

紫果西番莲茎叶中 3 个新苷类化合物

许凤清^{a,b} 范卫卫^b 字成庭^b 周俊^b 胡江苗^{*,b}^(a) 安徽中医药大学药学院 合肥 230012)^(b) 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 昆明 650201)

摘要 利用多种色谱分离方法对紫果西番莲茎叶部位的化学成分进行研究, 从其丙酮提取物的水溶性部位分离得到 3 个新化合物, 其结构经 HR-MS, 1D 和 2D NMR 等多种现代波谱鉴定为 cyclopassifloside XVI (**1**), lanopassifloside I (**2**), luteolin-8-*C*- β -boivinopyranosyl-4'-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**3**).

关键词 紫果西番莲; 化学成分; 三萜苷; 2,6-二去氧己糖黄酮碳苷

Three New Glycosides from the Stems and Leaves of *Passiflora edulis*Xu, Fengqing^a Fan, Weiwei^a Zi, Chengting^a Zhou, Jun^a Hu, Jiangmiao^{*,b}^(a) School of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012)^(b) State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201)

Abstract Three new compounds were isolated from the leaves and stems of *Passiflora edulis* Sims by means of various chromatographic techniques. Their structures were identified as cyclopassifloside XVI (**1**), lanopassifloside I (**2**), and luteolin-8-*C*- β -boivinopyranosyl-4'-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**3**) on the basis of extensive spectroscopic analyses, including HR-MS, 1D- and 2D-NMR.

Keywords *Passiflora edulis* Sims; chemical constituent; triterpenoid; C-deoxyhexosyl flavone

紫果西番莲(*Passiflora aedulis* Sims)为西番莲科(Passiflorae)西番莲属植物, 多年生草质藤本, 原产大小安的列斯群岛, 现广植于热带、亚热带地区, 在我国台湾、广东、福建、云南等省区均有栽培^[1]. 近年来, 因紫果西番莲(*P. edulis* Sims)茎叶提取物在抗焦虑、抗氧化、抗炎及镇静方面表现出较好的药理效应而受到人们广泛关注^[2-5]. 为进一步探讨该植物对神经系统的作用, 本课题组前期采用小鼠强迫游泳实验和悬尾实验对 *P. edulis* Sims 茎及叶的 80%乙醇提取物进行了抗抑郁活性实验研究^[6], 并通过多种色谱技术分离得到一系列具有神经细胞保护活性的化合物^[7,8]. 本文报道 *P. edulis* Sims 茎叶丙酮提取物的水溶性部位中 3 个新化合物的提取分离及结构鉴定工作.

1 结果与讨论

化合物 **1** 为白色无定型粉末, 高分辨质谱(HR-ESIMS)显示该化合物准分子离子峰 1027.5075 [M+Na]⁺(计算值 C₄₉H₈₀O₂₁Na, 1027.5084), 推断其分子式为 C₄₉H₈₀O₂₁, 不饱和度为 10. 红外光谱(KBr 压片)显示羟基(3418, 3397 cm⁻¹)、羰基(1736, 1641 cm⁻¹)等的吸收峰. ¹H NMR 谱图(表 1)显示 3 个二重峰甲基信号 δ_{H} 0.91, 1.01, 1.08 (d, *J*=6.6 Hz, each 3H), 3 个单峰甲基质子信号 δ_{H} 0.85, 0.95, 1.67 (s, each 3H), 1 个环阿尔廷烷型三萜的亚甲基质子信号 δ_{H} 0.49 和 0.68 (d, *J*=4.0 Hz, each 1H)^[9], 2 个含氧的亚甲基信号 3.85 (br s, 1H)和 5.60 (dd, *J*=2.0, 4.5 Hz, 1H), 三个糖的端基质子信号 δ_{H} 6.50 (d, *J*=7.6 Hz, 1H, H-1'), 6.32 (d, *J*=7.8 Hz, 1H, H-1''), 5.50

* Corresponding author. E-mail: hujiangmiao@mail.kib.ac.cn

Received August 9, 2017; revised September 3, 2017; published online October 20, 2017.

Project supported by the Young and Middle-aged Academic and Technical Leaders of Yunnan Province (No. 2015HB093) and the Anhui Province College Excellent Young Talents Fund (No. 2013SQRL041ZD).

云南省中青年学术技术带头人后备人才(No. 2015HB093)和安徽省高校省级优秀青年人才基金(No. 2013SQRL041ZD)资助项目.

(d, $J=7.7$ Hz, 1H, H-1''), 提示化合物分子中含有 3 个糖分子; ^{13}C NMR (DEPT)谱(表 1)显示 49 个碳信号, 归属为 7 个季碳(含 2 个羰基碳信号), 8 个次甲基(含 2 个氧取代信号), 10 个亚甲基, 6 个甲基和 3 个己糖分子. 酸水解结果表明, 该糖分子均为吡喃葡萄糖^[6,10], 且通过 β -键连接. 化合物 **1** 的 NMR 谱图与 cyclopassifloside II^[7,11]比较, 仅 C-17 位连接的侧链有变化. 仔细核对数据发现: 化合物 cyclopassifloside II 中 C-24 位含氧取代的季碳信号及 C-31 的羟甲基信号消失, 分别在高场区出现一个次甲基碳信号(δ_{C} 53.5)和低场区出现一个羰基信号(δ_{C} 174.8); ^1H - ^1H COSY 谱(图 1)中观测到 H-23/H-24/H-25 相关, 结合 HSQC 谱, 证实了 δ_{C} 53.5 的碳信号为 C-24 次甲基; HMBC 谱(图 1)中观测到 δ_{H} 2.53 (H-24)与 C-22, C-25, C-26 及和 δ_{C} 174.8 有远程相关, 推测化合物 **1** 的 C-31 位为羰基. 此外, HMBC 谱中呈现糖端基质子信号 δ_{H} 6.32 (d, $J=7.8$ Hz, 1H)与羰基碳原子信号 δ_{C} 174.8 (C-31), δ_{H} 5.50 (d, $J=7.7$ Hz, 1H)与碳原子信号 δ_{C} 81.8 (d, C-2'')以及 δ_{H} 6.50 (d, $J=7.6$ Hz, 1H)与羰基碳原子信号 δ_{C} 176.7 (C-28)有远程相关, 葡萄糖分子均通过 β -键与相应的碳原子相连. 化合物 **1** 的核磁数据通过 HSQC、HMBC 和 ^1H - ^1H COSY 等二维相关谱来确定. 综上所述, 化合物 **1** 的结构被鉴定为 cyclopassifloside XVI (图 1).

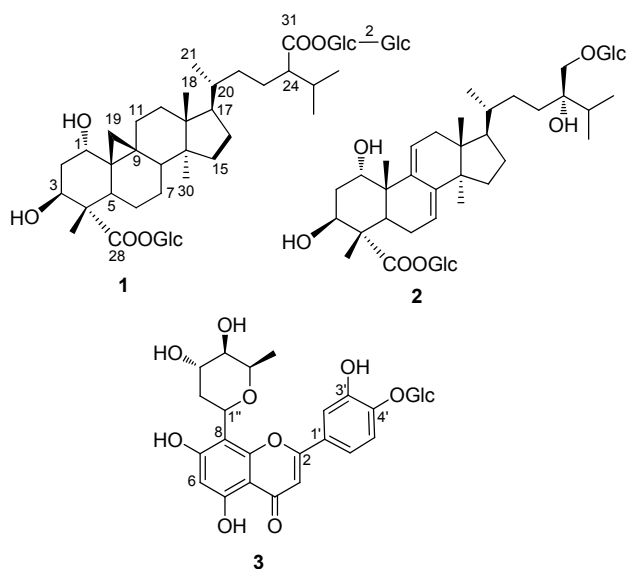


图 1 化合物 1~3 的结构
Figure 1 Structures of compounds 1~3

化合物 **2** 为白色无定型粉末, (+)-HR-ESIMS 给出分子式为 $\text{C}_{43}\text{H}_{70}\text{O}_{16}$ (m/z 865.4579, 计算值 $\text{C}_{43}\text{H}_{70}\text{O}_{16}\text{Na}$, 865.4556), 不饱和度为 9. 化合物 **2** 的 ^1H NMR 谱图(表 1)在高场区与化合物 **1** 的十分相似, 唯一不同的是化合物 **1** 中的环阿廷烷型三萜的 H-19 的 2 个氢质子信

号在 **2** 的谱图中消失, 而在高场区增加了一组甲基单峰信号 δ_{H} 1.20 (s, 3H), 推测该甲基信号可能由环阿廷烷型三萜的 C-9, C-10, C-19 组成的三元环开裂形成, 经观测 HMBC 谱(图 2)中氢质子(δ_{H} 1.20)与碳信号 δ_{C} 72.5 (C-1), 142.3 (C-9), 44.2 (C-10), 41.0 (C-5)有远程相关, 证实了该推测的正确性. 根据 ^1H - ^1H COSY(图 2)中观测到的 H-5/H-6/H-7, H-11/H-12 相关信号和 HMBC 中观测到的烯烃质子 δ_{H} 5.43 (d, $J=6.0$ Hz, 1H, H-7)与 C-5 和 C-9 以及 δ_{H} 5.67 (m, overlapped, 1H, H-11)与 C-10 的相关信号, 推测分子结构中存在 C-7-C-8-C-9-C-11 的异环共轭双键存在. 除此之外, 化合物的核磁数据与 cyclopassifloside III 的文献数据^[11]比较基本一致. 因此, 化合物 **2** 的结构被鉴定为 lanopassiflora I (图 1).

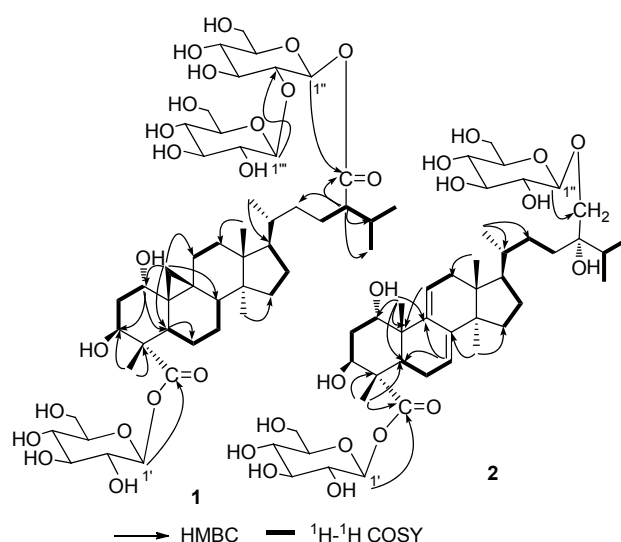


图 2 化合物 1 和 2 的关键 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 相关
Figure 2 Key ^1H - ^1H COSY and HMBC correlations of compounds 1 and 2

化合物 **3** 为黄色无定型粉末, (-)-HR-ESIMS 给出化合物的分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$ (测量值 577.1553 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$, 计算值 577.1557), 不饱和度为 13. 紫外光谱 210, 248, 273 和 334 nm 处有最大吸收提示黄酮骨架的存在. ^1H NMR 谱中呈现一个 ABX 系统信号: δ_{H} 8.26 (d, $J=2.1$ Hz, 1H, H-2'), 7.95 (dd, $J=8.4, 2.1$ Hz, 1H, H-6') 和 7.69 (d, $J=8.4$, 1H, H-5'), 2 个单峰质子 δ_{H} 6.76 (s) 和 7.05 (s), 2 个糖分子的端基质子信号 δ_{H} 6.31 (dd, $J=12.0, 2.4$ Hz) 和 5.70 (d, $J=7.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR 谱中(表 2)给出 27 个碳信号, 其中 15 个碳信号归属为黄酮的母核, 余下的碳信号归属为一组葡萄糖分子和一组去氧己糖分子. 化合物 **3** 的图谱与 luteolin-8-C- β -boivinopyranoside^[8]十分相似, 不同点在于 **3** 较文献化合物多出一组葡萄糖分子信号. 仔细核对数据发现, 葡萄糖端基质子 δ_{H} 5.70 (d, $J=7.8$ Hz, H-1'')及芳香质子 δ_{H} 8.26 (H-2') 和 7.95 (H-6')

表 1 化合物 1 和 2 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 核磁数据(pyridine- d_5)
 Table 1 ^1H NMR and ^{13}C NMR (600/150 MHz, pyridine- d_5) data of compounds 1 and 2

No.	1		2	
	δ_{C}	δ_{H} (J in Hz)	δ_{C}	δ_{H} (J in Hz)
1	72.4 (d)	3.85 (br s, 1H)	72.5 (d)	4.53 (br s, 1H)
2	38.3 (t)	2.43 (br dd, α -H, 12.6, 11.4) 2.24(br t, β -H, 12.6)	35.1 (t)	2.54 (br dd, α -H, 12.6, 11.4) 2.41(br t, β -H, 12.6)
3	70.7 (d)	5.60 (dd, 1H, 12.0, 4.5)	69.9 (d)	5.65 (dd, 11.4, 4.2)
4	56.4 (s)		55.4 (s)	
5	37.7 (d)	3.34 (m, 1H)	41.0 (d)	3.04 (dd, 1H, 12.6, 3.6)
6	23.1 (t)	1.83, 1.08 (m, each 1H)	24.9 (t)	2.59, 2.50 (m, each 1H)
7	25.7 (t)	1.07, 0.99 (m, each 1H)	121.2 (d)	5.53 (d, 1H, 6.0)
8	48.5 (d)	1.39 (m, 1H)	143.5 (s)	
9	20.9 (s)		142.3 (s)	
10	30.1 (s)		44.2 (s)	
11	26.2 (t)	2.70, 1.38 (m, each 1H)	118.8 (d)	5.67 (m, 1H)
12	33.2 (t)	1.71, 1.63 (m, each 1H)	38.5 (t)	2.19 (dd, 1H, 12.0, 6.6) 2.19 (d, 1H, 12.0, 6.6)
13	49.1 (s)		44.4 (s)	
14	45.5 (s)		51.0 (s)	
15	35.9 (t)	1.18, 1.11 (m, each 1H)	32.1 (t)	1.53, 1.18 (m, 1H each)
16	28.4 (t)	1.97, 1.34 (m, each 1H)	28.5 (t)	1.94, 1.27 (m, 1H each)
17	52.7 (d)	1.59 (m, 1H)	51.8 (d)	1.55 (m, 1H)
18	18.4 (q)	0.95 (s, 3H)	16.5 (q)	0.60 (s, 3H)
19	30.1 (t)	0.68, 0.49 (d, each 1H, 4.0)	24.5 (q)	1.20 (s, 3H)
20	37.0 (d)	1.39 (m, 1H)	37.9 (d)	1.35 (m, 1H)
21	18.7 (q)	0.91 (d, 3H, 6.6)	19.3 (q)	0.94 (d, 3H, 6.6)
22	26.6 (t)	1.81, 1.73 (m, each 1H)	30.2 (t)	1.82, 1.18 (m, each 1H)
23	34.7 (t)	1.76, 1.23 (m, each 1H)	32.3 (t)	1.94, 1.77 (m, each 1H)
24	53.5 (d)	2.53 (m, 1H)	76.0 (s)	
25	30.5 (d)	2.23 (d, 1H, 6.6)	33.7 (d)	2.20 (m, 1H, 6.6)
26	20.4 (q)	1.01 (d, 3H, 6.6)	17.8 (q)	1.14 (m, 1H, 6.6)
27	20.8 (q)	1.08 (d, 1H, 6.6)	18.0 (q)	1.12 (m, 1H, 6.6)
28	176.7 (s)		178.2 (s)	
29	9.7 (q)	1.67 (s, 3H)	12.7 (q)	1.82 (s, 3H)
30	19.6 (q)	0.85 (s, 3H)	25.4 (q)	0.77 (s, 3H)
31	174.8 (s)		75.6 (t)	4.34, 3.97 (d, each 1H, 10.2)
1'	96.5 (d)	6.50 (d, 1H, 7.6)	97.2 (d)	6.48 (d, 1H, 8.4)
2'	74.7 (d)	4.16 (m, 1H)	74.8 (d)	4.16 (m, 1H)
3'	79.6 (d)	4.01 (m, 1H)	79.1 (d)	4.28 (m, 1H)
4'	71.1 (d)	4.37 (m, 1H)	71.2 (d)	4.36 (m, 1H)
5'	79.1 (d)	3.96 (m, 1H)	80.1 (d)	4.00 (m, 1H)
6'	62.3 (t)	4.37 (m, 2H)	62.3 (t)	4.37 (m, 2H)
1''	93.6 (d)	6.32 (d, 1H, 7.8)	106.6 (d)	5.02 (d, 1H, 7.8)
2''	81.8 (d)	4.35 (m, 1H)	75.9 (d)	4.13 (m, 1H)
3''	78.5 (d)	4.23 (m, 1H)	79.2 (d)	3.99 (m, 1H)
4''	70.8 (d)	4.27 (m, 1H)	72.1 (d)	4.28 (m, 1H)
5''	78.4 (d)	4.16 (m, 1H)	79.2 (d)	4.01 (m, 1H)
6''	62.2 (t)	4.37 (m, 2H)	63.2 (t)	4.60 (dd, 1H, 11.4, 2.4) 4.41 (dd, 1H, 11.4, 6.0)
1'''	105.5(d)	5.50 (d, 1H, 7.7)		
2'''	76.1 (d)	4.05 (m, 1H)		
3'''	78.5 (d)	3.95 (m, 1H)		
4'''	72.4 (d)	4.16 (m, 1H)		
5'''	78.5 (d)	4.28 (m, 1H)		
6'''	63.5 (t)	4.60 (dd, 1H, 11.4, 2.4) 4.38 (m, 1H)		

表 2 化合物 3 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 核磁数据(pyridine- d_5)
Table 2 ^1H NMR and ^{13}C NMR (600/150 MHz, pyridine- d_5) data of compound 3

No.	δ_{C}	δ_{H} (J in Hz)	No.	δ_{C}	δ_{H} (J in Hz)
2	164.5 (s)		6'	119.9 (d)	7.95 (dd, 1H, 8.4, 2.1)
3	105.1 (d)	7.05 (s, 1H)	1''	69.7 (d)	6.31 (dd, 1H, 12.0, 4.0)
4	183.6 (s)		2''	34.3 (t)	3.09 (td, 1H, 13.8, 12.0, 2.4)
5	162.4 (s)		3''	68.9 (d)	4.71 (br d, 1H, 3.0)
6	100.7 (d)	6.77 (s, 1H)	4''	71.2 (d)	4.01 (br s, 1H)
7	164.0 (s)		5''	73.1 (d)	4.72 (br q, 1H, 6.6)
8	107.7 (s)		6''	18.3 (q)	1.59 (d, 1H, 6.6)
9	155.1 (s)		1'''	106.6 (d)	5.70 (d, 1H, 7.8)
10	105.7 (s)		2'''	75.9 (d)	4.22 (m, 1H)
1'	126.9 (s)		3'''	79.2 (d)	4.36 (m, 1H)
2'	116.1 (d)	8.26 (d, 1H, 2.1)	4'''	72.1 (d)	4.38 (m, 1H)
3'	149.8 (s)		5'''	79.2 (d)	4.04 (m, 1H)
4'	150.1 (s)		6'''	63.2 (t)	4.51 (dd, 1H, 12.0, 1.8)
5'	118.0 (d)	7.69 (d, 1H, 8.4)			4.43 (dd, 1H, 12.0, 4.8)

与碳信号 δ_{C} 150.1 (C-4') (图 3) 相关, 推断葡萄糖分子通过氧原子与苷元 C-4' 位相连. 因此, 化合物 3 被鉴定为 luteolin-8-C- β -boivinopyranosyl-4'-O- β -D-glucopyranoside.

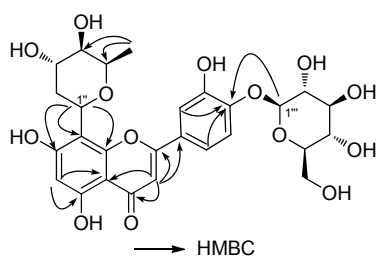


图 3 化合物 3 的关键 HMBC 相关

Figure 3 Key HMBC correlations of compound 3

2 结论

从紫果西番莲 *Passiflora edulis* Sims 茎和叶的丙酮提取物的水溶性部位分离鉴定了 3 个新苷类化合物, 包括 2 个三萜苷和 1 个 2,6-二去氧己糖黄酮碳苷. 通过前期实验及相关文献报道可知紫果西番莲茎叶中富含的环阿廷烷型三萜、黄酮及其苷类化合物具有神经系统保护活性, 本研究在紫果西番莲抗抑郁药效物质基础研究上具有一定的价值与意义.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Horiba Jascomodel 1020 旋光仪; 岛津 UV-2401PC 紫外光谱仪; Bruker Tensor 27 FT-IR 型红外光谱仪; DRX-500 和 Bruker AvanceIII-600 型超导核磁共振仪, TMS(四甲基硅烷)作内标, 化学位移以 δ 表示并以相应

的残余溶剂峰作为参照; Shimadzu LCMS-IT-TOF 质谱仪; 正相柱色谱硅胶(200~30 目)和薄层色谱硅胶 G 板(青岛海洋化工厂); LiChroprep RP-18 (40~63 μm , Merck); Sephadex LH-20 (Amersham Biosciences, Uppsala).

3.2 实验样品

紫果西番莲茎和叶于 2009 年 6 月采自中国科学院昆明植物研究所植物园, 经中国科学院昆明植物研究所刘恩德博士鉴定为紫果西番莲(*P. edulis* Sims)的地上部分. 标本存放于中国科学院昆明植物研究所药用植物资源化学研究组, 标本号为(KUM 0368034).

3.3 提取与分离

自然阴干的紫果西番莲茎叶 5.7 kg, 粉碎后用 20 L 70%含水丙酮室温浸提 5 次, 每次 1 d, 浸提液减压回收溶剂后得浸膏 752 g. 取浸膏 700 g, 分散于 2.5 L 水中, 依次用乙酸乙酯和正丁醇各 2.5 L, 萃取 3 次, 回收溶剂得乙酸乙酯和正丁醇部位; 水部分减压回收至无醇味, 加水溶解, 过滤, 水溶液经 D101 大孔树脂柱, 2 倍体积水洗脱后, 续用 90%乙醇洗脱, 减压回收乙醇, 得到水部位浸膏. 取水部位浸膏(78 g), 加 50%乙醇溶解, 吸附于 150 g 硅胶, 经硅胶柱色谱(20 cm \times 120 cm, 750 g), 氯仿-甲醇梯度洗脱($V:V=10:1\sim 1:1$), 得到 5 个组份(Fr.A~Fr.E). Fr.C (7.0 g)经硅胶柱色谱(4.0 cm \times 70 cm, 120 g)用氯仿-甲醇($V:V=4:1\sim 7:3$)梯度洗脱, 得到 3 个组分(Fr.C-1~Fr.C-3), Fr.C-2 (1.52 g)经 Sephadex LH-20 色谱柱(2.0 cm \times 125 cm, 95 g), 用甲醇-水($V:V=90:10$)洗脱, 得到 3 个组分(Fr.C-2-1~Fr.C-2-3). Fr.C-2-2 (0.36 g)经硅胶柱色谱(2.0 cm \times 25 cm, 20 g)用氯仿-甲醇-水($V:V:V=7:3:1$, 下层)洗

脱, 得到化合物 **2** (5 mg); Fr.C-2-3 (0.21 g) 经硅胶柱色谱 (2.0 cm×25 cm, 20 g), 氯仿-甲醇-甲酸 ($V:V:V=75:25:0.1$) 洗脱得到化合物 **3** (3 mg). Fr.E (12.0 g) 经硅胶柱色谱 (6.0 cm×45 cm, 240 g), 氯仿-甲醇 ($V:V=75:25\sim70:30$) 梯度洗脱, 得到 4 个组分 (Fr.E-1~Fr.E-4). Fr.E-3 (1.42 g) 经 Rp-18 gel 柱色谱 (3.0 cm×30 cm, 80g), 甲醇-水 ($V:V=40:60\sim50:50$) 梯度洗脱, 得到的 Fr.E-4-2 (0.03 g) 经硅胶柱色谱 (2.0 cm×25 cm, 20 g), 氯仿-甲醇-水 ($V:V:V=65:35:10$, 下层) 洗脱化合物 **1** (4 mg).

Cyclopassifloside XVI (**1**): 白色无定型粉末. $[\alpha]_D^{19.6} +16.8$ (c 0.013, MeOH); UV (MeOH) λ_{\max} [$\log(\epsilon/L\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$]: 201.0 (4.17), 254.4 (4.12) nm; ^1H NMR 和 ^{13}C NMR (pyridine- d_5 , 500/125 MHz) 数据见表 1; IR (KBr) ν_{\max} : 3418, 3397, 2933, 2875, 1736, 1641, 1462, 1421, 1376, 1252, 1075 cm^{-1} ; (+)-HR-ESIMS calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{80}\text{O}_{21}\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1027.5084, found 1027.5075.

Lantpassifloside I (**2**): 白色无定型粉末. $[\alpha]_D^{24.4} +11.5$ (c 0.0138, MeOH); UV (MeOH) λ_{\max} [$\log(\epsilon/L\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$]: 200.4 (3.85), 245.2 (4.00) nm; ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据见表 1; IR (KBr) ν_{\max} : 3438, 3426, 2956, 2932, 2880, 1729, 1631, 1449, 1431, 1383, 1241, 1162, 1075, 1053 cm^{-1} ; (+)-HR-ESIMS calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{70}\text{O}_{16}\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 865.4556, found 865.4579.

Luteolin-8- C - β -boivinopyranosyl-4'- O - β - D -glucopyranoside (**3**): 淡黄色无定型粉末. $[\alpha]_D^{24.4} +1.18$ (c 0.013, MeOH); UV (MeOH) λ_{\max} [$\log(\epsilon/L\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$]: 210 (4.38), 248 (4.12), 273 (4.24), 334 (4.18) nm; ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据见表 2; IR (KBr) ν_{\max} : 3441, 1751, 1655, 1504, 1385, 1071 cm^{-1} ; (-)-HR-ESIMS calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_{14}$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 577.1557, found 577.1553.

3.4 酸水解

取化合物 **1** 和 **2** 各 2 mg, 溶解于 2 mL 的甲醇中, 加

入 10% 盐酸 2 mL, 回流 4 h. 冷却后, 加水 4 mL 稀释, 乙酸乙酯萃取 (5 mL×3), 水部位加入 5% NaHCO_3 调节成中性, 减压浓缩得到水解产物. 残渣加甲醇溶解, 经 TLC 检测 [$V(n\text{-BuOH}):V(\text{HOAc}):V(\text{H}_2\text{O})=4:1:5$, 上层, $R_f=0.45$, 苯胺-邻苯二甲酸试剂显色] 与葡萄糖标准品在相同的位置显示相同颜色的斑点; 残渣经 Rp-18 色谱柱, 20% 的甲醇洗脱, 减压回收溶剂后测得 $[\alpha]_D^{22.5} +40.1$ (c 0.07, MeOH).

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **1~3** 的 ^1H NMR, ^{13}C NMR, HSQC, HMBC, ^1H - ^1H COSY 及 HR-ESIMS 等谱图. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载.

References

- [1] Editoria Committee of Flora Reipublicae Popularis Sinicae *Flora Reipublicae Popularis Sinicae*, Vol. 52, Academic Press, Beijing, 1999, p. 97 (in Chinese). (中国科学院中国植物志编委会, 中国植物志, 52 卷, 科学出版社, 北京, 1999, p. 97.)
- [2] Li, H.W.; Zhou, P.; Yang, Q. Q.; Shen, Y.; Deng, J.; Li, L.; Zhao, D. *J. Ethnopharmacol.* **2011**, *133*, 1085.
- [3] Montanher, A. B.; Zucolotto, S.M.; Schenkel, E. P.; Fröde, T. S. *J. Ethnopharmacol.* **2007**, *109*, 281.
- [4] Rudnicki, M.; De Roberto, O. M.; Pereira, T. V.; Reginatto, F. H.; Dal-Pizzol, F.; Fonseca Moreira, J. C. *Food Chem.* **2007**, *100*, 719.
- [5] Cotrim, M. D.; Martins, M. A.; Figueiredo, I. V.; Cavadas, C.; Fontes Rebeiro, C. A.; Proença da Cunha, A.; Caramona, M. M.; Macedo, T. R. A. *Pharmacol. Res.* **1995**, *31*, 266.
- [6] Wang, C.; Xu, F. Q.; Shang, J. H.; Xiao, H.; Fan, W. W.; Dong, F. W.; Hu, J. M.; Zhou, J. *J. Ethnopharmacol.* **2013**, *148*, 812.
- [7] Xu, F. Q.; Wang, N.; Fan, W. W.; Zi, C. T.; Zhao, H. S.; Hu, J. M.; Zhou, J. *Fitoterapia* **2016**, *115*, 122.
- [8] Xu, F. Q.; Wang, C.; Yang, L. P.; Luo, H. R.; Fan, W. W.; Zi, C. T.; Dong, F. W.; Hu, J. M.; Zhou, J. *Food Chem.* **2013**, *136*, 94.
- [9] Gutierrez-Lugo, M. T.; Maya, P. S.; William, M. M.; Timmermann, B. N. *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 872.
- [10] Pan, L. L.; Fang, P. L.; Zhang, X. J.; Ni, W.; Li, L.; Yang, L. M.; Chen, C. X.; Zheng, Y. T.; Li, C.T.; Hao, X. J.; Liu, H.Y. *J. Nat. Prod.* **2011**, *74*, 1508.
- [11] Yoshikawa, K.; Katsuta, S.; Mizumori, J.; Arihara, S. *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 1229.

(Zhao, X.)