙腈-水,流速为 8 mL · min<sup>-1</sup>)得到化合物 4(5 mg),5(16 mg)。Fr 4 也用 MPLC 以及硅胶柱色谱进一步分离得到 Fr 4-1 ~ Fr 4-8 共8个组分,其中 Fr 4-2 直接析出黄色沉淀即得化合物 3(2 g),Fr 4-5 再经 HPLC 纯化(32%乙腈-水,流速为 8 mL · min<sup>-1</sup>)得到化合物 1(20 mg),2(7 mg)。

## 3 化合物的结构鉴定

化合物 1 黄色固体粉末,HR-TOF-MS *m/z* · 1504 ·

957.241 8 [M + Na]<sup>+</sup> (计算值 957.242 9),分子式为 C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>O<sub>21</sub>,不饱和度 Ω=24。其 IR 光谱在 3 419, 1 700, 1 652, 1 606 cm<sup>-1</sup> 等处有较大吸收,显示其含有羟基、羰基和苯环等结构片段。<sup>13</sup>C-NMR 谱显示 46 组碳信号:3 组 CH<sub>3</sub>, 2 组 CH<sub>2</sub>, 24 组 CH 和 17 组 C;具体包括 2 组葡萄糖的碳信号(δ<sub>C</sub> 106.0/106.5, 80.1/81.8, 80.4, 79.8/79.9, 78.0/78.1, 75.7/75.8, 74.7/75.0, 72.9/73.3, 71.4/71.5, 70.3/70.6, 65.0/65.1, 63.7); 2 组 1,2,4-三取代苯环(δ<sub>C</sub> 153.1/153.3, 150.7/150.8, 149.2/149.3, 148.8/148.9, 127.3/127.6, 125.4, 124.1/124.3, 123.1, 116.3/116.4, 116.1, 113.7, 111.4/111.5); 1 组 5,6,7,4'-四取代的黄酮母核(δ<sub>C</sub> 184.0/184.5, 166.4, 165.7/167.2, 162.9/163.0, 161.3/162.6, 159.2/159.3, 129.7/129.8, 129.7/129.8, 122.5/122.6, 116.9/117.0, 116.9/117.0, 110.1/110.2, 106.3/106.5, 104.3/104.5, 91.0/91.8); 2 组羰基(δ<sub>C</sub> 168.2/168.3, 168.9/169.1); 1 组双键(δ<sub>C</sub> 114.4/114.8, 146.8/146.9); 3 组 OCH<sub>3</sub> (δ<sub>C</sub> 56.5, 56.5, 56.5/57.1) 信号。<sup>1</sup>H-NMR 谱显示 2 组 1,2,4-三取代苯环(δ<sub>H</sub> 6.76/6.88, 6.69/6.83, 6.65/6.83; 7.58, 7.54/7.56, 6.83); 1 组 5,6,7,4'-四取代的黄酮母核(δ<sub>H</sub> 7.60/7.65, 6.77/6.83, 6.55/6.59, 6.19/6.53); 1 组双键(δ<sub>H</sub> 7.09/7.16, 5.94/6.02); 3 组 OCH<sub>3</sub> (δ<sub>H</sub> 3.85/3.89, 3.83/3.91, 3.83/3.84) 信号。由于黄酮碳苷中单键旋转位阻引起的构象异构体平衡混存,导致信号成对出现。化合物 1 与已知化合物 6''-6'''-diferuloylspinosin(2)<sup>[9]</sup> 对比,发现除了 2 分子中 1 个阿魏酰基(feruloyl)被 1 个香草基(vanillyl)取代外,其余基本一致,2D NMR 特别是 COSY 和 HMBC 谱证明香草基(δ<sub>C</sub> 168.2/168.3, 153.1/153.3, 149.2/149.3, 125.4, 123.1, 116.3/116.4, 113.7, 56.5; δ<sub>H</sub> 7.58, 7.54/7.56, 6.83, 3.83/3.84) 的存在和连接[香草基的 C-7'''(δ<sub>C</sub> 168.2/168.3) 与末端葡萄糖基的 H-6'''(δ<sub>H</sub> 4.19, 3.80/3.89) 相关]。综上分析化合物 1 的结构鉴定为 6''-feruloyl-6'''-vanillylspinosin, 为 1 个新的黄酮碳苷类化合物,其结构见图 1。

化合物 1 淡黄色固体粉末; C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>O<sub>21</sub>, mp 232~235 °C, [α]<sub>D</sub><sup>21.3</sup> - 80.2 (c 0.19, MeOH), ESI-MS *m/z* 957.4 [M + Na]<sup>+</sup>, HR-TOF-MS *m/z* 957.241 8 [M + Na]<sup>+</sup> (计算值 957.242 9), UV λ<sub>max</sub>



↷表示 HMBC 相关, —表示 COSY 相关。

图 1 化合物 1 的<sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C 结构及其主要二维核磁 (COSY 和 HMBC) 相关 (CD<sub>3</sub>OD)

Fig. 1 Key HMBC and COSY correlations of compound 1

表 1 化合物 1 的<sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C-NMR 数据 (CD<sub>3</sub>OD)

Table 1 <sup>1</sup>H (600 MHz) and <sup>13</sup>C (150 MHz) NMR spectral data of compound 1 (CD<sub>3</sub>OD)

No.	<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H	No.	<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H
2	166. 4		4 <sup>''</sup>	70. 3/70. 6	3. 32/3. 24 (1H, overlap)
3	104. 3/104. 5	6. 19/6. 53 (1H, s)	5 <sup>''</sup>	74. 7/75. 0	3. 21 (1H, overlap)
4	184. 0/184. 5		6 <sup>''</sup>	63. 7	4. 19 (1H, m)
5	161. 3/162. 6				3. 80/3. 89 (1H, overlap)
6	110. 1/110. 2		1 <sup>'''</sup>	127. 3/127. 6	
7	165. 7/167. 2		2 <sup>'''</sup>	111. 4/ 111. 5	6. 76/6. 88 (1H, d, J = 1. 6 Hz)
8	91. 0/91. 8	6. 55/6. 59 (1H, s)	3 <sup>'''</sup>	148. 8/148. 9	
9	159. 2/159. 3		4 <sup>'''</sup>	150. 7/150. 8	
10	106. 3/106. 5		5 <sup>'''</sup>	116. 1	6. 69/6. 83 (1H, overlap)
1'	122. 5/122. 6		6 <sup>'''</sup>	124. 1/124. 3	6. 65/6. 83 (1H, d, J = 8. 2 Hz)
2', 6'	129. 7/129. 8	7. 60/7. 65 (2H, d, J = 8. 8 Hz)	7 <sup>'''</sup>	146. 8/146. 9	7. 09/7. 16 (1H, d, J = 15. 8 Hz)
3', 5'	116. 9/117. 0	6. 77/6. 83 (2H, d, J = 8. 8 Hz)	8 <sup>'''</sup>	114. 4/114. 8	5. 94/6. 02 (1H, d, J = 15. 8 Hz)
4'	162. 9/163. 0		9 <sup>'''</sup>	168. 9/169. 1	
7-OCH <sub>3</sub>	56. 5/57. 1	3. 83/3. 91 (1H, s)	3 <sup>'''</sup> -OCH <sub>3</sub>	56. 5	3. 85/3. 89 (1H, s)
1 <sup>''</sup>	72. 9/73. 3	4. 99 (1H, overlap)	1 <sup>'''</sup>	123. 1	
2 <sup>''</sup>	80. 1/81. 8	4. 44/4. 77 (1H, t, J = 9. 2 Hz)	2 <sup>'''</sup>	113. 7	7. 54/7. 56 (1H, d, J = 1. 6 Hz)
3 <sup>''</sup>	80. 4	3. 72 (1H, m)	3 <sup>'''</sup>	149. 2/149. 3	
4 <sup>''</sup>	71. 4/71. 5	3. 65 (1H, overlap)	4 <sup>'''</sup>	153. 1/153. 3	
5 <sup>''</sup>	79. 8/79. 9	3. 65 (1H, overlap)	5 <sup>'''</sup>	116. 3/116. 4	6. 83 (1H, overlap)
6 <sup>''</sup>	65. 0/65. 1	4. 66 (1H, m)	6 <sup>'''</sup>	125. 4	7. 58 (1H, overlap)
		4. 37/4. 51 (1H, m)	7 <sup>'''</sup>	168. 2/168. 3	
1 <sup>'''</sup>	106. 0/106. 5	4. 48/4. 56 (1H, d, J = 8. 0 Hz)	3 <sup>'''</sup> -OCH <sub>3</sub>	56. 5	3. 83/3. 84 (1H, s)
2 <sup>'''</sup>	75. 7/75. 8	3. 08/3. 16 (1H, t, J = 8. 0 Hz)			
3 <sup>'''</sup>	78. 0/78. 1	3. 28/3. 30 (1H, overlap)			

d, J = 8. 5 Hz, H-3', 5'), 6. 69/6. 76 (1H, d, J = 8. 3 Hz, H-5<sup>'''</sup>), 6. 64/6. 69 (1H, d, J = 8. 3 Hz, H-5<sup>'''</sup>), 6. 43/6. 50 (1H, s, H-8), 6. 32/6. 34 (1H, d, J = 15. 8 Hz, H-8<sup>'''</sup>), 6. 20/6. 49 (1H, s, H-3), 5. 88/6. 00 (1H, d, J = 15. 8 Hz, H-8<sup>'''</sup>), 4. 98 (1H, overlap, H-1<sup>''</sup>), 4. 44/4. 72 (1H, t, J = 9. 3 Hz, H-2<sup>''</sup>), 4. 55/4. 67

(log $\epsilon$ ) (CH<sub>3</sub>OH): 205 (4. 7), 302 (4. 5), 334 (4. 4) nm; IR (KBr): 3 419, 2 940, 2 919, 1 700, 1 652, 1 606, 1 514, 1 491, 1 449, 1 384, 1 350, 1 284, 1 203, 1 175, 1 122, 1 082, 1 025, 839 cm<sup>-1</sup>, 其氢谱和碳谱数据见表 1。

化合物 2 淡黄色固体粉末; ESI-MS *m/z* 959 [M - H]<sup>-</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz)  $\delta$ : 7. 63 (2H, d, J = 8. 5 Hz, H-2', 6'), 7. 52/7. 53 (1H, d, J = 15. 8 Hz, H-7<sup>'''</sup>), 7. 05/7. 14 (1H, d, J = 15. 8 Hz, H-7<sup>'''</sup>), 7. 00/7. 04 (1H, br s, H-2<sup>'''</sup>), 6. 81/6. 92 (1H, d, J = 8. 3 Hz, H-6<sup>'''</sup>), 6. 56/6. 92 (1H, d, J = 8. 3 Hz, H-6<sup>'''</sup>), 6. 67/6. 86 (1H, br s, H-2<sup>'''</sup>), 6. 76/6. 84 (2H,

(1H, overlap, H-6<sup>''</sup>), 4. 22/4. 32 (1H, dd, J = 6. 9, 11. 8 Hz, H-6<sup>''</sup>), 4. 49/4. 54 (1H, d, J = 7. 8 Hz, H-1<sup>'''</sup>), 4. 15 (1H, d, J = 10. 8 Hz, H-6<sup>'''</sup>), 3. 78/3. 93 (1H, overlap, H-6<sup>'''</sup>), 3. 81/3. 86 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3. 73 ~ 3. 83 (6H, s, 3<sup>'''</sup>, 3<sup>'''</sup>-OCH<sub>3</sub>), 3. 72 (1H, overlap, H-3<sup>''</sup>), 3. 67/3. 70 (1H, overlap, H-5<sup>''</sup>), 3. 51/

3. 53 (1H, overlap, H-4''), 3. 29/3. 33 (1H, overlap, H-4'''), 3. 29 (1H, overlap, H-3'''), 3. 17/3. 22 (1H, overlap, H-5'''), 3. 07/3. 17 (1H, overlap, H-2'''); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub> OD, 150MHz) δ: 183. 8/184. 3 (C-4), 169. 3/169. 5 (C-9'''), 168. 8/169. 0 (C-9'''), 165. 6/167. 0 (C-7), 166. 1 (C-2), 162. 8/162. 9 (C-4'), 161. 3/162. 5 (C-5), 159. 0 (C-9), 150. 6/150. 7 (C-4'''), 150. 6 (C-4'''), 149. 3 (C-3'''), 149. 1/149. 3 (C-3'''), 146. 9 (C-7'''), 146. 8/146. 9 (C-7'''), 129. 7/129. 9 (C-2', 6'), 127. 7 (C-1'''), 127. 2/127. 5 (C-1'''), 123. 8/124. 5 (C-6'''), 124. 3 (C-6'''), 123. 1/123. 2 (C-1'), 116. 9/117. 0 (C-3', 5'), 116. 3/116. 4 (C-5'''), 116. 3 (C-5'''), 115. 4 (C-8'''), 114. 4/114. 8 (C-8'''), 111. 5 (C-2'''), 111. 1/111. 3 (C-2'''), 109. 9/110. 0 (C-6), 106. 0/106. 3 (C-1'''), 105. 7/106. 3 (C-10), 104. 3/104. 6 (C-3), 90. 9/91. 7 (C-8), 80. 2/81. 6 (C-2''), 80. 4/80. 5 (C-3''), 79. 9/80. 0 (C-5''), 78. 1 (C-3'''), 75. 6/75. 8 (C-2'''), 74. 7/75. 0 (C-5'''), 72. 8/73. 2 (C-1''), 72. 0/72. 2 (C-4''), 70. 3/70. 6 (C-4'''), 65. 7 (C-6''), 63. 7 (C-6'''), 56. 4/57. 0 (7-OCH<sub>3</sub>), 56. 4/56. 6 (3''', 3''''-OCH<sub>3</sub>)。以上数据通过二维核磁确定并与文献[10]一致,因此鉴定为6'',6''-diferuloylspinosin。

化合物3 淡黄色固体粉末;ESI-MS *m/z* 609 [M + H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400MHz) δ: 7. 97 (2H, d, *J* = 8. 7Hz, H-2', 6'), 6. 93 (2H, d, *J* = 8. 7Hz, H-3', 5'), 6. 84/6. 86 (1H, s, H-8), 6. 77/6. 81 (1H, s, H-3), 2. 49-5. 62 (14H, overlap, H-1'' -H-6'', H-1''' -H-6'''), 3. 89 (3H, s, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 183. 7/184. 0 (C-4), 165. 4/166. 8 (C-7), 165. 5 (C-2), 163. 0 (C-5), 161. 4/162. 2 (C-4'), 158. 7/158. 8 (C-9), 130. 2 (C-2', 6'), 122. 7 (C-1'), 117. 7 (C-3', 5'), 110. 2 (C-6), 107. 0/107. 2 (C-1'''), 105. 9/106. 1 (C-10), 104. 8 (C-3), 92. 2/92. 5 (C-8), 83. 3/83. 6 (C-2''), 82. 7/83. 0 (C-3''), 80. 0/80. 4 (C-5''), 78. 1/78. 4 (C-3'''), 78. 0/78. 1 (C-2'''), 76. 2/76. 4 (C-5'''), 72. 4/72. 7 (C-1''), 72. 1 (C-4''), 70. 8/71. 1 (C-4'''), 63. 1 (C-6''), 61. 7/62. 3 (C-6'''), 57. 8/58. 2 (7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[11]一致,因此鉴定为spinosin。

化合物4 淡黄色固体粉末;ESI-MS *m/z* 445 [M-H]<sup>-</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub> OD, 400MHz) δ: 7. 88 (2H,

d, *J* = 8. 6 Hz, H-2', 6'), 6. 94 (2H, d, *J* = 8. 6 Hz, H-3', 5'), 6. 71 (1H, s, H-3), 6. 64 (1H, s, H-8), 3. 91 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3. 30 ~ 4. 89 (7H, overlap, H-1'' ~ H-6''); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub> OD, 100MHz) δ: 184. 1 (C-4), 166. 8 (C-7), 166. 2 (C-2), 162. 9 (C-5), 161. 9 (C-4'), 159. 0 (C-9), 129. 6 (C-2', 6'), 123. 0 (C-1'), 117. 1 (C-3', 5'), 110. 4 (C-6), 105. 8 (C-10), 104. 2 (C-3), 91. 4 (C-8), 82. 7 (C-3''), 80. 5 (C-5''), 74. 8 (C-1''), 72. 4 (C-2''), 72. 2 (C-4''), 63. 4 (C-6''), 57. 0 (OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[12]一致,因此鉴定为swertisin。

化合物5 淡黄色固体粉末;ESI-MS *m/z* 445 [M - H]<sup>-</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub> OD, 600 MHz) δ: 7. 97 (2H, d, *J* = 8. 4 Hz, H-2', 6'), 6. 93 (2H, d, *J* = 8. 4Hz, H-3', 5'), 6. 61 (1H, s, H-3), 6. 49 (1H, s, H-6), 3. 92 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3. 23 ~ 4. 97 (7H, overlap, H-1'' ~ H-6''); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub> OD, 150MHz) δ: 184. 4 (C-4), 167. 1 (C-7), 165. 6 (C-2), 163. 1 (C-5), 163. 1 (C-4'), 157. 4 (C-9), 130. 3 (C-2', 6'), 123. 4 (C-1'), 117. 2 (C-3', 5'), 106. 4 (C-10), 106. 1 (C-8), 103. 6 (C-3), 96. 2 (C-6), 83. 0 (C-3''), 80. 3 (C-5''), 75. 1 (C-1''), 73. 0 (C-2''), 72. 4 (C-4''), 63. 1 (C-6''), 57. 1 (OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[13]一致,因此鉴定为isoswertisin。

#### 【参考文献】

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2010: 343.
- [2] Zhao S M, Kuang B, Peng W W, et al. Chemical progress in cyclopeptide-containing traditional medicines cited in Chinese Pharmacopoeia[J]. Chin J Chem, 2012, 30(6): 1213.
- [3] Jiang J G, Huang X J, Chen J, et al. Comparison of the sedative and hypnotic effects of flavonoids, saponins, and polysaccharides extracted from Semen Ziziphus jujube[J]. Nat Prod Res, 2007, 21(4): 310.
- [4] 赵秋贤,王清莲. 酸枣仁油对小鼠中枢神经系统的影响[J]. 西安医科大学学报,1995, 16(4): 432.
- [5] 张舜波,王平,田代志,等. 酸枣仁总皂苷对失眠老年大鼠脑氨基酸神经递质及受体表达的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2014,20(4):124.
- [6] Shin K, Lee C, Woo W, et al. Sedative action of spinosin[J]. Arch Pharmacol Res, 1978,1(1): 7.
- [7] Wang L E, Cui X Y, Cui S Y, et al. Potentiating effect of spinosin, a C-glycoside flavonoid of Semen Ziziphi Spinosae, on pentobarbital-induced sleep may be related to postsynaptic 5-HT<sub>1A</sub> receptors[J]. Phytomedicine, 2010,17(6): 404.
- [8] Jung I H, Lee H E, Park S J, et al. Ameliorating effect of spino-

- sin, a C-glycoside flavonoid, on scopolamine-induced memory impairment in mice[J]. *Pharmacol Biochem Behav*, 2014, 20: 88.
- [ 9 ] 郭贤卿. 一种防治乙型病毒性肝炎的药物组合物及其应用: 中国,103877110[P]. 2014.
- [10] Zhang L, Xu Z L, Wu C F. Two new flavonoid glycosides from Semen Ziziphi Spinosae[J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2012, 12 (4): 121.
- [11] Sick W W, Sik K S, Hyuck S S, et al. The structure of spinosin from *Zizyphus vulgaris* var. *spinosus*[J]. *Phytochemistry*, 1979, 18(2): 353.
- [12] Masuoka C, Ono M, Ito Y, et al. Antioxidative, antihyaluronidase and antityrosinase activities of some constituents from the aerial part of *Piper elongatum* Vahl[J]. *Food Sci Technol Res*, 2003, 9(2):197.
- [13] 王贱荣,张健,殷志琦,等. 酸枣仁的化学成分[J]. *中国天然药物*, 2008, 6(4): 268.

[责任编辑 丁广治]