

鸡嘴簕的化学成分分离和鉴定

梁雪松, 罗瑞龙, 李凤秋, 毕德文, 王利勤* (云南师范大学化学化工学院, 昆明 650500)

摘要: 目的 对鸡嘴簕枝叶的化学成分进行分离和鉴定。方法 利用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等现代多种色谱技术进行分离纯化, 利用核磁共振等波谱技术和文献对照的方法进行结构鉴定。结果 从鸡嘴簕枝叶中分离鉴定了 12 个化合物, 分别为 caesaloside A(1), 2 β -ethoxyclovane-9 α -ol(2), 2 β -methoxyclovane-9 α -ol(3), 8(17),13-ent-labdadien-15 \rightarrow 16-lactone-19-oic acid(4), 高根二醇(5), 3-甲氧基槲皮素(6), 槲皮素(7), 芹菜素(8), 木犀草素(9), 3,5-二羟基-4-甲氧基苯甲酸乙酯(10), 没食子酸乙酯(11)和没食子酸(12)。结论 化合物 1 和 2 为新化合物, 其余 10 个化合物皆为首次报道从该植物中分离得到。

关键词: 云实属; 鸡嘴簕; caesaloside A; 2 β -ethoxyclovane-9 α -ol

中图分类号: R284 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2021)19-2346-05

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2021.19.002

引用本文: 梁雪松, 罗瑞龙, 李凤秋, 等. 鸡嘴簕的化学成分分离和鉴定[J]. 中国现代应用药学, 2021, 38(19): 2346-2350.

Isolation and Identification of Chemical Compounds from *Caesalpinia Sinensis*

LIANG Xuesong, LUO Ruilong, LI Fengqiu, BI Dewen, WANG Liqin* (Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To isolate and identify the chemical constituents of twigs and leaves of *Caesalpinia sinensis*. **METHODS** Compounds were purified and separated through silica gel and Sephadex LH-20 gel column chromatography, and other modern chromatographic techniques. Their structures were identified on the basis of NMR spectral analysis and comparing with the data in the literatures. **RESULTS** Twelve compounds were obtained and identified from twigs and leaves of *Caesalpinia sinensis*, they were caesaloside A(1), 2 β -thoxyclovane-9 α -ol(2), 2 β -methoxyclovane-9 α -ol(3), 8(17),13-ent-labdadien-15 \rightarrow 16-lactone-19-oic acid(4), erythrodiol(5), 5,7,3',4'-trihydroxy-3-methoxyflavone(6), quercetin(7), apigenin(8), luteolin(9), ethyl-3,5-dihydroxy-4-methoxybenzoate(10), ethyl gallate(11) and gallic acid(12), respectively. **CONCLUSION** Compounds 1 and 2 are new compounds, and the other 10 compounds were isolated from this plant and reported for the first time.

KEYWORDS: *Caesalpinia*; *Caesalpinia sinensis*; caesaloside A; 2 β -ethoxyclovane-9 α -ol

鸡嘴簕(*Caesalpinia sinensis*)为豆科(Leguminosae)云实属植物。云实属(*Caesalpinia*)植物生长在热带和亚热带地区, 全世界约 100 多种, 我国产 17 种, 民间入药 13 种^[1]。如苏木 *C. sappan* 心材入药, 为清血剂, 有祛痰、止痛、活血、散风之功效; 云实 *C. decapetala* 根、茎及果入药, 有发表散寒、活血通经、解毒杀虫之效, 治筋骨疼痛、跌打损伤; 喙荚云实 *C. minax* 种子入药, 名石莲子, 性寒无毒, 开胃进食, 清心介烦, 除湿去热, 治逆不止, 淋浊; 肉荚云实 *C. digyna* 根入药, 可治瘰疬等症^[2]。该属植物中含有萜类、黄酮类、生物碱、氨基酸等化学成分^[3], 笔者此前对该属植物喙荚云实 *C. minax*、含羞云实 *C. mimosoides*、塔拉 *C. spinosa*、九羽见血飞 *C. enneaphylla* 和见血飞 *C. cucullata* 进行了系统研究^[4-8], 作为对云实属植

物进行研究的延续, 本试验对鸡嘴簕(*C. sinensis*)枝叶乙醇提取物进行了化学成分研究, 得到 12 个化合物, 化合物类型涉及倍半萜(萜)、半日花烷型二萜、三萜、黄酮和简单酚性成分, 其中, 化合物 1 和 2 为新化合物, 所有化合物皆为首次报道从该植物中分离得到。

1 材料与仪器

AVANCE 500 MHz 型核磁共振仪(Bruker 公司); IT-TOF 高分辨电喷雾离子化质谱仪(Shimadzu 公司); Sephadex LH-20(瑞士 GE Healthcare 公司); 薄层色谱、柱色谱硅胶(青岛谱科分离材料有限公司); 显色剂为 10%硫酸乙醇溶液; 提取分离用的试剂均为工业级, 经重蒸后使用。

植物原料鸡嘴簕(*C. sinensis*)枝叶于 2014 年 11 月采自广西崇左市扶绥县, 由中国科学院广西植

基金项目: 国家自然科学基金项目(31460085)

作者简介: 梁雪松, 男, 硕士生 Tel: (0871)65941088 E-mail: lxs1995@qq.com *通信作者: 王利勤, 女, 博士, 教授 Tel: (0871)65941088 E-mail: kibwang@sohu.com

物研究所黄渝松副研究员采集并鉴定。

2 提取与分离

干燥的鸡嘴筋枝叶(8.5 kg), 粉碎后用 90%的工业乙醇室温下提取4次, 减压浓缩得浸膏 1.1 kg。浸膏水溶液用乙酸乙酯萃取 5次得萃取物 500 g。将萃取物进行硅胶柱层析, 用洗脱剂石油醚/乙酸乙酯(10:1, 8:1, 6:1, 4:1, 2:1, 1:1, 0:1)、甲醇进行梯度洗脱得到 18个馏分(A~R)。

F部分(10.1 g)经硅胶柱色谱(石油醚/乙酸乙酯 4:1)得到 5个组分(F₁~F₅), F₂经反复硅胶柱色谱(氯仿/丙酮 30:1, 石油醚/丙酮 8:1至 6:1)分离, 得到化合物 2(5 mg)和 5(20 mg)。G部分(14.9 g)经硅胶柱层析(石油醚/乙酸乙酯 5:1)分离, 得到 5个组分(G₁~G₅), G₄组分(3.5 g)经反复硅胶柱色谱(氯仿/丙酮 20:1, 石油醚/乙酸乙酯 4:1)分离, 得到化合物 10(200 mg)。将 H、I 合并(32.8 g)后经硅胶柱色谱(氯仿/丙酮 10:1)分离, 得到 4个组分(H₁~H₄), H₄组分经多次硅胶柱色谱(氯仿/甲醇 100:1, 石油醚/丙酮 4:1, 氯仿/丙酮 15:1)分离, 得到化合物 4(4 mg)。J部分(50.1 g)经硅胶柱层析(氯仿/丙酮 5:1)分离, 得到化合物 11(36.8 g)。K部分(6.8 g)经硅胶柱层析(氯仿/丙酮 10:1)分离, 得到 4个组分(K₁~K₄), 组分 K₃(500 mg)经凝胶柱色谱(氯仿/甲醇 1:1)、硅胶柱色谱(氯仿/丙酮 8:1)依次分离, 得到化合物 8(8 mg)和 9(8 mg)。L部分(9.1 g)经硅胶柱层析(氯仿/丙酮 5:1)得 4个组分(L₁~L₄), 组分 L₃(2.6 g)经多次硅胶柱色谱(氯仿:甲醇 20:1, 氯仿/丙酮 5:1, 石油醚/乙酸乙酯 2:1)分离, 得到化合物 3(17 mg), 6(240 mg)和 7(14 mg)。将 M、N、O 组分合并(27.8 g)后, 经硅胶柱色谱(氯仿/丙酮 2:1)分离, 得到 4个组分(M₁~M₄), 组分 M₁(9.5 g)经硅胶柱色谱(氯仿/丙酮 2:1)分离, 得到化合物 12(8.5 g)。将 P、Q 组分合并(68.7 g)后, 经硅胶柱色谱(氯仿/甲醇 3:1)分离, 得到 3个组分(P₁~P₃), 组分 P₂(20.1 g)进行反复凝胶柱色谱(氯仿/甲醇 1:1)、硅胶柱色谱(氯仿/甲醇 2:1)、凝胶柱色谱(甲醇)分离, 得到化合物 1(273 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1, 黄色固体, 根据高分辨电喷雾离子化质谱(high resolution electrospray ionization mass spectroscopy, HRESIMS)确定分子式为 C₃₃H₄₂O₁₆ ([M+Na]⁺, *m/z* 测得值为 717.236 2, 计算值 717.236 5), 不饱和度为 13, 核磁数据见表

1。其 ¹H-NMR 图谱表明 δ_H 7.15 和 δ_H 7.13 处各有 2 个 1,3,4,5-四取代苯基的质子信号, 1 的结构中还有 2 个反式双键氢信号: δ_H 5.65(1H, dd, *J*=15.5, 6.1 Hz, H-8), 5.42(1H, d, *J*=15.5 Hz, H-7), 2 个与次甲基相连的 CH₃ 和 2 个与季碳相连的 CH₃ 信号。¹³C-NMR 和 DEPT 图谱表明化合物 1 中有 δ_C 120.1(C)/120.3(C), 109.3 (CH×2)/109.1(CH×2), 145.0(C×2)/145.2(C×2), 138.6(C)/138.5(C) 2 组共 12 个芳香碳信号, 2 个酯羰基信号 δ_C 166.5/167.2, 表明化合物 1 的结构中可能含有 2 个没食子酰基; 化合物 1 图谱还显示存在 1 个葡萄糖基信号(δ_C 100.1, 74.4, 73.9, 70.9, 74.8, 63.5), 其端基氢信号为 δ_H 4.68(1H, d, *J*=8.1 Hz), 从偶合常数知为 β-葡萄糖; 除了没食子酰基和糖部分, ¹³C-NMR 和 DEPT 图谱还显示有 2 个双键碳信号(δ_C 132.4, 133.8), 4 个甲基碳信号(δ_C 24.3, 23.7, 22.8, 15.0), 2 个亚甲基碳信号(δ_C 41.5, 36.5), 3 个次甲基碳信号(δ_C 75.6, 68.0, 33.8)和 2 个季碳信号(δ_C 77.1, 38.9), 这样的图谱特征与紫罗兰酮衍生物 clypearoside A^[9]的苷元部分(紫罗兰酮母核)非常相似。化合物 1 的 HMQC 和 HMBC 图谱表明, 化合物 1 于 δ_H 1.23(3H, d, H-10)处的氢与 δ_C 68.0 (C-9), 133.8(C-8)的碳相关, δ_H 5.42(H-7)和 δ_H 5.65 (H-8)处的氢与 δ_C 68.0(C-9), 77.1(C-6)的碳相关, 葡萄糖基端基氢(δ_H 4.68, *J*=8.1 Hz)与 δ_C 75.6 (C-3), 74.4(C-2')处碳相关, δ_H 1.67, 1.33(H-4)和 δ_H 1.46, 1.29(H-2)处的氢与 δ_C 75.6(C-3)的碳也相关, 说明葡萄糖基连接在紫罗兰酮母核 C-3 位, 与 clypearoside A 糖链(葡萄糖基连接在 C-9 位)连接位置不同; 化合物 1 的 HMBC 图谱还显示 6'-H(δ_H 4.56)与 C-7''(δ_C 167.2)相关, 表明葡萄糖 6 位上通过氧原子连接了一个没食子酰基(与 clypearoside A 相同), 另外, HMBC 图谱还显示 2'-H(δ_H 4.90)与 C-7'''(δ_C 166.5), C-1'(δ_C 100.1), C-3'(δ_C 74.8)和 C-4'(δ_C 70.9)相关, 表明葡萄糖 2' 位上通过氧原子连接了另一个没食子酰基。综上所述, 化合物 1 的结构鉴定见图 1, 其关键 HMBC 相关见图 2, 命名为 caesalosite A。

化合物 2, 白色粉末。根据 HRESIMS 确定分子式 C₁₇H₃₀O₂ ([M+Na]⁺, *m/z* 测得值为 289.213 9, 计算值为 289.213 8), 不饱和度为 3; 其 ¹H-NMR 图谱表明结构中有 3 个与季碳相连的 CH₃(δ_H 1.04, 0.98, 0.87, 皆为单峰), 1 个与亚甲基相连的 CH₃ 信号(δ_H 1.19, t, *J*=7.0 Hz); ¹³C-NMR 和 DEPT 图

表 1 化合物 1 的氢谱(500 MHz)和碳谱(125 MHz)(CD₃OD)

Tab. 1 ¹H-NMR (500 MHz) and ¹³C-NMR (125 MHz) of compound 1 (in CD₃OD)

No.	δ_{H}	δ_{C}	No.	δ_{H}	δ_{C}	No.	δ_{H}	δ_{C}
1		38.9	11	0.79(3H, s)	24.3	1''		120.3
2	1.29(m) 1.46(t, 12.2)	41.5	12	0.73(3H, s)	23.7	2''/6''	7.13(2H, s)	109.3
3	3.76~3.71°	75.6	13	0.66(3H, d, 6.5)	15.0	3''/5''		145.0
4	1.67(m) 1.33(m)	36.5	1'	4.68(d, 8.1)	100.1	4''		138.6
5	1.70(m)	33.8	2'	4.90(dd, 9.4, 8.1)	74.4	7''		167.2
6		77.1	3'	3.76~3.71°	73.9	1'''		120.1
7	5.42(d, 15.5)	132.4	4'	3.58(t, 9.3)	70.9	2'''/6'''	7.15(2H, s)	109.1
8	5.65(dd, 15.5, 6.1)	133.8	5'	3.76~3.71°	74.8	3'''/5'''		145.2
9	4.27(m)	68.0	6'	4.56(2H, m)	63.5	4'''		138.5
10	1.23(3H, d, 6.4)	22.8				7'''		166.5

注: 表中标有“o”的氢重叠在一起。

Note: "o" was the abbreviation of 'overlap'.

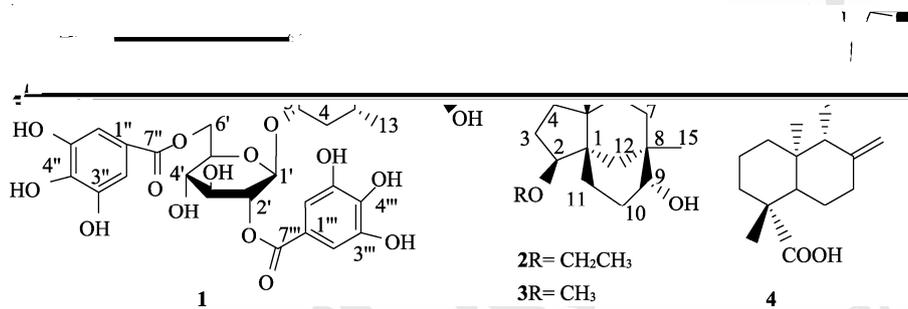


图 1 化合物 1~4 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1-4

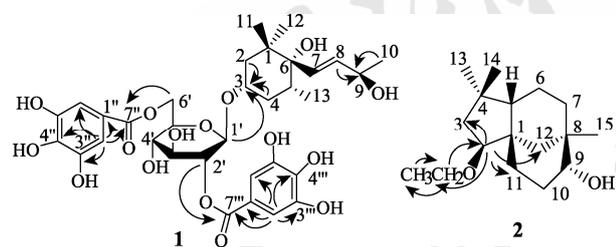


图 2 化合物 1 和 2 的关键 HMBC 相关

Fig. 2 Key HMBC correlations of compounds 1 and 2

谱显示该化合物结构中有 4 个 CH₃ 碳, 7 个 sp³ 杂化的 CH₂ 碳(1 个 CH₂ 与氧相连), 3 个 sp³ 杂化的次甲基碳(2 个连氧: δ_{C} 88.1 和 δ_{C} 75.3), 3 个 sp³ 杂化的季碳原子。化合物 2 的波谱特征表明存在 1 个 OCH₂CH₃ 外而不存在 OCH₃, 其余特征与化合物 2 β -methoxyclovan-9 α -ol(3)波谱特征^[10]非常相似, 化合物 3 的 C-2 位连接的为甲氧基, 化合物 2 的可能连接为乙氧基。化合物 2 的 HMBC 图谱显示 OCH₂ 的 2 个氢原子(δ_{H} 3.58~3.48)与 CH₃ 碳(δ_{C} 15.7)和 C-2(δ_{C} 88.1)相关, 2-H(δ_{H} 3.44)与 OCH₂ 碳(δ_{C} 65.8), C-3(δ_{C} 44.9), C-11(δ_{C} 26.0)和 C-12(δ_{C}

36.6)相关(图 2), 证明化合物 2 中确实存在 1 个乙氧基, 且乙氧基与 C-2 相连, 所以化合物 2 的结构鉴定为 2 β -ethoxyclovan-9 α -ol。

化合物 2, ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 3.58~3.48(2H, m, H-16), 3.44(1H, dd, $J=10.6$, 5.6 Hz, H-2), 3.31(1H, br s, H-9), 1.19(3H, t, $J=7.0$ Hz, H-17), 1.04(3H, s, H-14), 0.98(3H, s, H-15), 0.87(3H, s, H-13); ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) δ_{C} : 44.2(C-1), 88.1(C-2), 44.9(C-3), 36.7(C-4), 50.6(C-5), 20.6(C-6), 33.2(C-7), 34.8(C-8), 75.3(C-9), 26.7(C-10), 26.0(C-11), 36.6(C-12), 25.3(C-13), 31.2(C-14), 28.4(C-15), 65.8(C-16), 15.7(C-17); 正 HR-ESI-MS: m/z 289.213 9([M+H]⁺) (C₁₇H₃₀O₂, 计算值为 289.213 8)。

化合物 3, 白色粉末。¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 3.35(1H, m, H-2), 3.34(1H, m, H-9), 1.04(3H, s, H-14), 0.98(3H, s, H-15), 0.87(3H, s, H-13), 3.38(3H, s, H-OCH₃); ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) δ_{C} : 90.1(C-2), 75.2(C-9), 50.9(C-5), 44.2

(C-1), 44.1(C-3), 37.0(C-4), 36.5(C-12), 33.1(C-7), 34.7(C-8), 31.3(C-14), 28.4(C-15), 26.5(C-11), 26.0(C-10), 25.4(C-13), 20.6(C-6), 58.3(-OCH₃)。以上数据与文献^[10]一致, 化合物 **3** 鉴定为 2β-methoxycyclovan-9α-ol。

化合物 **4**, 无色油状液体。¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 7.12(1H, t, $J=1.5$ Hz, H-14), 4.92(1H, s, H-17 β), 4.79(2H, dd, $J=2.5, 3.7$ Hz, H-15), 4.61(1H, s, H-17 α), 1.26(3H, s, 18-CH₃), 0.63(3H, s, 20-CH₃); ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) δ_{C} : 181.7(C-19), 174.4(C-16), 147.4(C-8), 143.8(C-14), 134.9(C-13), 106.8(C-17), 70.1(C-15), 56.2(C-5), 55.7(C-9), 44.1(C-4), 40.5(C-10), 39.2(C-1), 38.6(C-7), 38.0(C-3), 28.9(C-18), 26.0(C-6), 24.7(C-12), 21.9(C-11), 19.9(C-2), 12.8(C-20)。以上数据与文献^[11]对比, 化合物 **4** 鉴定为 8(17),13-ent-labdadien-15 \rightarrow 16-lactone-19-oic acid。

化合物 **5**, 白色晶体。¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 5.21(1H, t, $J=3.5$ Hz, H-12), 3.58(1H, d, $J=11.0$ Hz, H-28a), 3.25(1H, d, $J=11.0$ Hz, H-28b), 3.23(1H, m, H-3), 7 个甲基质子信号 1.19(3H, s), 1.02(3H, s), 0.96(3H, s), 0.95(3H, s), 0.91(3H, s), 0.90(3H, s), 0.81(3H, s); ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) δ_{C} : 144.2(C-13), 122.4(C-12), 79.0(C-3), 69.7(C-28), 55.2(C-5), 47.6(C-9), 46.5(C-19), 42.3(C-18), 41.7(C-14), 39.8(C-8), 38.8(C-1), 38.6(C-4), 37.0(C-17), 36.9(C-10), 34.1(C-21), 33.2(C-29), 32.6(C-7), 31.1(C-20), 31.0(C-22), 28.1(C-23), 27.2(C-2), 25.9(C-27), 25.6(C-15), 23.6(C-30), 23.5(C-11), 22.0(C-16), 18.4(C-6), 16.7(C-26), 15.6(C-24), 15.5(C-25)。以上数据与文献^[12]对比, 化合物 **5** 鉴定为高根二醇(erythrodiol)。

化合物 **6**, 黄色固体。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD) δ_{H} : 7.64(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.55(1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 6.92(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.41(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.22(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 3.80(3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ_{C} : 178.6(C-4), 164.7(C-7), 161.7(C-5), 157.0(C-2), 156.6(C-9), 148.5(C-4'), 146.0(C-3'), 138.1(C-3), 121.5(C-1'), 120.9(C-6'), 115.1(C-2'), 115.0(C-5'), 104.5(C-10), 98.4(C-6), 93.3(C-8), 59.1(3-OCH₃)。经与参考文献^[13]对比, 化合物 **6** 鉴定为 3-甲氧基槲皮素(5,7,3',4'-

tetrahydroxy-3-methoxy flavone)。

化合物 **7**, 黄色固体。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD) δ_{H} : 7.75(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.65(1H, dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 6.89(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.41(1H, d, $J=1.7$ Hz, H-8), 6.20(1H, d, $J=1.7$ Hz, H-6); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ_{C} : 176.3(C-4), 164.4(C-7), 161.2(C-5), 156.6(C-9), 148.2(C-2), 147.3(C-4'), 145.5(C-3'), 136.2(C-3), 122.4(C-1'), 120.4(C-6'), 116.1(C-2'), 115.5(C-5'), 103.5(C-10), 98.6(C-6), 93.8(C-8)。经与参考文献^[13]对比, 化合物 **7** 鉴定为槲皮素(querctetin)。

化合物 **8**, 黄色固体。¹H-NMR(500 MHz, CD₃SOCD₃) δ_{H} : 12.97(1H, s, 5-OH), 7.95(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.94(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.78(1H, s, H-3), 6.48(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.21(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃SOCD₃) δ_{C} : 182.3(C-4), 164.7(C-2), 164.2(C-7), 161.9(C-9), 161.6(C-5), 157.8(C-4'), 128.9(C-2', 6'), 121.6(C-1'), 116.4(C-3', 5'), 104.1(C-10), 103.3(C-3), 99.0(C-6), 94.0(C-8)。以上数据与文献^[14]对比, 化合物 **8** 鉴定为芹菜素(apigenin)。

化合物 **9**, 黄色固体。¹H-NMR(500 MHz, CD₃COCD₃) δ_{H} : 7.52(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 7.48(1H, dd, $J=8.4, 2.1$ Hz, H-6'), 7.02(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.67(1H, s, H-3), 6.53(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 6.26(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃COCD₃) δ_{C} : 182.1(C-4), 164.7(C-7), 164.4(C-2), 162.0(C-5), 157.9(C-9), 149.2(C-3'), 146.2(C-4'), 122.8(C-1'), 119.2(C-6'), 115.7(C-5'), 113.3(C-2'), 104.3(C-10), 103.3(C-3), 98.8(C-6), 93.8(C-8)。经与参考文献^[13]对比, 化合物 **9** 鉴定为木犀草素(luteolin)。

化合物 **10**, 浅棕色粉末。¹H-NMR(500 MHz, CD₃COCD₃) δ_{H} : 7.12(2H, s, H-2, 6), 4.27(2H, q, $J=7.1$ Hz, H-1'), 3.88(3H, s, H-OCH₃), 1.31(3H, t, $J=7.1$ Hz, H-2'); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃COCD₃) δ_{C} : 165.9(C-7), 150.3(C-3, 5), 139.6(C-4), 125.8(C-1), 108.9(C-2, 6), 59.8(C-OCH₃), 60.5(C-1'), 13.7(C-2')。化合物 **10** 鉴定为 3,5-二羟基-4-甲氧基苯甲酸乙酯(ethyl-3,5-dihydroxy-4-methoxybenzoate)。

化合物 **11**, 白色针状晶体, 与没食子酸乙酯对照品以 TLC 多种不同溶剂系统展开 R_{f} 值一致,

因此化合物 **11** 鉴定为没食子酸乙酯(ethyl gallate)。

化合物 **12**, 白色针状晶体, 与没食子酸对照品以 TLC 多种不同溶剂系统展开 R_f 一致, 因此化合物 **12** 鉴定为没食子酸(gallic acid)。

4 结论

本研究从鸡嘴簕枝叶中分离鉴定了 12 个化合物, 类型涉及倍半萜(昔)、二萜、三萜、黄酮和简单酚性成分, 皆为首次从该植物中分离得到。云实属植物特征性成分为卡萨烷型二萜和高异黄酮, 普遍存在没食子酸乙酯和没食子酸, 目前暂未从该植物中得到高异黄酮和卡萨烷型二萜, 得到了没食子酸乙酯和没食子酸, 没食子酸是一种重要的有机原料, 广泛用于化工、医药、食品、染料、轻工及电子等行业。没食子酸乙酯可用于油脂的抗氧化剂、食品添加剂及某些药品的中间体。本研究表明鸡嘴簕枝叶或能为没食子酸及其乙酯在来源上开辟新的植物资源, 有利于合理开发和利用天然植物资源。

REFERENCES

- [1] ZHANG L J, BI D W, WANG J H, et al. Chemical constituents from the twigs and leaves of *Caesalpinia enneaphylla*[J]. J Chin Pharm Sci(中国药学: 英文版), 2018, 27(12): 864-870.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 第 39 卷. 北京: 科学出版社, 1988: 96.
- [3] WU M, WANG Y F, ZHANG M L, et al. Chemical constituents of plants from the genus *Caesalpinia*[J]. Chem Biodivers, 2011, 8(8): 1370-1399.
- [4] MA R J, HU J M, YANG X Y, et al. Three new cassane-type diterpenes from *Caesalpinia minax*[J]. Helvetica Chimica Acta, 2014, 97(7): 1009-1013.
- [5] BI D W, XIA G H, LIANG X S, et al. New cassane diterpenes from the fruits of *Caesalpinia mimosoides* Lam[J]. Phytochem Lett, 2017(21): 283-286.
- [6] HE D Y, LI Y P, TANG H B, et al. Six new cassane diterpenes from the twigs and leaves of *Tara*(*Caesalpinia spinosa* Kuntze)[J]. Fitoterapia, 2015(105): 273-277.
- [7] ZHANG L J, BI D W, HU J M, et al. Four hybrid flavan-chalcones, caesalpinnone A possessing a 10, 11-dioxatricyclic [5.3.3.0^{1,6}] tridecane-bridged system and caesalpinflavans A-C from *Caesalpinia enneaphylla*[J]. Org Lett, 2017, 19(16): 4315-4318.
- [8] LIANG X S, BI D W, LI F Q, et al. Chemical compounds from the twigs and leaves of *Caesalpinia cucullata* Roxb[J]. Rec Nat Prod, 2019, 13(6): 462-467.
- [9] LI L, PENG Y, HU C, et al. Antioxidant activity of chemical constituents isolated from *Pithecellobium clypearia*[J]. Rec Nat Prod, 2015, 9(3): 284-291.
- [10] DELIGEORGOPOULOU A, MACÍAS-SÁNCHEZ A J, MOBBS D J, et al. Structure-activity relationships in the fungistatic activity against *Botrytis cinerea* of clovanes modified on ring C[J]. J Nat Prod, 2004, 67(5): 793-798.
- [11] WARIDEL P, WOLFENDER J L, LACHAVANNE J B, et al. Ent-Labdane diterpenes from the aquatic plant *Potamogeton pectinatus*[J]. Phytochemistry, 2003, 64(7): 1309-1317.
- [12] DONG Z Q, WANG W, XU W Q. Pentacyclic triterpenoids from *Spiraea pubescens* (II)[J]. Chin J Exp Tradit Med Formulae(中国实验方剂学杂志), 2014, 20(5): 93-97.
- [13] BI D W, LIANG X S, XIA G H, et al. Flavonoids from the seeds of *Caesalpinia mimosoides*[J]. J Chin Med Mat(中药材), 2018, 41(2): 342-345.
- [14] LI Z L, LV X H, WANG X J, et al. Chemical constituents from twig and leaves of *Taxus media*[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2018, 49(14): 3226-3231.

收稿日期: 2020-07-06

(本文责编: 沈倩)