

## 塔拉种子的化学成分研究

李元平<sup>1</sup>, 马兴妙<sup>1</sup>, 夏光惠<sup>2</sup>, 唐洪波<sup>1</sup>, 和东阳<sup>1</sup>, 王利勤<sup>1\*</sup><sup>1</sup> 云南师范大学化学化工学院; <sup>2</sup> 云南中医学院中药学院, 昆明 650500

**摘要:** 对塔拉 (*Caesalpinia spinosa* Kuntze) 种子的化学成分进行研究。实验采用硅胶、凝胶和反相色谱法进行分离纯化, 利用现代波谱法进行结构鉴定, 从塔拉种子的乙醇提取物中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为: (+)-匙叶桉油烯醇(1)、10 $\alpha$ -hydroxycadin-4-en-15-al(2)、4(15)-eudesmene-1 $\beta$ , 6 $\alpha$ -diol(3)、刺参酮(4)、1 $\beta$ , 12-epoxy-8 $\alpha$ (S), 9 $\alpha$ (R)-dihydroxycaryophyllene(5)、环桉烯醇(6)、羽扇豆醇(7)、乌苏酸(8)、 $\beta$ -香树脂醇(9)、bonducellin(10)、 $\beta$ -谷甾醇(11)、5, 6 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ -stigmastan-3 $\beta$ -ol(12)、(6'-O-棕榈酰基)-3 $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基谷甾醇(13)、胡萝卜苷(14)、 $\beta$ -谷甾醇亚油酸酯(15)、亚油酸乙酯(16)、1-linoleoylglycerol(17)、2-(2-羟甲基苯基)-乙醇(18)、没食子酸(19)、没食子酸乙酯(20), 其中化合物 1~2, 5~9, 12, 13, 15~18 为首次从塔拉中得到。

**关键词:** 豆科; 塔拉; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2016.S.001

Chemical Constituents from the Seeds of *Caesalpinia spinosa* KuntzeLI Yuan-ping<sup>1</sup>, MA Xing-miao<sup>1</sup>, XIA Guang-hui<sup>2</sup>, TANG Hong-bo<sup>1</sup>, HE Dong-yang<sup>1</sup>, WANG Li-qin<sup>1\*</sup><sup>1</sup> Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University; <sup>2</sup> Faculty of Chinese Medicine, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China

**Abstract:** Twenty compounds were obtained from the seeds of *Caesalpinia spinosa* Kuntze. Their structures were identified as (+)-spathulenol (1), 10 $\alpha$ -hydroxycadin-4-en-15-al (2), 4(15)-eudesmene-1 $\beta$ , 6 $\alpha$ -diol (3), oplopanone (4), 1 $\beta$ , 12-epoxy-8 $\alpha$ (S), 9 $\alpha$ (R)-dihydroxycaryophyllene (5), cycloeucaenol (6), lupeol (7), ursolic acid (8),  $\beta$ -amyrin (9), bonducellin (10),  $\beta$ -sitosterol (11), 5, 6 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ -stigmastan-3 $\beta$ -ol (12), sitoindoside I (13), daucosterol (14),  $\beta$ -sitosteryl linoleate (15), ethyl linoleate (16), 1-linoleoylglycerol (17), 2-(2-hydroxyl methylphenyl)-ethanol (18), gallic acid (19) and ethyl gallate (20), compounds 1-2, 5-9, 12, 13, and 15-18 were isolated from *Caesalpinia spinosa* Kuntze for the first time.

**Key words:** Leguminosae; *Caesalpinia spinosa* Kuntze; chemical constituents

塔拉 (*Caesalpinia spinosa* Kuntze) 为豆科云实属植物, 是一种四季常绿的带刺灌木, 原产于南美洲的秘鲁等国, 是我国首次从南美洲引进并栽培成功的珍贵经济树种, 现引种栽培地点已分布在云南省 9 个地州市以及 19 个县市, 其用途十分广泛, 塔拉豆荚富含塔拉单宁 (单宁平均含量达 55.52%), 可替代中国五倍子用来生产百余种系列加工产品和食物添加剂<sup>[1]</sup>。塔拉豆可用来加工塔拉多糖、食用塔拉豆粉和塔拉豆饲料<sup>[2]</sup>。塔拉种子含有丰富的亚油酸、亚麻酸和谷甾醇等都具有调节人体生理机能的保健作用, 能降低血液中的甘油三酯, 调节胆固醇,

治疗和预防动脉硬化等疾病, 此外塔拉种子中还含有棕榈酸可以开发成新油源及保健药物<sup>[3]</sup>。为深入研究塔拉化学成分, 本文对其种子的乙醇提取物进行了分离, 得到了 20 个化合物, 包含倍半萜、三萜、甾体、黄酮、简单酚性化合物等, 其中化合物 1~2, 5~9, 12, 13, 15~18 为首次从塔拉中得到。

## 1 仪器与材料

Bruker Avance 500 MHz 和 400 MHz 核磁共振仪 (TMS 为内标); 柱色谱硅胶 (100~200, 200~300 目, 青岛海洋化工厂); 薄层色谱硅胶 G 和 GF254 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (瑞士 GE Healthcare 公司); 反相材料 (ODS-12nm S-50  $\mu$ m, 三菱化学公司); 显色剂为 8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乙醇溶液; 所用试剂均为工业级试剂重蒸所得; 塔拉种子于 2013 年

4月采于云南省易门县塔拉栽培示范区,由云南大学马海英博士鉴定。

## 2 提取与分离

干燥的塔拉种子 11 kg 粉碎后用 95% 乙醇室温提取 4 次,减压蒸馏得膏状物 1.06 kg,水溶后用乙酸乙酯萃取四次得乙酸乙酯萃取物 99 g,对乙酸乙酯部分进行硅胶柱色谱,利用石油醚-乙酸乙酯(20:1→10:1→8:1→6:1→4:1→2:1→1:1→1:3)和乙酸乙酯,甲醇分别梯度洗脱得到 11 个流分(F1~F11);F2(8.7 g)经过硅胶柱色谱石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得到 F2-1-F2-3,F2-1 经过硅胶柱色谱得到化合物 **16**(95 mg),F2-3 经过硅胶柱色谱得到化合物 **15**(135 mg);F5(11.1 g)经过硅胶柱色谱石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得到 F5-1-F5-2,F5-1 经过硅胶柱色谱得到化合物 **1**(7.3 mg)、**6**(10 mg);F6(12.6 g)经过硅胶柱色谱石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得到 F6-1-F6-2,F6-1 经过硅胶柱色谱和凝胶柱色谱得到化合物 **7**(7 mg),F6-2 经过硅胶柱色谱凝胶柱色谱得到化合物 **9**(29.5 mg);F7(3.6 g)经过硅胶柱色谱石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得到 F7-1-F7-2,F7-2 经过硅胶柱色谱得到化合物 **11**(1.2 g)、**8**(7.6 mg);F8(4.6 g)经过硅胶柱色谱石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得到 F8-1-F8-7,F8-1 经过凝胶柱色谱得到化合物 **10**(7 mg),F8-2 经过硅胶柱色谱得到 **12**(20 mg),F8-4 经过硅胶柱色谱得到 **2**(3.3 mg)、**3**(3.2 mg)、**4**(3.6 mg);F9(2.5 g)经过硅胶柱色谱石油醚-丙酮梯度洗脱得到 F9-1-F9-7,F9-1 经过硅胶柱色谱得到化合物 **13**(134.8 mg),F9-3 经过硅胶柱色谱得到化合物 **18**(9.7 mg),F9-4 经过硅胶柱色谱得到化合物 **17**(16.5 mg),F9-5 经过硅胶柱色谱得到化合物 **20**(38.5 mg),F9-7 经过硅胶柱色谱得到化合物 **5**(1.7 mg);F10(3.5 g)经过石油醚-丙酮硅胶柱色谱梯度洗脱得到 F10-1-F10-3,F10-1 经过硅胶柱色谱得到化合物 **14**(262.1 mg),F10-3 经过硅胶柱色谱得到化合物 **19**(125.2 mg)。

## 3 结构鉴定

**化合物 1** 无色固体。<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.49(1H, dd, *J* = 9.5, 11.3 Hz, H-1), 0.74(1H, m, H-2), 2.45(1H, dd, *J* = 6.1, 13.3 Hz, H-4b), 2.23(1H, m, H-6), 1.31(1H, m, H-10), 1.08

(3H, s, H-12), 1.07(3H, s, H-13), 4.70(1H, d, *J* = 1.32 Hz, H-14a), 4.72(1H, s, H-14b), 1.31(3H, s, H-15); <sup>13</sup>C NMR(125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 29.9(C-1), 27.5(C-2), 24.8(C-3), 38.9(C-4), 153.5(C-5), 53.4(C-6), 26.7(C-7), 41.8(C-8), 81.0(C-9), 54.4(C-10), 20.3(C-11), 28.7(C-12), 16.4(C-13), 106.3(C-14), 26.1(C-15)。与文献<sup>[4]</sup>对照,该化合物鉴定为(+)-匙叶桉油烯醇(spathulenol)。

**化合物 2** 无色粉末。<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.47(1H, s, H-15), 6.88(1H, s, H-5), 2.49(1H, m, H-6), 1.17(3H, s, H-14), 1.01(3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-13), 0.87(3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-12); <sup>13</sup>C NMR(125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 49.7(C-1), 21.4(C-2), 22.2(C-3), 141.8(C-4), 151.6(C-5), 41.4(C-6), 45.6(C-7), 22.1(C-8), 41.9(C-9), 72.1(C-10), 26.2(C-11), 15.2(C-12), 21.4(C-13), 20.6(C-14), 194.5(C-15)。与文献<sup>[5]</sup>对照,鉴定该化合物为 10 $\alpha$ -hydroxycadin-4-en-15-al。

**化合物 3** 无色粉末。<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.05(1H, d, *J* = 1.1 Hz, H-15), 4.77(1H, d, *J* = 1.0 Hz, H-15), 3.74(1H, t, *J* = 9.8 Hz, H-6), 3.45(1H, dd, *J* = 11.5, 4.7 Hz, H-1), 0.98(3H, d, *J* = 7.1 Hz, H-12), 0.90(3H, d, *J* = 6.9 Hz, H-13), 0.73(3H, s, H-14); <sup>13</sup>C NMR(125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 79.0(C-1), 31.9(C-2), 35.1(C-3), 146.2(C-4), 55.9(C-5), 67.0(C-6), 49.3(C-7), 18.2(C-8), 36.3(C-9), 41.7(C-10), 26.0(C-11), 21.1(C-12), 16.2(C-13), 11.6(C-14), 107.8(C-15)。与文献<sup>[6]</sup>对照,鉴定该化合物为 4(15)-eudesmene-1 $\beta$ ,6 $\alpha$ -diol。

**化合物 4** 无色粉末。<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.67(1H, ddd, *J* = 11.5, 9.4, 5.4 Hz, H-3), 2.21(3H, s, H-15), 1.22(3H, s, H-10), 0.91(3H, d, *J* = 6.9 Hz, H-13), 0.71(3H, d, *J* = 6.9 Hz, H-12); <sup>13</sup>C NMR(125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 25.3(C-1), 28.6(C-2), 55.8(C-3), 46.8(C-4), 49.4(C-5), 23.0(C-6), 42.1(C-7), 73.1(C-8), 57.0(C-9), 20.3(C-10), 29.6(C-11, 15), 15.6(C-12), 22.0(C-13), 211.5(C-14)。与文献<sup>[7]</sup>对照,鉴定该化合物为刺参酮(oplopanone)。

**化合物 5** 白色固体。<sup>1</sup>H NMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.56(1H, dd, *J* = 3.0, 6.6 Hz, H-9), 3.26(1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-12b), 3.17(1H, d, *J* =

11.0 Hz, H-12a), 1.20(3H, s, H-15), 1.02(3H, s, H-14), 1.02(3H, s, H-13);  $^{13}\text{C}$  NMR(150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 75.7(C-1), 44.6(C-2), 34.8(C-3), 36.9(C-4), 47.2(C-5), 23.6(C-6), 38.7(C-7), 78.0(C-8), 70.5(C-9), 25.40(C-10), 19.3(11), 69.5(C-12), 20.6(C-13), 30.4(C-14), 27.8(C-15)。与文献<sup>[8]</sup>对照, 鉴定该化合物为  $1\beta, 12\text{-epoxy-}8\alpha(S), 9\alpha(R)\text{-dihydroxycaryophyllene}$ 。

**化合物 6** 白色固体。 $^1\text{H}$  NMR(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.74(1H, s, H-30a), 4.69(1H, d, H-30b), 3.24(1H, m, H-3), 1.06(3H, d,  $J = 2.80$  Hz, H-26), 1.05(3H, d,  $J = 2.80$  Hz, H-27), 1.01(3H, d,  $J = 6.19$  Hz, H-29), 1.00(3H, s, H-18), 0.93(3H, s, H-21), 0.92(3H, s, H-28), 0.40(1H, d,  $J = 4.1$  Hz, H-19a), 0.17(1H, d,  $J = 4.1$  Hz, H-19b);  $^{13}\text{C}$  NMR(125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 30.8(C-1), 34.8(C-2), 76.6(C-3), 44.6(C-4), 43.3(C-5), 24.7(C-6), 28.1(C-7), 46.9(C-8), 23.6(C-9), 29.5(C-10), 25.2(C-11), 35.4(C-12), 45.4(C-13), 48.9(C-14), 32.9(C-15), 27.3(C-16), 52.2(C-17), 17.8(C-18), 27.0(C-19), 36.1(C-20), 18.4(C-21), 35.0(C-22), 31.3(C-23), 157.0(C-24), 33.8(C-25), 21.9(C-26), 22.0(C-27), 19.1(C-28), 14.4(C-29), 105.9(C-30)。与文献<sup>[9]</sup>对照, 鉴定该化合物为环桉烯醇(cycloeucalenol)。

**化合物 7** 白色固体。 $^1\text{H}$  NMR(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.71(1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-29a), 4.59(1H, d,  $J = 0.8$  Hz, H-29b), 3.22(1H, dd,  $J = 11.4, 4.8$  Hz, H-3), 2.40(1H, m, H-19), 1.71(3H, s, H-30), 1.06(3H, s, H-26), 0.99(3H, s, H-27), 0.97(3H, s, H-23), 0.85(3H, s, H-25), 0.81(3H, s, H-28), 0.79(3H, s, H-24);  $^{13}\text{C}$  NMR(125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 38.7(C-1), 27.4(C-2), 79.0(C-3), 38.9(C-4), 55.3(C-5), 18.3(C-6), 34.3(C-7), 40.8(C-8), 50.4(C-9), 37.2(C-10), 20.9(C-11), 25.2(C-12), 38.1(C-13), 42.8(C-14), 27.5(C-15), 35.6(C-16), 43.0(C-17), 48.3(C-18), 48.0(C-19), 151.0(C-20), 29.9(C-21), 40.0(C-22), 28.0(C-23), 15.4(C-24), 16.1(C-25), 16.0(C-26), 14.6(C-27), 18.0(C-28), 109.3(C-29), 19.3(C-30)。与文献<sup>[10]</sup>对照, 鉴定该化合物羽扇豆醇(lupeol)。

**化合物 8** 白色固体。 $^1\text{H}$  NMR(500 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 5.49(1H, t,  $J = 3.3$  Hz, H-12), 3.45

(1H, m, H-3), 2.63(1H, d,  $J = 11.3$  Hz, H-18);  $^{13}\text{C}$  NMR(125 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 37.4(C-1), 26.4(C-2), 76.4(C-3), 37.7(C-4), 54.1(C-5), 17.1(C-6, 30), 31.9(C-7), 38.3(C-8), 46.4(C-9, 17), 35.6(C-10), 22.2(C-11), 124.0(C-12), 137.6(C-13), 40.8(C-14), 27.0(C-15), 23.2(C-16), 51.8(C-18), 37.8(C-19), 37.7(C-20), 29.4(C-21), 35.8(C-22), 27.1(C-23), 14.0(C-24), 14.9(C-25), 15.8(C-26), 21.9(C-27), 178.2(C-28), 15.8(C-29)。与文献<sup>[11]</sup>对照, 鉴定该化合物为乌苏酸(ursolic acid)。

**化合物 9** 白色固体。 $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.18(1H, t,  $J = 3.6$  Hz, H-12), 3.23(1H, m, H-3), 1.13(3H, s, H-27), 1.00(3H, s, H-23), 0.98(3H, s, H-25), 0.95(3H, s, H-24), 0.93(3H, s, H-29), 0.87(3H, s, H-30), 0.83(3H, s, H-28), 0.79(3H, s, H-26);  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 38.6(C-1), 26.9(C-2), 79.0(C-3), 38.8(C-4), 55.2(C-5), 18.4(C-6), 32.6(C-7), 38.8(C-8), 47.6(C-9), 37.2(C-10), 27.2(C-11), 121.7(C-12), 145.2(C-13), 41.7(C-14), 28.1(C-15), 26.2(C-16), 32.5(C-17), 47.2(C-18), 46.8(C-19), 31.1(C-20), 34.7(C-21), 37.2(C-22), 28.2(C-23), 15.5(C-24), 15.6(C-25), 16.8(C-26), 26.0(C-27), 28.4(C-28), 33.4(C-29), 23.7(C-30)。与文献<sup>[12]</sup>对照, 鉴定该化合物为 $\beta$ -香树脂醇( $\beta$ -amyrin)。

**化合物 10** 黄色针状晶体。 $^1\text{H}$  NMR(500 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 8.30(1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-5), 8.09(1H, s, H-9), 7.30(2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2', 6'), 6.98(2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3', 5'), 6.92(1H, dd,  $J = 8.6, 2.0$  Hz, H-6), 6.78(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 5.48(2H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 3.69(3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR(125 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 180.2(C-4), 166.1(C-7), 163.4(C-8a), 160.7(C-4'), 133.5(C-9), 132.1(C-2', 6'), 130.2(C-5), 129.7(C-1'), 127.3(C-3), 115.3(C-4a), 114.4(C-3', 5'), 111.9(C-6), 103.4(C-8), 68.2(C-2), 55.1(4'-OCH<sub>3</sub>)。与文献<sup>[13]</sup>对照, 鉴定该化合物为 bonducellin。

**化合物 11** 白色针状晶体。经 TLC 多种不同溶剂系统展开与 $\beta$ -谷甾醇标准品  $R_f$  值一致, 故鉴定化合物为 $\beta$ -谷甾醇。

**化合物 12** 白色粉末。 $^1\text{H}$  NMR(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.96-3.88(1H, m, H-3), 2.92(1H, d,  $J =$

4.4 Hz, H-6), 1.08 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-21), 0.63 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 32.4 (C-1), 31.1 (C-2), 68.7 (C-3), 39.9 (C-4), 65.7 (C-5), 59.3 (C-6), 28.8 (C-7), 29.9 (C-8), 42.6 (C-9), 34.9 (C-10), 20.6 (C-11), 39.4 (C-12), 42.4 (C-13), 56.9 (C-14), 24.1 (C-15), 28.1 (C-16), 55.8 (C-17), 11.9 (C-18), 15.9 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 33.9 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.2 (C-25), 19.0 (C-26), 19.8 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。与文献<sup>[14]</sup>对照, 鉴定该化合物为 5,6 $\alpha$ -epoxy-5 $\alpha$ -stigmas-tan-3 $\beta$ -ol。

**化合物 13** 白色粉末。 $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.38 (1H, m, H-6), 4.40 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1'), 1.02 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-21), 0.90 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-27), 0.87 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz, H-29), 0.83 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-26), 0.70 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 174.5 (RCOO), 140.3 (C-5), 122.1 (C-6), 101.2 (C-1'), 79.7 (C-3), 76.1 (C-3'), 73.8 (C-5'), 73.5 (C-4'), 70.3 (C-2'), 63.4 (C-6'), 56.8 (C-14), 56.1 (C-17), 50.2 (C-9), 45.8 (C-24), 42.3 (C-13), 39.8 (C-12), 38.9 (C-4), 37.3 (C-1), 36.7 (C-10), 36.2 (C-20), 34.3 (C-22), 19.8 (C-27), 19.4 (C-19), 19.0 (C-21), 18.8 (C-18), 14.1 (CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub> COO), 12.0 (C-29), 11.9 (C-18)。与文献<sup>[15]</sup>对照, 鉴定该化合物为 sitoindoside I。

**化合物 14** 白色固体。经过 TLC 多种不同溶剂系统展开与胡萝卜苷标准品  $R_f$  值一致, 故鉴定化合物为胡萝卜苷。

**化合物 15** 无色油状。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.38 (5H, m, H-6, H-9', H-10', H-12', H-13'), 4.64 (1H, m, H-3), 1.05 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-21), 0.88 (3H, m, H-18'), 0.84 (6H, m, H-26, H-29), 0.82 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-27), 0.71 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 173.3 (C-1'), 34.7 (C-2'), 25.1 (C-3'), 29.1 (C-4'), 29.2 (C-5'), 29.7 (C-6'), 29.6 (C-7'), 27.2 (C-8'), 130.1 (C-9'), 127.9 (C-10'), 25.6 (C-11'), 128.0 (C-12'), 130.2 (C-13'), 27.2 (C-14'), 29.4 (C-15'), 31.5 (C-16'), 22.6 (C-17'), 14.1 (C-18'), 37.0 (C-1), 27.8 (C-2), 73.7 (C-3), 38.2 (C-4), 139.7 (C-5), 122.6 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-

8), 50.0 (C-9), 36.6 (C-10), 21.0 (C-11), 39.7 (C-12), 42.3 (C-13), 56.7 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 11.9 (C-18), 19.3 (C-19), 36.2 (C-20), 18.8 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 45.9 (C-24), 29.1 (C-25), 19.0 (C-26), 19.8 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。与文献<sup>[16]</sup>对照, 鉴定该化合物为  $\beta$ -谷甾醇亚油酸酯 ( $\beta$ -sitosteryl linoleate)。

**化合物 16** 无色油状。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.44 ~ 5.32 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 4.18 (2H, m, -OCH<sub>2</sub>-), 2.80 (2H, t,  $J = 7.0$  Hz, H-11), 2.32 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-2), 2.00-2.12 (4H, m, H-8, 14), 1.26-1.23 (3H, m, H-20), 0.90 (3H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-18);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 174.1 (C-1), 34.6 (C-2), 25.2 (C-3), 27.4 (C-4), 29.3 (C-5), 29.6 (C-6), 29.8 (C-7), 27.4 (C-8), 130.3 (C-9), 128.2 (C-10), 25.8 (C-11), 128.3 (C-12), 130.4 (C-13), 27.4 (C-14), 29.4 (C-15), 31.8 (C-16), 22.8 (C-17), 14.3 (C-18), 60.4 (C-19), 14.4 (C-20)。与文献<sup>[17]</sup>对照, 鉴定该化合物为亚油酸乙酯 (ethyl linoleate)。

**化合物 17** 白色粉末。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.37 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 4.11 ~ 4.23 (2H, m, H-19), 3.93 (1H, m, H-20), 3.70 (1H, dd,  $J = 11.4, 3.5$  Hz, H-21a), 3.60 (1H, dd,  $J = 11.4, 5.8$  Hz, H-21b), 2.77 (2H, t,  $J = 6.2$  Hz, H'-11), 2.35 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H'-2), 2.03 (4H, m, H-8, H-14), 1.63 (2H, m, H'-3), 0.88 (3H, t,  $J = 5.7$  Hz, H-18);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 174.4 (C-1), 130.0 (C-12), 129.7 (C-13), 128.1 (C-10), 127.9 (C-9), 70.3 (C-20), 65.2 (C-19), 63.4 (C-21), 34.2 (C-2), 31.9 (C-16), 29.8-29.1 (C-17, C-7, C-6, C-5, C-4), 27.2 (C-8, 14), 25.6 (C-11), 24.9 (C-3), 22.6 (C-17), 14.1 (C-18)。与文献<sup>[18]</sup>对照, 鉴定该化合物为 1-linoleoylglycerol。

**化合物 18** 无色粉末。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.29 (1H, m, H-5'), 7.21 (1H, m, H-4'), 7.20 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz, H-3'), 7.14 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz, H-6'), 4.64 (2H, s, H-7'), 3.83 (2H, t,  $J = 6.4$  Hz, H-1), 2.85 (2H, t,  $J = 6.4$  Hz, H-2);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 65.2 (C-1), 39.1 (C-2), 139.0 (C-1'), 141.2 (C-2'), 128.3 (C-3'), 125.2 (C-4'), 127.7 (C-5'), 128.8 (C-6'), 63.5 (C-7')。与文

献<sup>[19]</sup>对照,鉴定该化合物为 2-(2-羟甲基苯基)-乙醇(2-(2-hydroxymethyl-phenyl)-ethanol)。

**化合物 19** 白色固体。经 TLC 多种不同溶剂系统展开与没食子酸(gallic acid)标准品  $R_f$  值一致,故鉴定化合物为 gallic acid。

**化合物 20** 白色固体。经 TLC 多种不同溶剂系统展开与没食子酸乙酯(ethyl gallate)标准品  $R_f$  值一致,故鉴定化合物为 ethyl gallate。

#### 参考文献

- Zhang JY(张建云), Li ZG(李志国), Xia DJ(夏定久), et al. Investigating actually and the vista of *Tara* tannin and *Tara* polysaccharide. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2009, 21: 183-188.
- Zhang JY(张建云), Bao SL(包松莲), Li ZG(李志国), et al. Study on quality of *Tara* beans. *Southwest China J Agric Sci*(西南农业学报), 2011, 24: 431-436.
- Cheng CL(成翠兰). The comprehensive utilization of *Tara*. *Chin J Trop Agric*(热带农业科学), 2000, 2: 69-74.
- Ragasa CY, Ganzon J, Hofileña J, et al. A new furanoid diterpene from *Caesalpinia pulcherrima*. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51: 1208-1210.
- Iijima T, Yaoita Y, Kikuchi M. Five new sesquiterpenoids and a new diterpenoid from *Erigeron annuus*(L.) PERS, *Erigeron philadelphicus* L. and *Erigeron sumatrensis* RETZ. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51: 545-548.
- Brown GD, Liang GY, Sy LK. Terpenoids from the seeds of *Artemisia annua*. *Phytochemistry*, 2003, 64: 303-323.
- Carvalho MJ, Carvalho LM, Ferreira AM. A new xanthone from *Hedychium gardnerianum*. *Nat Pro Res*, 2003, 17: 445-449.
- Heymann H, Tezuka Y, Kikuchi T, et al. Constituents of *Sindora sumatrana* MIQ. Five new sesquiterpenoids from the dried pods. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42: 941-946.
- Yu Y(喻阳), Liu JK(刘吉开). The constituents of *Ervatamia divaricata*. *Acta Botan Yunnanica*(云南植物研究), 1999, 21: 260-264.
- Ahmad VU, Bano S, Mohammad FV. Nepelinol-a new triterpene from *Nepeta hindostana*. *Planta Med*, 1985, 51: 521-523.
- Wang S(王硕), Gong XM(龚小妹), Zhou DD(周丹丹), et al. Study on chemical constituents of *Citrullus lanatus* vine (1). *Chin J Exp Tradit Med Form*(中国实验方剂学杂志), 2013, 19: 131-134.
- Huang XZ(黄相中), Tan LX(谭理想), Gu K(古昆), et al. Studies on chemical constituents from leaves of *Acer truncatum*. *Chin J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2007, 32: 1544-1546.
- Ma RJ(马瑞婧), Yang XY(杨巡纭), Wang JH(王吉华), et al. Phenolic compounds from *Caesalpinia minax*. *Chin J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2013, 38: 1014-1017.
- Krishna V, Chang CI, Chou CH. Two isomeric epoxysitosterols from *Rhododendron formosanum*: <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR chemical shift assignments. *Magn Reson Chem*, 2006, 44: 817-819.
- He DY(和东阳), Wang LQ(王利勤). Chemical constituents of the fruits of *Cassia anges* Brenan. *Chin J Mod Appl Pharm*(中国现代应用药学), 2014, 31: 1355-1359.
- Naseri M, Monsef-Esfehani HR, Saeidnia S, et al. Antioxidative coumarins from the roots of *Ferulago subvelutina*. *Asian J Chem*, 2013, 25: 1875-1878.
- Huh S, Kim YS, Jung E, et al. Melanogenesis inhibitory effect of fatty acid alkyl esters isolated from *Oxalis triangularis*. *Biol Pharm Bull*, 2010, 33: 1242-1245.
- Tian YQ(田永奇), Lin XP(林秀萍), Liu J(刘娟), et al. Metabolites of *Penicillium* sp. F0012 from a deep sea sediment. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2015, 27: 55-58.
- Anderson WK, Jr KFR. Synthesis of 3,9b-dihydro-5H-pyrrolo [2,1-a]isoindoles and 3,5,6,10b-tetrahydropyrrolo [2,1-a]isoquinolines with 1,3-dipolar cycloaddition reactions. *J Heterocyclic Chem*, 1990, 27: 975-979.