

文章编号: 1001-6880(2010)01-0005-06

云南金钱槭叶子中的酚性成分

李兴玉^{1,2}, 王跃虎¹, 王鸿升^{1,3,4}, 石亚娜^{1,4}, 龙春林^{1,5 *}¹中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204; ²云南农业大学基础与信息工程学院, 昆明 650201;³河南科技学院, 新乡 453003; ⁴云南农业大学园林园艺学院, 昆明 650201;⁵中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081

摘要:利用各种色谱技术从云南金钱槭(*Dipteronia dyeriana*)叶片中分离得到13个化合物。通过波谱学方法鉴定为11,12-诃子裂酸二甲酯(1),12,13-诃子裂酸二甲酯(2),11-诃子裂酸甲酯(3),12-诃子裂酸甲酯(4),13-诃子裂酸甲酯(5),鞣料云实素(6),类叶升麻苷(7),短叶苏木酚酸甲酯(8),3-O-没食子酰基莽草酸(9),樱桃苷(10),山柰酚-3-O-D-木糖基-(1→2)-D-葡萄糖苷(11),没食子酸(12),莽草酸(13)。所有化合物均首次从金钱槭属植物中分离得到。

关键词:槭树科; 云南金钱槭; 诃子裂酸; 酚性成分

中图分类号: R284.2; Q946.91

文献标识码: A

Phenolic Derivatives from the Leaves of *Dipteronia dyeriana*

LI Xing-yu^{1,2}, WANG Yue-hu¹, WANG Hong-sheng^{1,3,4}, SHI Ya-na^{1,4}, LONG Chun-lin^{1,5 *}¹ Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China;² College of Science and Information Engineering, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;³ Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China;⁴ College of Horticulture, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;⁵ College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081, China

Abstract: Thirteen compounds were isolated from the leaves of *Dipteronia dyeriana* by various chromatographic techniques. By spectroscopic methods, their structures were elucidated as 11,12-dimethyl chebulate (1), 12,13-dimethyl chebulate (2), 11-methyl chebulate (3), 12-methyl chebulate (4), and 13-methyl chebulate (5), corilagin (6), acetoside (7), brevifolincarboxylate (8), methyl 3-O-galloyshikimic acid (9), prunin (10), kaempferol-3-O-D-xylopyranosyl(1→2)-D-glucopyranoside (11), gallic acid (12), and shikimic acid (13). All compounds were obtained from *Dipteronia* for the first time.

Key words: Aceraceae; *Dipteronia dyeriana*; chebulic acid; phenolic derivatives

金钱槭属(*Dipteronia*)隶属槭树科(Aceraceae),是我国特有的寡种属,属下仅云南金钱槭(*D. dyeriana* Henry)与金钱槭(*D. sinensis* Oliv.)两个种^[1]。云南金钱槭产于云南东南部和贵州西南部,生于海拔2000~2500 m的疏林中^[2]。我们前期研究中发现云南金钱槭枝条中含有的倍半木脂素和三萜皂苷对白血病K562细胞有一定的抑制作用^[3,4]。因此,我们进一步对该植物叶片的化学成分进行研究,分离到13个化合物(图1),本文对它们的提取分离和结构鉴定进行报道。

1 仪器与材料

XRC-1显微熔点仪(四川大学生产),温度计未经校正; JASCO DIP-370旋光仪; UV210A型紫外光谱仪; Bio-Rad FTS-135型红外光谱仪, KB压片; VEGA Duo Spec-3000型质谱仪; Bruker AM-400型和Bruker DRX-500型核磁共振仪,TMS为内标; JASCO J-810圆二色谱光谱仪; Agilent 1200高效液相色谱仪(DAD检测器); 硅胶G(80~100目; 200~300目)和GF₂₅₄及硅胶板采用中国青岛海洋化工有限公司产品; Sephadex LH-20材料购自Pharmacia公司; TLC检测采用荧光或者5%硫酸乙醇溶液处理加热显色。

收稿日期: 2009-03-23

接受日期: 2009-04-27

*通讯作者 Tel: 86-871-5223233; E-mail: long@mail.kib.ac.cn

云南金钱槭叶片于 2007 年 1 月采自云南屏边县, 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 (PB0701) 保存于中国科学院昆明植物研究所民族植物学实验室。

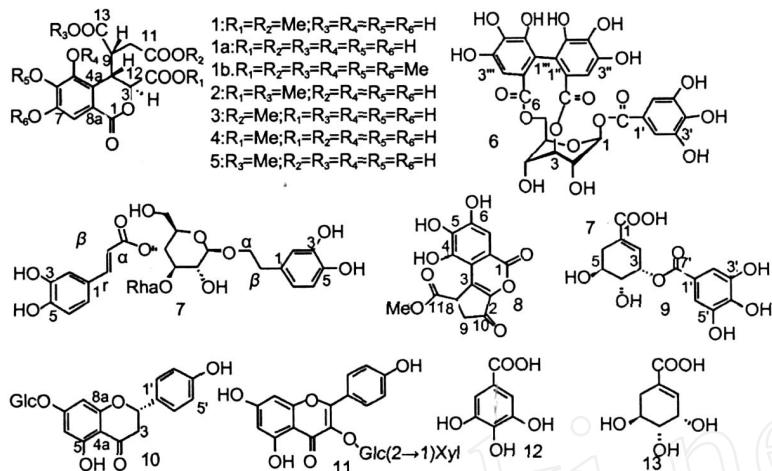


图 1 化合物 1~13, 1a 和 1b 化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of 1~13, 1a and 1b

2 提取与分离

云南金钱槭叶片 (8 kg) 干燥、粉碎后用甲醇回流提取, 浓缩后得浸膏 (850 g), 加适量水混悬后, 依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取。取乙酸乙酯部分 (108 g) 经 80~100 目硅胶柱层析, 用氯仿-甲醇梯度洗脱。氯仿-甲醇 (8:2) 洗脱部分 (4.7 g) 经中压反相硅胶柱层析。30% 甲醇洗脱物经 HPLC 分离, 分离条件为: 层析柱 SB-C₁₈ (5 μm; 9.4 × 250 mm), 洗脱剂甲醇-水 (含 0.1% 三氟乙酸) (20:80), 得到化合物 1 (30.6 mg) 和 2 (17.0 mg)。正丁醇萃取后的水溶性部分盐酸酸化后用乙酸乙酯萃取, 萃取物经 200~300 目硅胶柱层析, 氯仿-甲醇 (6:1) 洗脱, TLC 检测合并, 经 HPLC 分离得化合物 3 (25.9 mg)、4 (22.8 mg) 和 5 (29.7 mg); 分离条件: 层析柱 SB-C18 (5 μm; 9.4 × 250 mm), 洗脱剂甲醇-水 (含 0.1% 三氟乙酸) (10:90)。乙酸乙酯部分的氯仿-甲醇 (7:3) 洗脱部分 (15.1 g) 经 MCI 树脂柱色谱, 甲醇水溶液梯度洗脱, 35%~70% 部分合并经 Sephadex LH-20 柱色谱和硅胶柱色谱分离得到化合物 6 (1.2 mg)、7 (16.3 mg)、8 (133.0 mg) 和 9 (52.0 mg)。乙酸乙酯部分的氯仿-甲醇 (6:4) 洗脱部分 (25.1 g) 经 MCI 树脂柱色谱, 甲醇水溶液梯度洗脱, 70% 部分经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, (8:2) 部分经 Sephadex LH-20 柱色谱分离得到化合物 10 (7.9 mg) 和 11 (70.0 mg)。(6:4) 部分经中压反

相硅胶柱色谱, 70% 甲醇洗脱部分经 HPLC 分离, 分离条件为: 层析柱 SB-C₁₈ (5 μm; 9.4 × 250 mm), 洗脱剂甲醇-水 (含 0.1% 三氟乙酸) (15:85), 得到化合物 12 (3.3 mg) 和 13 (12.9 mg)。

化合物 1 的水解反应: 取 21.4 mg 化合物 1, 加 2 mol/L HCl 10 mL, 在 90℃ 下回流 4 h。水解产物经 HPLC 分离得化合物 1a (13.8 mg)。分离条件: 层析柱 SB-C₁₈ (5 μm; 9.4 × 250 mm), 洗脱剂为乙腈-水 (含 0.1% 三氟乙酸) (5:95)。

化合物 1a 的甲酯 (醚) 化反应: 取 9.5 mg 化合物 1a, 加 10 mL 无水丙酮, 适量 K₂CO₃, 1 mL 硫酸二甲酯, 在 50℃ 下回流搅拌 12 h。反应产物经 PTLC (氯仿-乙酸乙酯, 3:1) 分离得化合物 1b (5.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 为无色固体, 负离子 HR-ESI-MS 确定其的分子式为 C₁₆H₁₆O₁₁ (实验值为 383.0631, 计算值为 383.0614), 表明不饱和度为 9。红外光谱显示出其具有羟基 (3426 cm⁻¹) 和羰基 (1726 cm⁻¹) 官能团。¹³C NMR 谱及 DEPT 谱显示出化合物有 16 个碳信号, 分别是 4 个羰基碳原子, 5 个芳香季碳原子, 4 个叔碳原子, 2 个接氧的甲基, 1 个仲碳原子。¹H NMR 显示, 低场只有一个 H 信号, ¹H 7.01 (s), 结合碳谱, 提示这是一个五取代苯环上的氢信号。仔细对比化合物 1 和诃子裂酸 (1a) 的波谱数据^[5~7], 发现化合物 1 比 1a 多了两个甲氧基信号, ¹H 3.49 (s)

和 3.60 (s), δ 52.2 和 53.3。推测该化合物 1 可能是诃子裂酸的二甲酯(醚)衍生物。分析 HMBC 发现, 两个甲氧基分别和 11 位和 12 位羧基碳相关(图 2)。经过详细的 ^1H - ^1H COSY 及 HMBC 相关谱分析, 确定化合物 1 为 11,12-诃子裂酸二甲酯。

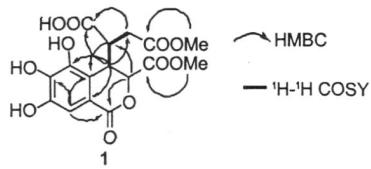


图 2 化合物 1 的 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 关键相关关系

Fig. 2 Key ^1H - ^1H COSY and HMBC correlations for 1

化合物 2 是化合物 1 的同分异构体, 根据 HSQC, ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 波谱数据确定化合物 2 为 12,13-诃子裂酸二甲酯。比较化合物 3~5 与诃子裂酸的 NMR 谱, 发现三个化合物均是诃子裂酸的单甲酯化衍生物, 结合 HSQC, ^1H - ^1H COSY 和

HMBC 波谱数据确定化合物 3~5 分别为 11-诃子裂酸甲酯、12-诃子裂酸甲酯和 13-诃子裂酸甲酯。

为了确定化合物 1~5 的绝对构型, 酸水解 1 得诃子裂酸 1a, 并对 1a 进行甲酯(醚)化反应得诃子裂酸全甲酯(醚)化产物 1b。化合物 1a 和 1b 的旋光值和 CD 谱(表 1, 图 3)与文献^[7]报道一致, 与化合物 1~5 的数据也相似, 从而确定化合物 1~5 的绝对构型为 (3S, 4S, 9S)。

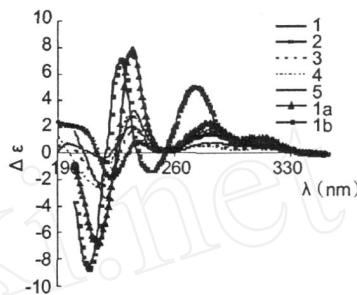


图 3 化合物 1~5, 1a 和 1b 的 CD 谱

Fig. 3 CD spectra of compounds 1~5, 1a and 1b

表 1 化合物 1~5, 1a 和 1b 的旋光值与 CD 吸收值

Table 1 Optical rotations and CD spectral data for compounds 1~5, 1a and 1b

	$[\alpha]_D^{25}$ (MeOH)	CD (MeOH) nm (Δ)	(m/v) %
1	+68.1 ° (c 0.56)	217 (-0.35), 225 (0.66), 255 (-0.01), 282 (0.87)	0.39
1a	+21.1 ° (c 0.51)	214 (-6.85), 235 (7.86), 253 (0.17), 281 (2.31)	0.54
1b	+39.7 ° (c 0.39)	208 (-8.72), 227 (7.21), 244 (-1.34), 271 (5.03)	0.42
2	+29.8 ° (c 0.67)	222 (-1.88), 238 (0.89), 253 (0.17), 281 (1.42)	0.44
3	+68.8 ° (c 0.32)	218 (-2.52), 234 (2.95), 257 (0.17), 279 (0.55)	0.51
4	+20.3 ° (c 0.37)	217 (-2.30), 235 (1.71), 257 (0.30), 279 (0.68)	0.48
5	+24.6 ° (c 0.33)	218 (-3.33), 235 (2.23), 256 (0.21), 280 (1.81)	0.54

11,12-诃子裂酸二甲酯(1) 无色固体(甲醇), $[\alpha]_D^{25}$ 见表 1; UV $_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 320, 225 nm; ^1H NMR 见表 2; ^{13}C NMR 见表 3; R $^{\text{KBr}}$ cm $^{-1}$: 3426, 1726; FAB-MS (m/z): 383 [M-H] $^-$; HR-ESI-MS: 383.0631 ([M-H] $^-$, C₁₆H₁₅O₁₁; calc. 383.0614)。

诃子裂酸(1a) 无色固体(甲醇), $[\alpha]_D^{25}$ 见表 1; ^1H NMR 见表 2; ^{13}C NMR 见表 3; 以上波谱数据与诃子裂酸的文献^[6]报道一致。

诃子裂酸全甲酯(醚)(1b) 无色固体(甲醇), $[\alpha]_D^{25}$ 见表 1; ^1H NMR 见表 2; ^{13}C NMR 见表 3; EIMS (m/z): 440 [M] $^+$, 381 [M-COOCH₃] $^+$, 322 [M-2COOCH₃] $^+$, 263 [M-3COOCH₃] $^+$ 。

12,13-诃子裂酸二甲酯(2) 无色固体(甲醇), $[\alpha]_D^{25}$ 见表 1; UV $_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 337, 229 nm; ^1H NMR 见表 2; ^{13}C NMR 见表 3; R $^{\text{KBr}}$ cm $^{-1}$: 3427, 1729; FAB-MS (m/z): 383 [M-H] $^-$; HR-ESI-MS: 383.0591 ([M-H] $^-$, C₁₆H₁₅O₁₁; calc. 383.0614)。

11-诃子裂酸甲酯(3) 无色固体(甲醇), $[\alpha]_D^{25}$ 见表 1; ^1H NMR 见表 2; ^{13}C NMR 见表 3。

12-诃子裂酸甲酯(4) 无色固体(甲醇), $[\alpha]_D^{25}$ 见表 1; ^1H NMR 见表 2; ^{13}C NMR 见表 3。

13-诃子裂酸甲酯(5) 无色固体(甲醇), $[\alpha]_D^{25}$ 见表 1; ^1H NMR 见表 2; ^{13}C NMR 见表 3。

表 2 化合物 1~5, 1a 和 1b 的 ¹H NMR 波谱数据Table 2 ¹H NMR data of compounds 1~5, 1a and 1b

	1 ^a	1a ^c	1b ^a	2 ^a	3 ^b	4 ^b	5 ^b
3	5.32 (s)	5.37 (s)	5.09 (s)	5.27 (s)	5.22 (s)	5.12 (s)	5.34 (s)
4	3.86 (d, 9.2)	3.59 (d, 8.5)	3.59 (d, 8.5)	3.83 (d, 7.2)	3.91 (d, 8.8)	3.88 (d, 6.8)	3.83 (d, 8.8)
8	7.01 (s)	7.39 (s)	6.92 (s)	7.02 (s)	7.05 (s)	7.03 (s)	7.03 (s)
9	3.16 (ddd, 14.6, 9.2, 5.6)	2.85 (ddd, 11.4, 8.5, 3.3)	2.85 (ddd, 8.5, 8.5, 6.0)	3.18 (ddd, 11.0, 7.2, 4.4)	3.17 (ddd, 9.2, 8.8, 5.2)	3.17 (ddd, 10.8, 6.8, 4.4)	3.12 (ddd, 7.2, 8.8, 4.4)
10	2.80 (dd, 17.2, 14.6)	2.79 (dd, 16.9, 11.4)	2.79 (dd, 17.0, 8.5)	2.86 (dd, 17.2, 10.7)	2.89 (dd, 17.2, 9.2)	2.89 (dd, 17.2, 10.8)	2.79 (dd, 17.2, 7.2)
	2.44 (dd, 17.2, 5.6)	2.08 (dd, 16.9, 3.3)	2.08 (dd, 17.0, 6.0)	2.45 (dd, 17.2, 4.4)	2.45 (dd, 17.2, 5.2)	2.46 (dd, 17.2, 4.4)	2.35 (dd, 17.2, 4.4)
11, 12-OH	3.49 (s)	3.60 (s)		3.98 (s); 3.91 (s)			
12, 13-OH				3.87 (s); 3.67 (s)	3.64 (s)		
11-OMe				3.63 (s); 3.53 (s)	3.62 (s)	3.52 (s)	
12-OMe						3.66 (s)	
13-OMe							3.62 (s)

注: ^aAt 400 MHz in CD₃OD; ^bAt 500 MHz in CD₃OD; ^cAt 500 MHz in DMSO-d₆。表 3 化合物 1~5, 1a 和 1b 的 ¹³C NMR 波谱数据Table 3 ¹³C NMR data of compounds 1~5, 1a and 1b

	1 ^a	1a ^b	1b ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
1	166.6	163.5	164.8	166.2	166.9	166.9	170.3
3	78.8	76.6	78.5	78.4	79.0	78.7	82.6
4	36.9	35.7	37.4	37.3	37.2	37.6	41.1
4a	117.4	116.7	124.6	117.5	117.9	118.1	121.6
5	144.0	142.8	151.5	143.8	144.1	143.9	147.9
6	140.7	138.9	148.4	140.8	140.5	140.6	144.7
7	146.8	145.4	155.4	146.9	146.6	146.7	150.8
8	109.2	107.7	109.3	109.0	109.2	108.9	113.2
8a	116.0	114.9	121.3	115.9	116.4	116.4	119.9
9	4.4.9	43.8	44.7	45.2	45.3	45.5	49.2
10	35.0	34.3	34.7	34.9	35.1	35.1	39.1
11	173.8	173.1	173.3	175.2	174.0	175.4	179.3
12	171.2	171.0	171.0	171.3	174.0	175.4	175.3
13	176.5	174.6	174.5	175.1	176.7	175.4	180.7
11, 12-OCH ₃	52.2 53.3		52.3; 53.0 55.1; 56.7 61.4; 61.8				
12, 13-OCH ₃				53.4 52.3			
11-OCH ₃					52.7		
12-OCH ₃						52.2	
13-OCH ₃							57.3

注: ^aAt 100 MHz in CD₃OD, ^bAt 100 MHz in DMSO-d₆。鞣料云实素 (6) C₂₇H₂₂O₁₈, 棕色固体 (甲 醇), ¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz) : 7.05 (2H, s, H-¹

2, H-6), 6.68 (1H, s, H-3), 6.65 (1H, H-3''), 6.36 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-1), 4.45 (1H, t, $J = 3.0$, 1.8 Hz, H-2), 4.16 (1H, brd, 8.0, H-3), 3.97 (1H, brs, H-4), 4.13 (1H, brd, $J = 8.0$ Hz, H-5), 4.53 (1H, brd, $J = 9.1$ Hz, H-6a), 4.49 (1H, brd, $J = 9.1$ Hz, H-6b); 13 C NMR (CD₃OD, 100 MHz) : 95.0 (d, C-1), 69.4 (d, C-2), 71.5 (d, C-3), 62.4 (d, C-4), 76.1 (d, C-5), 65.0 (t, C-6), 120.6 (s, C-1), 110.0 (d, C-2, C-6), 146.3 (s, C-3, C-5), 140.4 (s, C-4), 166.7 (s, C-7), 117.2 (s, C-1), 126.4 (s, C-2), 110.2 (d, C-3), 145.3 (s, C-4), 138.2 (s, C-5), 146.0 (s, C-6), 170.1 (s, C-7), 116.6 (s, C-1''), 126.5 (s, C-2''), 108.3 (d, C-3''), 145.2 (s, C-4''), 137.6 (s, C-5''), 145.6 (s, C-6''), 168.5 (s, C-7'')。

谱图数据与文献^[18]报道的一致。

类叶升麻苷(7) C₂₉H₃₆O₁₅, 淡黄色固体(甲醇), 1 H NMR (CD₃OD, 400 MHz) : A glycone moiety: 6.57 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.69 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6), 3.53-3.93 (1H, m, H-), 3.53-3.93 (1H, m, H-). Caffeic acid moiety: 7.06 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.95 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 6.69 (1H, dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, H-6), 6.27 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-), 7.59 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-r). Glucose moiety: 5.18 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1), 3.29 (1H, dd, $J = 3.2, 1.8$ Hz, H-2), 3.53-3.93 (1H, m, H-3), 4.90 (1H, m, H-4), 4.37 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5), 3.53-3.93 (2H, m, H-6). Rhamnose moiety: 5.18 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1), 3.53-3.93 (1H, m, H-2), 4.90 (1H, m, H-3), 4.90 (1H, m, H-4), 3.53-3.93 (1H, m, H-5), 1.10 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6); 13 C NMR (CD₃OD, 100 MHz) : Aglycone: 131.4 (s, C-1), 116.5 (d, C-2), 144.6 (s, C-3), 146.1 (s, C-4), 117.1 (d, C-5), 121.3 (d, C-6), 72.3 (t, C-), 36.5 (t, C-)。Caffeic Acid moiety: 127.6 (s, C-1), 115.2 (d, C-2), 149.8 (s, C-3), 146.8 (s, C-4), 116.3 (d, C-5), 123.2 (d, C-6), 168.3 (s, C-), 115.2 (d, C-), 148.0 (d, C-r), Glucose: 104.1 (d, C-1), 75.9 (d, C-2), 81.6 (d, C-3), 70.4 (d, C-4), 76.2 (d, C-5), 62.3 (t, C-6), Rhamnose: 103.0 (d, C-1), 72.0 (d, C-2), 72.2 (d, C-3), 73.7 (d, C-4), 70.5 (d, C-5), 18.4 (q, C-6)。

谱图数据与文献^[19]报道的一致。

短叶苏木酚酸甲酯(8) C₁₄H₁₀O₈, 黄色针状晶

体(甲醇), mp. 199 ~ 201 (甲醇), 1 H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) : 7.28 (1H, s, H-7), 4.40 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-8), 2.96 (1H, dd, $J = 16.5, 6.0$ Hz H-9a), 2.46 (1H, d, $J = 16.5$ Hz H-9b), 3.60 (3H, s, OCH₃); 13 C NMR (DMSO-d₆, 100 MHz) : 160.2 (s, C-1), 145.9 (s, C-2), 138.5 (s, C-3), 115.0 (s, C-3a), 143.6 (s, C-4), 149.7 (s, C-5), 140.4 (s, C-6), 108.2 (d, C-7), 113.7 (s, C-7a), 40.7 (d, C-8), 37.0 (t, C-9), 193.2 (s, C-10), 172.6 (s, C-11), 52.2 (q, OCH₃)。谱图数据与文献^[10]报道的一致。

3-O没食子酰基莽草酸(9) C₁₄H₁₄O₉, 黄褐色粉末(甲醇), positive FABMS (*m/z*): 327 [M + H]⁺; 1 H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) : 6.60 (1H, brd, H-2), 4.94 (1H, m, H-3), 4.26 (1H, m, H-4), 3.42 (1H, brd, $J = 6.3$ Hz, H-5), 2.19 (1H, brd, $J = 16.4$ Hz, H-6a), 2.65 (1H, brd, $J = 16.4$ Hz, H-6b), 6.90 (2H, s, H-2, H-6); 13 C NMR (DMSO-d₆, 100 MHz) : 130.6 (s, C-1), 136.4 (d, C-2), 65.8 (d, C-3), 70.5 (d, C-4), 68.0 (d, C-5), 28.1 (t, C-6), 169.3 (s, C-7), 119.4 (s, C-1), 108.8 (d, C-2, C-6), 145.9 (s, C-3, C-4), 139.0 (s, C-4), 165.6 (s, C-7)。

谱图数据与文献^[11]报道的一致。

樱桃苷(10) C₂₁H₂₂O₁₀, 淡黄色固体(甲醇), 1 H NMR (CD₃OD, 400 MHz) : 4.95 (1H, m, H-2), 3.39 (2H, m, H-3), 6.19 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.18 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.81 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, H-5), 7.32 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, H-6), Glucose moiety: 5.34 (1H, d, $J = 3.7$ Hz, H-1), 3.14-3.88 (6H, m, H-2 ~ 6); 13 C NMR (CD₃OD, 100 MHz) : 80.7 (d, C-2), 44.1 (t, C-3), 198.5 (s, C-4), 104.9 (s, C-4a), 164.9 (s, C-5), 98.0 (d, C-6), 167.0 (s, C-7), 96.9 (d, C-8), 164.6 (s, C-8a), 130.8 (s, C-1), 159.1 (s, C-4), 116.3 (s, C-3, C-5), 129.1 (s, C-2, C-6), Glucose moiety: 101.2 (d, C-1), 74.6 (d, C-2), 77.7 (d, C-3), 71.1 (d, C-4), 78.2 (d, C-5), 62.3 (t, C-6)。

谱图数据与文献^[12]报道的一致。

山茶酚-3-O-D木糖基-(1'2)-D葡萄糖苷(11) C₂₆H₂₈O₁₅, 黄色固体(甲醇), 1 H NMR (CD₃OD, 400 MHz) : 6.2 (1H, d, $J = 1.5$ Hz H-6), 6.4 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 6.9 (1H, t, $J = 8.7$, 17.4 Hz, H-3, H-5), 8.1 (1H, t, $J = 8.7, 17.4$ Hz

H-2, H-6); ^{13}C NMR (CD_3OD , 100 MHz) : 158.0 (s, C-2), 134.9 (s, C-3), 179.6 (s, C-4), 105.7 (s, C-4a), 163.1 (s, C-5), 99.8 (d, C-6), 165.7 (s, C-7), 94.7 (d, C-8), 161.5 (s, C-8a), 122.8 (s, C-1), 158.3 (s, C-4), 116.3 (s, C-3, C-5), 132.4 (s, C-2, C-6). Glucose moiety: 100.9 (d, C-1), 70.1 (d, C-2), 77.3 (d, C-3), 80.7 (d, C-4), 75.2 (d, C-5), 61.9 (t, C-6). Xylose moiety: 105.7 (d, C-1), 75.1 (d, C-2), 77.1 (d, C-3), 71.0 (d, C-4), 66.8 (t, C-5)。谱图数据与文献^[13]报道的一致。

没食子酸 (12) $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$, 针状晶体(甲醇), mp. 231~233 (甲醇), 以没食子酸标准品对照, TLC显示 R_f 值相等。

莽草酸 (13) $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$, 针状晶体(甲醇), mp. 182~184 (甲醇), ^1H NMR (CD_3OD , 400 MHz) : 6.86 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-2), 4.50 (1H, t, $J = 8.0, 4.0$ Hz, H-3), 4.09 (1H, dd, $J = 8.0, 6.1$ Hz, H-4), 3.83 (1H, dd, $J = 6.1, 3.4$ Hz, H-5), 2.80 (1H, dd, $J = 11.5, 3.4$ Hz, H-6a), 2.30 (1H, dd, $J = 3.2, 1.6$ Hz, H-6b); ^{13}C NMR (CD_3OD , 100 MHz) : 131.0 (s, C-1), 138.0 (d, C-2), 72.1 (d, C-3), 67.6 (d, C-4), 66.8 (d, C-5), 31.4 (t, C-6), 171.4 (s, C-7)。谱图数据与文献^[14]报道的一致。

致谢: CD 谱由上海药物研究所测定; 其它波谱数据由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仪器分析组测定。

参考文献

- Fang WP (方文培). *Flora Republicae Popularis Sinicae* (中国植物志 第四十六卷). Beijing: Science Press, 1981. 66-67.
- Ying JS (应俊生), Zhang YL (张玉龙). Endemic Genus of Chinese Seed Plant (中国种子植物特有属). Beijing: Science Press, 1994. 57-58.
- Guo R, Luo M, Long CL, et al. Two new lignans from *Dipteronia dyeriana* Chin Chem Letters, 2008, 19: 1215-1217.
- Guo R, Luo M, Long CL, et al. Triterpenoid estersaponins from *Dipteronia dyeriana* Helvetica Chinica Acta, 2008, 91: 1728-1735.
- 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.
- Ding G (丁岗), Liu YZ (刘延泽), Lu YR (陆蕴如), et al. Two new isomers of chebulic acid from *Terninalia chebula* J China Pharm Univ (中国药科大学学报), 2000, 32: 333-335.
- Yoshida T, Okuda T, Koga T, et al. Absolute configurations of chebulic, chebulinic and chebulagic acid Chin Pharm Bull, 1982, 30: 2655-2658.
- Hatano T, Yoshida T, Shingu T, et al. ^{13}C Nuclear magnetic resonance spectra of hydrolyzable tannins . tannins having $^1\text{C}_4$ Glucose and c-glucosidic linkage Chin Pharm Bull, 1988, 36: 3849-3856.
- Lu CH (鲁春华), Shen YM (沈月毛). Water-soluble constituents from *Callicarpa pedunculata* Chin J Nat Med (中国天然药物), 2008, 6(3): 176-178.
- Yao QQ (姚庆强), Zuo CX (左春旭). Chemical studies on the constituents of *Phyllanthus urinaria* L. Acta Pharm Sin (药学学报), 1993, 28: 829-835.
- Nonaka GI, Masayuki A, Nishioka I. Tannins and related compounds, XXV a new class of gallotannins possessing a (-) shikimic acid core from *Castanopsis cuspidata* var sieboldii Nakai J Chem Pharm Bull, 1985, 33: 96-101.
- Zhang CG (张成刚), Li BG (李伯刚), Gu J (顾键), et al. Chemical study on exbucklandia populnea Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2003, 15: 308-315.
- Beninger CW, Hosfield GL, Nair MG. Flavonol glycosides from the seed coat of a new manteca-type dry bean (*Phaseolus vulgaris* L.). J Agric Food Chem, 1998, 46: 2906-2910.
- Mao SL (毛士龙), Sang SM (桑圣民), Lao AN (劳爱娜), et al. Studies on the chemical constituents of *Codonopsis lanceolata* Benth et Hook Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2000, 12(1): 1-3.