吐鲁番锦鸡儿地上部分化学成分的研究

贾月梅¹, 李雪征², 贾新岳³, 独孤佳秀², 石明辉³, 贾晓光^{3*}, 潘 兰^{3*}

(1. 新疆维吾尔自治区市场监督管理评价中心, 新疆 乌鲁木齐 830002; 2. 延边大学附属医院药学部, 吉林 延吉 133000; 3. 新疆维吾尔自治区中药民族药研究所, 新疆 乌鲁木齐 830002)

摘要: 目的 研究吐鲁番锦鸡儿 *Caragana turfanensis* (Krassn.) Kom. 地上部分的化学成分。方法 吐鲁番锦鸡儿地上部分 95% 乙醇提取物采用硅胶、HPLC 和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 17 个化合物, 分别鉴定为白藜芦醇 (1)、白杉皮醇 (2)、maakoline (3)、kompasinol A (4)、丁香树脂酚葡萄糖苷 (5)、双环氧木脂素 (6)、南烛木树脂酚 (7)、山柰酚 (8)、芦丁 (9)、异山柰素-7-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷 (10)、桂皮酸 (11)、对羟基桂皮酸 (12)、对羟基苯甲酸 (13)、丁香酸吡喃葡萄糖苷 (14)、原儿茶醛 (15)、反式-咖啡酰酪胺 (16)、胡萝卜苷 (17)。结论 化合物 3、10 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 4、6~9、13、16 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 吐鲁番锦鸡儿; 地上部分; 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(2021)09-2388-05

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2021.09.020

Chemical constituents from the aerial parts of *Caragana turfanensis*

JIA Yue-mei¹, LI Xue-zheng², JIA Xin-yue³, DUGU Jia-xiu², SHI Ming-hui³, JIA Xiao-guang^{3*}, PAN Lan^{3*}

(1. Center of Market Supervision and Evaluation of Xinjiang, Urumqi 830002, China; 2. Department of Pharmacy, The Hospital Affiliated to Yanbian University, Yanji 133000, China; 3. Xinjiang Institute of Chinese Materia Medica and Ethnodrug, Urumqi 830002, China)

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents from the aerial parts of *Caragana turfanensis* (Krassn.) Kom.. **METHODS** The 95% ethanol extract from *C. turfanensis* was isolated and purified by silica, HPLC and recrystallization, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Seventeen compounds were isolated and identified as resveratrol (1), piceatannol (2), maakoline (3), kompasinol A (4), syringaresinol-O-β-D-glucopyranoside (5), liriiodendin (6), lyoniresinol (7), kaempferol (8), rutin (9), isokaempferide-7-O-β-D-glucopyranoside (10), cinnamic acid (11), *p*-hydroxy cinnamic acid (12), 4-hydroxybenzoic acid (13), syringate-4-O-β-D-glucopyranoside (14), protocatechualdehyde (15), *N*-*trans*-caffeoyl tyramine (16), and daucosterol (17). **CONCLUSION** Compounds 3, 10 are isolated from genus *Caragana* for the first time, and compounds 4, 6-9, 13, 16 are isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Caragana turfanensis* (Krassn.) Kom.; aerial parts; chemical constituents; structural identification

吐鲁番锦鸡儿 *Caragana turfanensis* (Krassn.) Kom. 为豆科锦鸡儿属植物, 分布于新疆伊犁地区、塔里木盆地、吐鲁番盆地, 生于海拔 2 100 m 的山坡、河流阶地、峭壁^[1]。《药用植物辞典》记载, 吐鲁番锦鸡儿以根入药, 具有活血、利尿、止

痛、强壮的功效^[2], 地上部分的资源多作为柴火利用。为了对吐鲁番锦鸡儿资源进行充分开发利用, 课题组前期对其地上部分的研究发现, 乙醇提取物对 A549 (人类肺腺癌细胞) 及 HeLa (人类宫颈癌细胞) 均有显著的抑制作用, 并从中分离鉴定出 5

收稿日期: 2020-09-15

基金项目: 新疆自然科学基金 (2020D01A115)

作者简介: 贾月梅 (1987—), 女, 硕士, 工程师, 从事天然产物研究。E-mail: YYMM_2020@aliyun.com

* 通信作者: 贾晓光 (1955—), 男, 研究员, 从事中药民族药研究。E-mail: xgjia@vip.sina.com

潘 兰 (1984—), 女, 博士, 副研究员, 从事天然药物化学及中药民族药质量标准研究。E-mail: panlan_sc@126.com

个黄酮和1个甾体^[3]。本研究在前期工作的基础上,继续对吐鲁番锦鸡儿地上部分乙酸乙酯、正丁醇部位的化学成分进行研究,从中共分离鉴定出17个化合物,其中化合物**3**、**10**为首次从该属植物中得到,**4**、**6~9**、**13**、**16**为首次从该植物中发现。

1 材料

AV-300、AV-400核磁共振仪(德国Bruker公司);SYNAPT G2-S型高分辨率质谱仪(美国Waters公司);ZF-20C暗箱式紫外分析仪(上海宝山顾村光电仪器厂);FL-LC050高效液相色谱仪(天津Bonna-Agela公司);GF₂₅₄薄层层析硅胶、柱层析硅胶(200~300、300~400目,青岛海洋化工厂);ODS填料(50 μm,日本YMC公司);ODS制备型色谱柱(5 μm,日本YMC公司)。甲醇、石油醚、乙酸乙酯、二氯甲烷试剂均为分析纯。

吐鲁番锦鸡儿采于新疆克尔克孜州乌恰县,经新疆维吾尔自治区中药民族药研究所王果平研究员鉴定为吐鲁番锦鸡儿*Caragana turfanensis*(Krassn.) Kom.的地上部分,凭证标本均存放于新疆维吾尔自治区中药民族药研究所。

2 提取与分离

取吐鲁番锦鸡儿地上部分10 kg,粉碎,干燥,用8倍量95%乙醇溶液回流提取3次(2 h/次),减压回收溶剂得乙醇浸膏950 g,用水混悬,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,萃取液减压回收,得石油醚萃取物(47 g)、乙酸乙酯萃取物(144 g)、正丁醇萃取物(200 g)。

取乙酸乙酯萃取物40 g,经二氯甲烷-甲醇(100:0~0:100)梯度洗脱,TLC检识合并相同组分,得10个馏分。Fr.3(1.5 g)选取硅胶柱分离,经石油醚-乙酸乙酯(30:1~10:1)梯度洗脱,得Fr.4-9析出方晶,反复重结晶得化合物**11**。Fr.4(5.0 g)经硅胶柱分离,用二氯甲烷-甲醇(70:1~10:1)梯度洗脱,TLC合并得5个馏分Fr.4A~Fr.4E,Fr.4A(200 mg)经反复硅胶柱分离得化合物**12**(13 mg);Fr.4B(1.3 g)经硅胶柱分离,用二氯甲烷-甲醇(100:1~50:1)梯度洗脱,TLC合并得4个馏分Fr.4B1~Fr.4B4,Fr.4B2(270 mg)采用半制备HPLC甲醇-水(55:45)分离,得化合物**13**(13 mg)、**15**(10 mg)。Fr.5(6.5 g)采用ODS柱层析分离,经30%甲醇~甲醇洗脱,合并得到6个馏分Fr.5A~Fr.4F,Fr.5C(1.6 g)采用半制备HPLC甲醇-水(50:50)分离得化合物**8**(4 mg),Fr.5E(780

mg)采用硅胶柱二氯甲烷-甲醇(70:1)分离得化合物**9**(6 mg)。Fr.7(10.4 g)经硅胶柱二氯甲烷-甲醇(20:1~1:1),分离得6个馏分Fr.7A~Fr.7F,Fr.7C(930 mg)经半制备HPLC甲醇-水(41:59)分离得化合物**16**(15 mg);Fr.7E(6.2 g)经ODS柱层析分离,用35%~75%甲醇洗脱,得4个馏分Fr.7E1~Fr.7E4,Fr.7E1(360 mg)采用半制备HPLC甲醇-水(43:57)分离得化合物**3**(12 mg)、**17**(50 mg),Fr.7E3(580 mg)采用半制备HPLC甲醇-水(42:58)分离得化合物**1**(11 mg)、**2**(20 mg)。

取正丁醇萃取物70 g,经二氯甲烷-甲醇(100:1~1:1)梯度洗脱,TLC检识合并相同组分,得10个馏分Fr.1~Fr.10,Fr.4(10.5 g)用二氯甲烷-甲醇(100:1~10:1)梯度洗脱,TLC检识合并得8个馏分Fr.4A~Fr.4H,Fr.4C(5.1 g)选取ODS反相硅胶柱层析分离,经30%甲醇~70%甲醇洗脱,得6个馏分Fr.4C1~Fr.4C6,Fr.4C3(1.2 g)用半制备HPLC甲醇-水(43:57)分离得化合物**4**(35 mg)、**7**(7 mg),Fr.4C4(900 mg)用半制备HPLC甲醇-水(41:59)分离得化合物**14**(10 mg),Fr.4C5(1.4 g)用半制备HPLC甲醇-水(39:61)分离得化合物**10**(6 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:淡黄色针晶,ESI-MS m/z : 227.1 [M-H]⁻,分子式C₁₄H₁₂O₃。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ: 7.35(2H, d, J =8.6 Hz, H-2, 6), 6.96(1H, d, J =16.3 Hz, H-7), 6.79(1H, d, J =16.3 Hz, H-8), 6.76(2H, d, J =8.6 Hz, H-3, 5), 6.45(2H, d, J =2.1 Hz, H-10, 14), 6.16(1H, t, J =2.1 Hz, H-12);¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ: 159.7(C-3, 5), 158.4(C-12), 141.3(C-1), 130.4(C-9), 129.4(C-7), 128.8(C-10, 14), 127.0(C-8), 116.5(C-11, 13), 105.8(C-2, 6), 102.6(C-4)。以上数据与文献[3]基本一致,故鉴定为白黎芦醇。

化合物**2**:淡棕色粉末,ESI-MS m/z : 243.1 [M-H]⁻,分子式C₁₄H₁₂O₄。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.98(1H, brs, H-10), 6.87(1H, d, J =16.0 Hz, H-7), 6.84(1H, brs, H-14), 6.74(1H, brs, H-13), 6.73(1H, d, J =16.0 Hz, H-8), 6.40(2H, s, H-2, 6), 6.14(1H, s, H-4);¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 158.6(C-3, 5),

145.6 (C-12), 145.5 (C-11), 139.4 (C-1), 128.8 (C-9), 128.4 (C-8), 125.7 (C-7), 118.8 (C-14), 115.9 (C-10), 113.4 (C-13), 104.5 (C-2, 6), 101.9 (C-4)。以上数据与文献 [4] 基本一致, 故鉴定为白杉皮醇。

化合物 3: 白色粉末, ESI-MS m/z : 451.1 [M-H]⁻, 分子式 C₂₅H₂₄O₈。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.12 (1H, s, 5-OH), 9.01 (1H, s, 3-OH), 8.90 (1H, s, 11-OH), 8.85 (1H, s, 12-OH), 8.04 (1H, s, 4'-OH), 6.77 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-10), 6.71 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-13), 6.64 (1H, dd, $J=8.0, 1.7$ Hz, H-14), 6.24 (2H, s, H-2', 6'), 6.13 (2H, d, $J=1.8$ Hz, H-4, 6), 4.54 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-8), 4.35 (1H, t, $J=8.3$ Hz, H-9'b), 4.01 (1H, s, H-7'), 3.66 (1H, dd, $J=8.4, 4.0$ Hz, H-7), 3.63 (6H, s, 2 × OCH₃), 3.37 (1H, t, $J=8.3$ Hz, H-9'a), 2.87 (1H, q, $J=8.3$ Hz, H-8'); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 158.6 (C-3), 154.9 (C-5), 147.7 (C-3', 5'), 147.0 (C-1), 145.2 (C-11), 144.6 (C-12), 136.0 (C-9), 133.7 (C-2), 133.5 (C-1'), 121.1 (C-4'), 117.1 (C-14), 115.4 (C-13), 113.7 (C-10), 104.7 (C-2', 6'), 101.6 (C-4, 6), 86.9 (C-8), 73.2 (C-9'), 58.1 (C-7), 54.3 (C-8'), 50.1 (C-7')。以上数据与文献 [4] 基本一致, 故鉴定为 maakoline。

化合物 4: 淡棕色粉末, ESI-MS m/z : 451.1 [M-H]⁻, 分子式 C₂₅H₂₄O₈。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ: 6.84 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-10), 6.75 (2H, m, H-13, 14), 6.31 (2H, s, H-2', 6'), 6.24 (1H, brs, H-6), 6.19 (1H, brs, H-4), 4.65 (1H, d, $J=4.6$ Hz, H-8), 4.47 (1H, t, $J=8.4$ Hz, H-9'α), 4.13 (1H, s, H-7'), 3.77 (1H, dd, $J=8.6, 4.6$ Hz, H-7), 3.72 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.55 (1H, t, $J=8.4$ Hz, H-9'β), 3.04 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ: 160.0 (C-5), 156.3 (C-3), 149.1 (C-3', 5'), 148.6 (C-1), 146.5 (C-12), 146.0 (C-11), 137.9 (C-1'), 135.2 (C-9), 134.6 (C-4'), 123.0 (C-2), 119.1 (C-14), 116.3 (C-13), 114.5 (C-10), 105.4 (C-2', 6'), 103.2 (C-6), 102.8 (C-4), 89.3 (C-8), 74.9 (C-9'), 59.8 (C-7), 56.6 (3', 5'-OCH₃), 56.5 (C-8'), 52.1 (C-7')。以上数据与文献 [5] 基本一致, 故鉴定为 kompasinol A。

化合物 5: 无色油状, ESI-MS m/z : 579.2 [M-H]⁻, 分子式 C₂₈H₃₆O₁₃。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ: 6.67 (2H, s, H-2', 6'), 6.61 (2H, s, H-2, 6), 4.81 (1H, d, $J=3.8$ Hz, H-1''), 4.71 (1H, d, $J=3.8$ Hz, H-7'), 4.67 (1H, d, $J=3.8$ Hz, H-7), 4.23 (2H, m, H_b-9, 9'), 3.81 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.79 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ: 154.4 (C-3', 5'), 149.3 (C-3, 5), 139.5 (C-4'), 135.5 (C-4), 135.0 (C-1'), 133.0 (C-1), 105.3 (C-1''), 104.8 (C-2', 6'), 104.4 (C-2, 6), 87.5 (C-7), 87.1 (C-7'), 78.3 (C-5''), 77.8 (C-3''), 75.6 (C-2''), 72.9 (C-9, 9'), 71.2 (C-4''), 62.5 (C-6''), 57.0 (3, 5-OCH₃), 56.8 (3', 5'-OCH₃), 55.7 (C-8), 55.5 (C-8')。以上数据与文献 [6] 基本一致, 故鉴定为丁香树脂酚葡萄糖苷。

化合物 6: 灰白色粉末, ESI-MS m/z : 741.3 [M-H]⁻, 分子式 C₃₄H₄₆O₁₈。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.60 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.91 (2H, d, $J=4.6$ Hz, H-1'', 1'''), 4.80 (1H, d, $J=2.9$ Hz, H-7), 4.61 (1H, d, $J=2.9$ Hz, H-7'), 4.27 (2H, m, H-9, 9'), 3.70 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH₃), 3.10 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 152.7 (C-3, 5, 3', 5'), 137.2 (C-4, 4'), 133.7 (C-1, 1'), 104.2 (C-2, 6, 2', 6'), 102.7 (C-1'', 1'''), 85.1 (C-7, 7'), 77.3 (C-3'', 3'''), 76.5 (C-2'', 2'''), 74.2 (C-5'', 5'''), 71.4 (C-4'', 4'''), 70.0 (C-9, 9'), 60.9 (C-6'', 6'''), 56.5 (3, 5, 3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献 [7] 基本一致, 故鉴定为双环氧木脂素。

化合物 7: 黄色无定型粉末, ESI-MS m/z : 419.2 [M-H]⁻, 分子式 C₂₂H₂₈O₈。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.58 (1H, s, H-6), 6.38 (2H, s, H-2', 6'), 4.31 (1H, d, $J=5.7$ Hz, H-7'), 3.85 (3H, s, 5-OCH₃), 3.73 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.61 (2H, m, H-9b, 9b'), 3.51 (2H, m, H-9a, 9a'), 3.37 (3H, s, 3-OCH₃), 2.68 (1H, m, H-7b), 2.61 (1H, m, H-7a), 1.97 (1H, m, H-8'), 1.62 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 148.9 (C-3', 5'), 148.6 (C-5), 147.7 (C-3), 139.3 (C-1'), 138.8 (C-4), 134.5 (C-4'), 130.1 (C-1), 126.2 (C-2), 107.7 (C-6), 106.8 (C-2', 6'), 66.7 (C-9), 64.1 (C-9'), 60.1 (3-OCH₃), 56.7 (3', 5'-OCH₃), 56.6 (5-OCH₃),

49.0 (C-8'), 42.3 (C-7'), 40.8 (C-8), 33.5 (C-7)。以上数据与文献 [8] 基本一致, 故鉴定为南烛木树脂酚。

化合物 8: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 285.0 [M-H]⁻, 分子式 C₁₅H₁₀O₆。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.10 (2H, d, *J*=8.2 Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d, *J*=8.2 Hz, H-3', 5'), 6.49 (1H, brs, H-8), 6.25 (1H, brs, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 175.9 (C-4), 164.0 (C-7), 159.2 (C-5, 4'), 156.3 (C-9), 146.8 (C-2), 135.9 (C-3), 129.5 (C-2', 6'), 121.8 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 103.1 (C-10), 98.3 (C-6), 93.5 (C-8)。以上数据与文献 [9] 基本一致, 故鉴定为山柰酚。

化合物 9: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 609.1 [M-H]⁻, 分子式 C₂₇H₃₀O₁₆。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.56 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-6'), 7.54 (1H, s, H-2'), 6.83 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-5'), 6.38 (1H, brs, H-8), 6.18 (1H, brs, H-6), 1.00 (3H, d, *J*=5.9 Hz, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 177.2 (C-4), 164.4 (C-7), 161.1 (C-5), 156.4 (C-2), 156.3 (C-9), 148.4 (C-4'), 144.9 (C-3'), 133.2 (C-3), 121.5 (C-6'), 121.0 (C-1'), 116.1 (C-5'), 115.2 (C-2'), 103.7 (C-10), 101.1 (C-1''), 100.6 (C-1'''), 98.7 (C-6), 93.5 (C-8), 76.3 (C-3''), 75.8 (C-5''), 74.0 (C-2''), 71.7 (C-4'''), 70.4 (C-3'''), 70.3 (C-2'''), 69.9 (C-4''), 68.1 (C-5'''), 66.9 (C-6''), 17.6 (C-6'''). 以上数据与文献 [10] 基本一致, 故鉴定为芦丁。

化合物 10: 黄色颗粒状粉末, ESI-MS m/z : 447.1 [M-H]⁻, 分子式 C₂₂H₂₄O₁₀。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.67 (1H, s, 5-OH), 10.33 (1H, s, 4'-OH), 7.97 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.97 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-8), 6.44 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-6), 5.42 (1H, d, *J*=4.5 Hz, H-1''), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 178.1 (C-4), 162.9 (C-7), 160.9 (C-9), 160.3 (C-2), 156.2 (C-5), 156.0 (C-4'), 137.9 (C-3), 130.3 (C-2', 6'), 120.4 (C-1'), 115.7 (C-3', 5'), 105.9 (C-10), 99.9 (C-1''), 99.2 (C-6), 94.6 (C-8), 77.2 (C-3''), 76.4 (C-5''), 73.1 (C-2''), 69.6 (C-4''), 60.6 (C-6''), 59.7 (3-

OCH₃)。以上数据与文献 [11] 基本一致, 故鉴定为异山柰素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物 11: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 147.0 [M-H]⁻, 分子式 C₉H₈O₂。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.69 (1H, d, *J*=3.5 Hz, H-2), 7.67 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-6), 7.59 (1H, d, *J*=16.0 Hz, H-7), 7.42 (1H, s, H-4), 7.41 (2H, s, H-3, 5), 6.53 (1H, d, *J*=16.0 Hz, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 167.6 (C-9), 143.9 (C-7), 134.3 (C-1), 130.3 (C-4), 128.9 (C-3, 5), 128.2 (C-2, 6), 119.3 (C-8)。以上数据与文献 [12] 基本一致, 故鉴定为桂皮酸。

化合物 12: 白色粉末, ESI-MS m/z : 163.0 [M-H]⁻, 分子式 C₉H₈O₃。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.60 (1H, d, *J*=15.9 Hz, H-7), 7.44 (2H, d, *J*=8.6 Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, *J*=8.6 Hz, H-3, 5), 6.28 (1H, d, *J*=15.9 Hz, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 171.3 (-COOH), 161.2 (C-4), 146.7 (C-7), 131.3 (C-2, 6), 127.3 (C-1), 117.0 (C-3, 5), 115.7 (C-8)。以上数据与文献 [13] 基本一致, 故鉴定为对羟基桂皮酸。

化合物 13: 白色结晶, ESI-MS m/z : 137.0 [M-H]⁻, 分子式 C₇H₆O₃。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.87 (2H, d, *J*=8.1 Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d, *J*=8.1 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 163.5 (-COOH), 159.4 (C-4), 133.2 (C-2, 6), 123.2 (C-1), 116.1 (C-3, 5)。以上数据与文献 [14] 基本一致, 故鉴定为对羟基苯甲酸。

化合物 14: 白色粉末, ESI-MS m/z : 359.1 [M-H]⁻, 分子式 C₁₅H₂₀O₁₀。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ: 7.35 (2H, s, H-2, 6), 5.06 (1H, d, *J*=7.3 Hz, H-1'), 3.88 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.75 (1H, m, H-6'a), 3.65 (1H, m, H-6'b); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ: 169.5 (C-7), 154.1 (C-3, 5), 139.8 (C-4), 130.1 (C-1), 108.6 (C-2, 6), 104.5 (C-1'), 78.5 (C-5'), 77.9 (C-3'), 75.7 (C-2'), 71.3 (C-4'), 62.5 (C-6'), 57.0 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献 [15] 基本一致, 故鉴定为丁香酸吡喃葡萄糖苷。

化合物 15: 白色结晶, ESI-MS m/z : 137 [M-H]⁻, 分子式 C₇H₆O₃。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 9.64 (1H, s, -CHO), 7.22 (1H, brd, *J*=6.9

Hz, H-6), 7.18 (1H, s, H-2), 6.83 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 191.0 (-CHO), 152.9 (C-4), 145.7 (C-3), 130.9 (C-1), 125.1 (C-6), 117.7 (C-5), 116.8 (C-2)。以上数据与文献 [16] 基本一致, 故鉴定为原儿茶醛。

化合物 16: 白色粉末, ESI-MS m/z : 298.1 $[\text{M-H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CH_3OD) δ : 7.36 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H-7), 7.03 (2H, d, $J=8.3$ Hz, H-2', 6'), 6.97 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 6.88 (1H, dd, $J=8.3, 1.8$ Hz, H-6), 6.74 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 6.70 (2H, d, $J=8.3$ Hz, H-3', 5'), 6.31 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H-8), 3.43 (2H, t, $J=7.6$ Hz, H-8'), 2.43 (2H, t, $J=7.6$ Hz, H-7'); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CH_3OD) δ : 169.3 (C-9), 156.9 (C-4'), 148.8 (C-4), 146.7 (C-3), 142.2 (C-7), 131.3 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 128.3 (C-1), 122.1 (C-6), 118.4 (C-8), 116.5 (C-5), 116.3 (C-3', 5'), 115.0 (C-2), 42.6 (C-8'), 35.8 (C-7')。以上数据与文献 [17] 基本一致, 故鉴定为反式-咖啡酰酪胺。

化合物 17: 白色粉末, 溶于 CH_2Cl_2 、 CH_3OH 混合溶剂, 硫酸乙醇显紫红色。与胡萝卜苷对照品进行共薄层检查, 鉴定为胡萝卜苷。

4 讨论

本实验从吐鲁番锦鸡儿地上部分乙酸乙酯和正丁醇提取物中分离得到 17 个化合物, 其中二苯乙烯 4 个 (1~4), 木脂素 3 个 (5~7), 黄酮 3 个 (8~10), 有机酸 5 个 (11~14), 醛 (15), 生物碱 (16) 和甾体 (17) 各 1 个; 化合物 3、10 为首次从该属中分离得到, 4、6~9、13、16 为首次从该植物中分离得到。

前期实验发现, 吐鲁番锦鸡儿中含有大量的黄酮类化合物, 具有抗炎、抗肿瘤、抗溃疡等作用^[18]。化合物 9 是植物中一种重要的次生代谢产物, 具有免疫调节、抗炎、抗病毒等作用^[19]; 化合物 8 具有抗肿瘤、抗氧化、抗骨质疏松的作用^[20]; 二苯乙烯在锦鸡儿属植物中大量存在, 为该属植物特征性成分, 在抗肿瘤、抗炎镇痛、抗氧化、抗 HIV、雌激素样作用等方面都具有较好活性^[21]。因此, 推测吐鲁番锦鸡儿中上述成分可能与这些药理活性相关, 具体的药效物质基础及作用机制需要进一步研究。

参考文献:

- [1] 邱殿光, 潘 兰, 力瓦衣丁·买合苏提, 等. 吐鲁番锦鸡儿根化学成分初步研究[J]. 新疆农业科学, 2014, 51(5): 963-966.
- [2] 潘 兰, 贾新岳, 石明辉, 等. 新疆产四种锦鸡儿的民族植物学调查[J]. 中国现代中药, 2013, 15(7): 578-579.
- [3] 独孤佳秀, 潘 兰, 姜 哲, 等. 吐鲁番锦鸡儿地上部分化学成分及体外抗肿瘤活性研究[J]. 新疆医科大学学报, 2016, 39(10): 1226-1229.
- [4] Kulesh N I, Denisenko V A, Maksimov O B. Stilbenolignan from *Maackia amurensis* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(3): 1001-1003.
- [5] Kobayashi M, Mahmud T, Yoshioka N, et al. Kompasinol A, a new stilbeno-phenylpropanoid from the bark of *Koompassia malaccensis* (Fabaceae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(12): 2249-2253.
- [6] 李 薇, 梅文莉, 董文化, 等. 国产绿奇楠沉香化学成分研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2019, 27(2): 196-202.
- [7] 何俊明, 黄玉亮, 张慧芳. 桑白皮木脂素类化学成分的研究[J]. 江西中医药, 2010, 41(5): 65-66.
- [8] Li L, Seeram N P. Maple syrup phytochemicals include lignans, coumarins, a stilbene, and other previously unreported antioxidant phenolic compounds [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(22): 11673-11679.
- [9] 金 颖, 姚 贺, 孙博航. 金沙槭化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2016, 33(7): 531-536.
- [10] 赵 明, 徐阳宏, 乌兰托娅, 等. 东北岩高兰醋酸乙酯萃取物化学成分研究[J]. 中草药, 2020, 51(13): 3399-3405.
- [11] 杨泰然, 徐广涛, 徐晓雪, 等. 小蓟化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2015, 32(6): 419-423.
- [12] 全晓刚, 程永现. 石菖蒲的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(3): 404-409.
- [13] 曾 阳, 喇晓琴, 许 敏, 等. 藏药翁布的酚性成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(9): 1169-1171.
- [14] 王鹏程, 周先丽, 罗 琴, 等. 青钱柳叶乙酸乙酯部位化学成分的研究[J]. 中国药理学杂志, 2018, 53(6): 418-420.
- [15] 马 雪, 吴莹莹, 刘理燕, 等. 珠芽景天的化学成分研究(II) [J]. 中草药, 2020, 51(8): 2112-2116.
- [16] 杨建琼, 李亚梅, 杨义芳, 等. 裸花紫珠叶的化学成分研究[J]. 中药材, 2020, 43(7): 1619-1623.
- [17] Ko H J, Ahn E K, Oh J S. *N-trans*- α -caffeoyl tyramine isolated from *Tribulus terrestris* exerts antiinflammatory effects in lipopolysaccharide stimulated RAW 264.7 cells [J]. *Int J Mol Med*, 2015, 36(4): 1042-1048.
- [18] 祁建宏, 董芳旭. 黄酮类化合物药理作用研究进展[J]. 北京联合大学学报, 2020, 34(3): 89-92.
- [19] Ganeshpurkar A, Saluja A K. The pharmacological potential of rutin [J]. *Saudi Pharm J*, 2017, 25(2): 149-164.
- [20] 雷晓青, 陈 鳌, 刘 毅, 等. 山萘酚药理作用的研究进展[J]. 微量元素与健康研究, 2017, 34(2): 61-62.
- [21] 潘 兰, 贾新岳, 郑承剑, 等. 锦鸡儿属植物二苯乙烯类化合物研究进展[J]. 新疆医科大学学报, 2016, 39(8): 1070-1074.