

## 石榴花化学成分的研究

周彩虹<sup>1</sup>, 金晨<sup>2</sup>, 赵艳红<sup>1</sup>, 熊瑶<sup>1</sup>, 李彤<sup>1</sup>, 张凌<sup>1\*</sup>

(1. 江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004; 2. 江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室, 江西 南昌 330004)

**摘要:** 目的 研究石榴 *Punica granatum* L. 花的化学成分。方法 石榴花 60% 乙醇提取物采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS、半制备液相、重结晶等进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为  $\beta$ -1, 4, 6-三-*O*-没食子酰基葡萄糖 (1)、butylbrevifolin carboxylate (2)、短叶苏木酚酸甲酯 (3)、短叶苏木酚 (4)、 $\beta$ -1, 6-二-*O*-没食子酰基葡萄糖 (5)、鞣花酸 (6)、鹰嘴豆芽素 A (7)、retusin-8-methylether (8)、蒲公英赛醇 (9)、谷甾醇 (10)、 $\beta$ -谷甾醇棕榈酸酯 (11)、crispin A (12)。结论 化合物 1~3、7~12 为首次从石榴属植物中分离得到, 化合物 1~4、7~12 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 石榴; 花; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2020)01-0102-05

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2020.01.022

## Chemical constituents from the flowers of *Punica granatum*

ZHOU Cai-hong<sup>1</sup>, JIN Chen<sup>2</sup>, ZHAO Yan-hong<sup>1</sup>, XIONG Yao<sup>1</sup>, LI Tong<sup>1</sup>, ZHANG Ling<sup>1\*</sup>

(1. School of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 2. Key Laboratory for Modern Preparation of TCM, Ministry of Education, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

**ABSTRACT: AIM** To study the chemical constituents from the flowers of *Punica granatum* L.. **METHODS** The 60% ethanol extract from *P. granatum* was isolated and purified by silica, Sephadex LH-20, ODS, semi-preparative HPLC and recrystallization, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Twelve compounds were isolated and identified as  $\beta$ -1, 4, 6-tri-*O*-galloyl-*D*-glucose (1), butylbrevifolin carboxylate (2), methy brevifolincarboxylate (3), brevifolin (4), 1, 6-di-*O*-galloyl- $\beta$ -*D*-glucopyranose (5), ellagic acid (6), biochanin A (7), retusin-8-methylether (8), taraxerol (9), sitosterol (10),  $\beta$ -sitosterol palmitate (11), crispin A (12). **CONCLUSION** Compounds 1-3, 7-12 are isolated from genus *Punica* for the first time, and compounds 1-4, 7-12 are isolated from this plant for the first time.

**KEY WORDS:** *Punica granatum* L; flowers; chemical constituents; isolation and identification

石榴花又名榴花, 酸石榴花, 有大红、桃红、橙黄、粉红、雪白等颜色, 以火红色最多。石榴花为石榴科石榴属植物石榴 *Punica granatum* L. 的干燥花瓣, 是维吾尔族常用药材, 维语名阿娜尔、古丽娜。石榴在 5~7 月开花, 花期长, 开花量大, 不能结果的钟状花和部分筒状花会自然脱落, 因此

石榴花资源丰富, 极具开发价值<sup>[1]</sup>。维医认为, 其性质二级干寒, 具有收敛止泻、止汗止血的作用, 常用于腹泻日久; 外用于治疗出血不止、口舌生疮、脱肛痔疮、口臭牙疼、皮肤瘙痒。另外, 这种花还被用于治疗早生白发的年轻人。

石榴花被收载于 1999 年版《卫生部药品标

收稿日期: 2019-01-07

基金项目: 江西省 2011 协同创新中心项目 (JXXT201402019); 江西省教育厅课题 (170699)

作者简介: 周彩虹 (1993—), 女, 硕士生, 研究方向为天然药物化学。E-mail: 1101427151@qq.com

\* 通信作者: 张凌 (1959—), 女, 教授, 从事药物化学成分和质量标准研究。Tel: (0791) 87118731, E-mail: dw64810@163.com

网络出版日期: 2019-06-28

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1368.R.20190627.1503.004.html>

准·维吾尔药分册》、2005年版《中华本草·维吾尔药卷》<sup>[2]</sup>。现代药理研究表明,石榴花提取物在抗炎、保肝、治疗糖尿病及其并发症、预防心血管疾病等方面有较好功效<sup>[3]</sup>,因此研究其化学成分及药效物质基础极为重要,但是目前关于其化学成分的研究较少,其有效成分以多酚、黄酮为主<sup>[4]</sup>,主要存在于乙酸乙酯和正丁醇部位<sup>[5]</sup>。本课题组前期建立了不同产地古丽娜的HPLC指纹图谱,为构建其质量评价体系提供参考<sup>[6]</sup>,同时在石榴花乙酸乙酯部位中首次分离得到8-甲雷杜辛,7-羟基-4',6-二甲氧基异黄酮、刺芒柄花素、三粒小麦黄酮、蒲公英萜酮、D-半乳糖醇等<sup>[7]</sup>。本实验用60%乙醇提取石榴花,在石油醚、正丁醇部位分离得到12个化合物,其中1~4、7~12为首次从该植物中分离得到,1~3、7~12为首次从石榴属植物中分离得到。

## 1 材料

Mercury 600型核磁共振仪(美国Varian公司);Agilent 1260型高效液相色谱仪(美国Agilent公司);RE-201型旋转蒸发器、ZF<sub>7</sub>三用紫外分析仪(杭州瑞佳精密科学仪器有限公司);HC-150T2型高效多功能粉碎机(永康市绿可食品机械有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(上海精密实验设备有限公司);HH-6型数显恒温水浴锅(国华电器有限公司);AB104-N型电子天平(万分之一,瑞士Mettler-Toledo公司)。柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶G、D101型大孔吸附树脂(青岛海洋化工厂)。CMC-Na黏合剂(国药集团化学试剂有限公司);显色剂10%硫酸-乙醇(自制);Sephadex LH-20凝胶(美国GE公司)。氘代试剂(美国CIL公司);甲醇(色谱纯,西陇科学股份有限公司);其他试剂均为分析纯。

石榴花购于新疆和田、喀什、叶城等地,经新疆医科大学兰卫教授鉴定为石榴科植物石榴 *Punica granatum* L. 的干燥花瓣。

## 2 提取与分离

取8 kg干燥花瓣,用高效多功能粉碎机粉碎,60%乙醇60℃加热回流提取2次,每次60 min,提取液用纱布过滤,合并滤液,减压浓缩得总浸膏。用适量水将总浸膏超声混悬,分别用等体积的石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取至无色,回收溶剂得正丁醇部位浸膏(867.7 g)和石油醚部位浸膏(43.9 g)。

正丁醇萃取部位浸膏经AB-8大孔树脂,以乙

醇-水(5%、30%、40%、60%、90%)梯度洗脱得到5个馏分Fr.1~Fr.5。馏分Fr.4(273.34 g)过硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(100:1~0:1)梯度洗脱,得6个馏分Fr.4.1~Fr.4.6。其中Fr.4.4经中压ODS、反相柱色谱、Sephadex LH-20分离,再经半制备柱色谱[甲醇-水(25:75)],重结晶,得化合物1(9.25 mg)、5(8.00 mg);Fr.4.3经Sephadex LH-20,洗脱剂为甲醇,经薄层色谱检识,合并得7个馏分Fr.4.3.1~Fr.4.3.7,Fr.4.3.3过硅胶柱,经二氯甲烷-甲醇(8:1)洗脱,重结晶,得化合物2(10.31 mg)、6(6.13 mg);馏分Fr.5(37.13 g)经硅胶柱,二氯甲烷-甲醇(120:1、60:1、30:1、10:1、5:1、0:1)洗脱,经薄层色谱检识,合并得8个馏分Fr.5.1~Fr.5.8,Fr.5.3经Sephadex LH-20,得化合物12(8.24 mg);Fr.3(125.65 g)经中压ODS,以甲醇-水(5:95、30:60、50:50、80:20、0:100)梯度洗脱,得5个馏分Fr.3.1~Fr.3.5,Fr.3.3经半制备柱色谱[甲醇-水(30:70)],得化合物3(20.68 mg)、4(45.75 mg)。石油醚萃取部位(43.9 g)经硅胶柱,以石油醚-乙酸乙酯(200:1、150:1、100:1、80:1、50:1、25:1、10:1、5:1、0:1)梯度洗脱得10个馏分Fr.6~Fr.15,再经石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,反复过硅胶柱,重结晶得化合物7(4.38 mg)、8(5.57 mg)、9(6.01 mg)、10(12.10 mg)、11(15.28 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物1:白色粉末,FeCl<sub>3</sub>显色呈阳性,表明有酚羟基存在。ESI-MS  $m/z$ : 635.1 [M-H]<sup>-</sup>,分子式C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>18</sub>,根据其不饱和度和含氧个数推测该化合物为鞣质类。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.16(2H, s, H-galloyl), 7.11(2H, s, H-g-alloyl), 7.07(2H, s, H-galloyl)为苯环上质子信号,为6个两两对称的质子,推测其为没食子酸鞣质且为3个没食子酰基,5.79(1H, d,  $J=8.2$  Hz, glc-H-1), 5.23(1H, t,  $J=9.6$  Hz, glc-H-4), 4.45(1H, dd,  $J=12.4, 2.3$  Hz, glc-H-6), 4.23(1H, dd,  $J=12.4, 4.9$  Hz, glc-H-6), 4.06(1H, m, glc-H-5), 3.85(1H, t,  $J=9.3$  Hz, glc-H-3), 3.66(1H, m, glc-H-2)为糖上的氢信号;<sup>13</sup>C-NMR(151 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 166.9, 167.4, 168.1(3 $\times$ galloyl-CO)为3个没食子酰基上的羰基碳信号,146.4, 146.5, 146.5

(3× galloyl-C-3, 5), 139.9, 140.1, 140.1 (3× galloyl-C-4), 120.5, 121.0, 121.2 (3× galloyl-C-1), 110.3, 110.4, 110.6 (3× galloyl-C-2, 6) 为没食子酰基上的苯环碳信号, 63.6 (glc-C-6), 71.9 (glc-C-4), 74.1 (glc-C-2), 74.4 (glc-C-3), 76.0 (glc-C-5), 95.8 (glc-C-1) 为糖上碳信号。以上数据与文献 [8] 基本一致, 故鉴定为  $\beta$ -1, 4, 6-三-*O*-没食子酰基葡萄糖。

化合物 2: 黄色晶体。ESI-MS  $m/z$ : 347.1 [M-H]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.30 (1H, s, H-7), 4.41 (1H, dd,  $J=7.8, 2.0$  Hz, H-8), 4.06 (1H, dt,  $J=10.8, 6.7$  Hz, H-1a'), 3.98 (1H, dt,  $J=10.8, 6.5$  Hz, H-1a'), 2.99 (1H, dd,  $J=18.6, 7.8$  Hz, H-9a), 2.43 (1H, dd,  $J=18.6, 2.1$  Hz, H-9b), 1.51 (2H, m, H-2'), 1.22 (2H, m, H-3'), 0.82 (2H, t,  $J=7.4$  Hz, H-4'); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 13.5 (C-4'), 18.5 (C-3'), 29.9 (C-9), 37.1 (C-2'), 40.8 (C-8), 64.3 (C-1'), 108.0 (C-7), 113.0 (C-7a), 115.0 (C-3a), 138.6 (C-3), 140.3 (C-6), 143.7 (C-4), 145.7 (C-2), 149.6 (C-5), 160.2 (C-1), 171.9 (C-11), 193.0 (C-10)。以上数据与文献 [9] 基本一致, 故鉴定为 butylbrevifolin carboxylate。

化合物 3: 淡黄色针状结晶, FeCl<sub>3</sub> 显色呈阳性, 表明有酚羟基存在。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 10.89 (1H, s), 10.12 (1H, s), 10.06 (1H, s) 为 3 个酚羟基信号, 7.30 (1H, s) 为芳氢信号, 4.42 (1H, dd,  $J=7.8, 2.1$  Hz), 2.97 (1H, dd,  $J=18.7, 7.8$  Hz), 2.46 (1H, dd,  $J=4.1, 2.1$  Hz) 呈现 ABX 系的信号, 3.62 (3H, s) 表明分子中有 CH<sub>3</sub>O-片断; <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 37.0 (C-10), 40.6 (C-9), 108.1 (C-7), 113.0 (C-3a), 115.0 (C-7a), 138.4 (C-3), 140.3 (C-5), 143.6 (C-4), 145.8 (C-2), 149.7 (C-6), 160.1 (C-8), 172.5 (C=O), 193.0 (C-11)。以上数据与文献 [10] 基本一致, 故鉴定为短叶苏木酚酸甲酯。

化合物 4: 黄色晶体, ESI-MS  $m/z$ : 247.0 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.29 (1H, s, Ar-7), 3.16, 2.50 (各 2H, t, 环戊烯酮环上-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 23.9 (C-8), 33.0 (C-

9), 108.0 (C-7), 113.2 (C-7a), 115.5 (C-3a), 140.2 (C-3), 141.4 (C-6), 144.2 (C-4), 145.0 (C-2), 149.3 (C-5), 160.6 (C-1), 195.5 (C-10)。以上数据与文献 [11] 基本一致, 故鉴定为短叶苏木酚。

化合物 5: 白色粉末, FeCl<sub>3</sub> 显色呈阳性, 表明有酚羟基存在。ESI-MS  $m/z$ : 483.1 [M-H]<sup>-</sup>, 分子式 C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>14</sub>, 根据其不饱和度和含氧个数推测该化合物为鞣质类或黄酮苷类。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.14 (2H, s, H-galloyl), 7.08 (2H, s, H-galloyl) 为苯环上质子信号, 为 4 个两两对称的质子, 推测其为没食子酸鞣质且有 2 个没食子酰基, 5.69 (1H, d,  $J=7.4$  Hz, glc-H-1), 4.56 (1H, dd,  $J=12.1, 2.1$  Hz, glc-H-6), 4.41 (1H, dd,  $J=12.1, 5.0$  Hz, glc-H-6), 3.74~3.71 (1H, m, glc-H-5), 3.53~3.51 (3H, m, glc-H-2, 3, 4) 为糖上氢信号; <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 167.1, 168.4 (2× galloyl-CO) 为 2 个没食子酰基的羰基碳信号; 110.3, 110.7 (2× galloyl-C-2, 6), 120.7, 121.4 (2× galloyl-C-1), 140.0, 140.5 (2× galloyl-C-4), 146.6, 146.6 (2× galloyl-C-3, 5) 为没食子酰基上的苯环碳信号, 64.6 (glc-C-6), 71.3 (glc-C-4), 74.2 (glc-C-2), 76.6 (glc-C-5), 78.2 (glc-C-3), 96.1 (glc-C-1) 为糖上碳信号。以上数据与文献 [12] 基本一致, 故鉴定为  $\beta$ -1, 6-二-*O*-没食子酰基葡萄糖。

化合物 6: 黄棕色针状结晶。ESI-MS  $m/z$ : 301.0 [M-H]<sup>-</sup>, 分子式 C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 10.71 (2H, d, -OH), 7.46 (1H, s, H-3); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 107.7 (C-3, 3'), 110.3 (C-2, 2'), 112.3 (C-1, 1'), 136.4 (C-5, 5'), 139.6 (C-4, 4'), 148.1 (C-6, 6'), 159.2 (C-7, 7')。以上数据与文献 [13] 基本一致, 故鉴定为鞣花酸。

化合物 7: 黄色针状结晶, FeCl<sub>3</sub> 显色呈阳性, 表明有酚羟基。ESI-MS  $m/z$ : 283 [M-H]<sup>-</sup>, 分子式 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, 根据其不饱和度推测该化合物存在多个环状结构, 可能为黄酮类。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.87 (H, s, 5-OH), 8.23 (1H, s, H-2), 7.48 (2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-3', 5'), 6.24 (1H, s, H-8), 6.08 (1H, s, H-6), 3.78 (3H,

s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 55.0 (4'-OCH<sub>3</sub>), 94.23 (C-8), 100.0 (C-6), 112.2 (C-10), 113.5 (C-3', 5'), 121.4 (C-1'), 123.3 (C-3), 130.0 (C-2', 6'), 153.3 (C-2), 157.7 (C-9), 158.9 (C-4'), 161.7 (C-5), 171.7 (C-7), 179.2 (C-4)。以上数据与文献 [14] 基本一致, 故鉴定为鹰嘴豆芽素 A。

化合物 8: 淡黄色结晶。ESI-MS *m/z*: 299.1 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.99 (1H, s, H-5), 7.97 (1H, d, *J*=1.9 Hz, H-2), 7.50 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2', H-6'), 7.05 (1H, d, *J*=8.9 Hz, H-6), 6.98 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3', H-5'), 4.08 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>), 3.84 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 55.5 (4'-OCH<sub>3</sub>), 62.1 (8-OCH<sub>3</sub>), 113.9 (C-6), 114.1 (C-3', C-5'), 119.2 (C-10), 122.3 (C-5), 124.0 (C-1'), 124.9 (C-3), 130.3 (C-2', C-6'), 134.0 (C-8), 150.1 (C-9), 151.6 (C-2), 153.1 (C-7), 159.8 (C-4'), 175.9 (C-4)。以上数据与文献 [15] 基本一致, 故鉴定为 retusin-8-methyl-ether。

化合物 9: 白色无定型粉末 (三氯甲烷)。ESI-MS *m/z*: 425.3 [M-H]<sup>-</sup>, 分子式 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.53 (1H, dd, *J*=8.2, 3.2 Hz, H-15), 3.19 (1H, dd, *J*=11.4, 4.4 Hz, H-3), 2.03 (1H, dt, *J*=12.9, 3.3 Hz, H-16a), 1.91 (1H, dd, *J*=14.6, 3.2 Hz, H-16), 1.09 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 0.98 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.95 (3H, s, 23-CH<sub>3</sub>), 0.92 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 0.90 (6H, d, *J*=1.9 Hz, 27-CH<sub>3</sub>, 29-CH<sub>3</sub>), 0.82 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>), 0.80 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 15.6 (C-25), 15.6 (C-24), 17.6 (C-11), 18.9 (C-6), 21.5 (C-30), 26.1 (C-27), 27.3 (C-2), 28.1 (C-23), 28.9 (C-20), 30.0 (C-28), 30.1 (C-26), 33.2 (C-22), 33.5 (C-29), 33.8 (C-21), 35.0 (C-7), 35.9 (C-12), 36.8 (C-16), 37.7 (C-13), 37.8 (C-10), 37.9 (C-17), 38.1 (C-1), 38.9 (C-8), 39.1 (C-4), 41.4 (C-19), 48.9 (C-9), 49.4 (C-18), 55.7 (C-5), 79.2 (C-3), 117.0 (C-15), 158.2 (C-14)。以上数据与文献 [16] 基本一致, 故鉴定为蒲公英赛醇。

化合物 10: 白色针状结晶, 溶于氯仿, 在 UV

365 nm 下显浅暗斑, UV 254 nm 下无暗斑无荧光。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.35 (1H, m, H-6), 3.52 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 0.92 (3H, m, 21-CH<sub>3</sub>), 0.86 (3H, m, 29-CH<sub>3</sub>), 0.83 (3H, d, *J*=2.4 Hz, 26-CH<sub>3</sub>), 0.81 (3H, d, *J*=6.7 Hz, 27-CH<sub>3</sub>), 0.68 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 12.0 (C-18), 12.1 (C-29), 18.9 (C-21), 19.2 (C-27), 19.6 (C-19), 20.0 (C-26), 21.2 (C-11), 23.2 (C-28), 24.5 (C-15), 26.2 (C-23), 28.4 (C-16), 29.3 (C-25), 31.8 (C-2), 32.0 (C-7), 32.1 (C-8), 34.1 (C-22), 36.3 (C-20), 36.7 (C-10), 37.4 (C-1), 39.9 (C-12), 42.4 (C-13), 42.5 (C-4), 46.0 (C-24), 50.3 (C-9), 56.2 (C-17), 56.9 (C-14), 72.0 (C-3), 121.9 (C-6), 140.9 (C-5)。以上数据与文献 [17] 基本一致, 故鉴定为谷甾醇。

化合物 11: 无色针晶 (三氯甲烷)。EI-MS *m/z*: 654.2 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>45</sub>H<sub>80</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.35 (1H, d, *J*=5.0 Hz, H-6), 3.53 (1H, m, H-24), 2.35 (2H, t, H-4), 2.27 (2H, m, H-2'), 1.00 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, m, H-12), 0.88 (3H, m, H-16'), 0.84 (3H, s, H-26), 0.82 (3H, m, H-16'), 0.80 (3H, s, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 12.0 (C-18), 12.1 (C-29), 14.3 (C-16'), 18.9 (C-21), 19.2 (C-27), 19.6 (C-19), 20.0 (C-26), 21.2 (C-11), 22.9 (C-15'), 23.2 (C-28), 24.5 (C-15), 24.9 (C-3'), 26.2 (C-23), 28.4 (C-16), 29.2 (C-25), 29.3 (C-4', C-5'), 29.4 (C-6'), 29.5 (C-7'), 29.6 (C-8'), 29.8 (C-9'), 29.8 (C-10' ~ 13'), 31.8 (C-2), 32.0 (C-14'), 32.1 (C-8), 32.1 (C-7), 34.0 (C-22), 34.1 (C-2'), 36.3 (C-20), 36.7 (C-10), 37.4 (C-1), 39.9 (C-12), 42.4 (C-4), 42.5 (C-13), 46.0 (C-24), 50.3 (C-9), 56.2 (C-17), 56.9 (C-14), 72.0 (C-3), 121.9 (C-6), 140.9 (C-5), 178.7 (C-1')。以上数据与文献 [18] 基本一致, 故鉴定为 β-谷甾醇棕榈酸酯。

化合物 12: 无色无定形固体粉末 (甲醇)。EI-MS *m/s*: 713.3 [M]<sup>+</sup>, 分子式 C<sub>40</sub>H<sub>75</sub>NO<sub>9</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 5.76 (1H, dt, H-5), 5.38 (1H, m, H-2), 4.28 (1H, dd, H-

3), 3.89 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 3.87 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-1), 3.72 (1H, dd,  $J = 10.4, 3.8$  Hz, H-6''), 3.40~3.34 (1H, m, H-5''), 3.31~3.27 (1H, m, H-4''), 3.31~3.27 (1H, m, H-3''), 3.20 (1H, dd,  $J = 9.2, 7.8$  Hz, H-2''), 2.17 ~ 2.12 (2H, m, H-6), 2.12~2.03 (2H, m, H-9'), 2.02 ~ 1.97 (2H, m, H-6'), 1.75 ~ 1.69 (1H, m, H-3'), 1.58 ~ 1.54 (2H, m, H-4'), 1.25 (20H, br, H-7 ~ 16), 1.39 ~ 1.25 (2H, m, H-17), 1.39 ~ 1.25 (2H, m, H-5'), 1.39 ~ 1.25 (2H, m, H-18), 1.25 (6H, br, H-10' ~ 12'), 1.25 (2H, br, H-13'), 1.25 (2H, br, H-14'), 0.91 (3H, t,  $J = 6.9$  Hz, H-19), 0.91 (3H, t,  $J = 6.9$  Hz, H-15');  $^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 14.5 (C-19, C-15'), 23.8 (C-14'), 23.8 (C-18), 26.1 (C-4'), 27.9 (C-9'), 28.3 (C-6'), 30.3 ~ 30.9 (C-7-16, C-5', C-10' ~ 12'), 33.1 (C-13'), 33.1 (C-17), 33.7 (C-6), 35.9 (C-3'), 54.6 (C-2), 62.7 (C-6''), 69.7 (C-1), 71.6 (C-4''), 72.9 (C-3), 73.1 (C-2'), 75.0 (C-2''), 77.9 (C-3''), 78.0 (C-5''), 104.7 (C-1''), 129.9 (C-7'), 131.2 (C-4), 132.0 (C-8'), 134.4 (C-5), 177.2 (C-1'). 以上数据与文献 [19] 基本一致, 故鉴定为 *crispin A*。

参考文献:

[ 1 ] 张立华, 孙晓飞, 张艳侠, 等. 石榴花化学成分及生物活性研究进展[J]. 山东农业科学, 2009(3): 33-35; 50.  
[ 2 ] Huang T H, Peng G, Kota B P, *et al.* Pomegranate flower improves cardiac lipid metabolism in a diabetic rat model; role of lowering circulating lipids[J]. *Br J Pharmacol*, 2005, 145 (6): 767-774.  
[ 3 ] 李丽蓉, 金 晨, 廖 辉, 等. 石榴花(古丽娜)的研究

进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(10): 209-214.  
[ 4 ] 赵永昕, 热娜·卡斯木. 石榴花的药理作用研究进展[J]. 现代药物与临床, 2015, 30(10): 1303-1306.  
[ 5 ] Kaur G, Jabbar Z, Athar M, *et al.* *Punica granatum* (pomegranate) flower extract possesses potent antioxidant activity and abrogates Fe-NTA induced hepatotoxicity in mice [J]. *Food Chem Toxicol*, 2006, 44(7): 984-993.  
[ 6 ] 李丽蓉, 金 晨, 廖 辉, 等. 不同产地维药古丽娜 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中药材, 2017, 40(3): 630-633.  
[ 7 ] 黄 斌, 金 晨, 何玉琴, 等. 石榴花的化学成分分离鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(1): 56-59.  
[ 8 ] 杨国红, 陈道峰. 紫地榆的化学成分及其抗艾滋病病毒活性[J]. 中草药, 2007, 38(3): 352-354.  
[ 9 ] 雷 翔, 盛亚丽, 王红刚. 千根草化学成分研究 II [J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(11): 1873-1876.  
[ 10 ] 娄可芹, 唐文照, 王晓静. 臭桃花化学成分研究[J]. 中药材, 2012, 35(10): 1605-1607.  
[ 11 ] 张 悦, 徐怀双, 范冬立, 等. 使君子的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2015, 32(7): 515-518.  
[ 12 ] Li C W, Dong H J, Cui C B. The synthesis and antitumor activity of twelve galloyl glucosides [J]. *Molecules*, 2015, 20(2): 2034-60.  
[ 13 ] 沙东旭, 刘英华, 王龙顺, 等. 叶下珠化学成分的研究[J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(3): 176-178.  
[ 14 ] 王康华, 张英涛, 杨秀伟, 等. 妇科千金方化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(11): 2300-2312.  
[ 15 ] 李小珍, 晏永明, 庄小翠, 等. 云南寻甸产臭参中化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(11): 1858-1866.  
[ 16 ] 王延亮, 段松冷, 张庆英, 等. 岩木瓜茎干的化学成分研究[J]. 中草药, 2014, 45(3): 333-336.  
[ 17 ] Ricardo L L, Bernardi D I, Mantovanelli G C, *et al.* Phytochemical investigation and phytotoxic activity of aerial parts of oilseed radish (*Raphanus sativus* var. *oleifer* Stokes) [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2018, 78: 52-58.  
[ 18 ] 陈铭祥, 杨雪梅, 关 睿, 等. 独子藤根皮化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2018, 53(15): 1265-1272.  
[ 19 ] 古海刚, 戴好富, 白红进, 等. 红树植物角果木内生真菌 J62 生物活性成分研究[J]. 中国海洋药物, 2014, 33(4): 21-27.