

• 化学成分 •

匙叶八角中的酚性成分

董旭俊^{1,2*}, 罗仕德²

1. 陕西师范大学生命科学学院 药用资源与天然药物化学教育部重点实验室, 陕西 西安 710062

2. 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, 云南 昆明 650204

摘要: 目的 研究匙叶八角 *Illicium spathulatum* 枝叶的化学成分。方法 匙叶八角枝叶的甲醇提取物经醋酸乙酯和正丁醇萃取部分经过反复的硅胶柱色谱、反相柱色谱及 Sephadex LH-20 凝胶色谱等方法分离, 用波谱分析法鉴定化合物结构。结果 分离得到了 13 个酚性化合物, 分别鉴定为苏式-(1, 2-二羟基丙基)-3, 5-二甲氧基苯-4- β -D-葡萄糖苷 (1)、5, 7, 3', 4'-tetrahydroxy-2-methoxy-3-flavanone-3-hydrate (2)、4- O -(2-hydroxy-1-hydroxymethylethyl)-dihydroconicerylalcohol (3)、2, 3-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl)-1-propanone (4)、槲皮素 (5)、槲皮素-3- O - α -L-吡喃鼠李糖苷 (6)、山柰酚 (7)、山柰酚-3- O - α -L-吡喃鼠李糖苷 (8)、儿茶素 (9)、丁香酸-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 (10)、丁香酸甲酯-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 (11)、3, 4-二羟基苯甲酸 (12)、羟基醌醇 (13), 同时还分离到大量的莽草酸 (14)。结论 化合物 1 是一个新苯丙素葡萄糖苷类化合物, 命名为匙叶八角苷。化合物 2 是首次从植物中分离得到的黄酮醇类物质氧化的水合物, 可能是一人工产物, 其余化合物均为首次从匙叶八角中分离得到。

关键词: 匙叶八角; 苏式-(1, 2-二羟基丙基)-3, 5-二甲氧基苯-4- β -D-葡萄糖苷; 匙叶八角苷; 5, 7, 3', 4'-tetrahydroxy-2-methoxy-3-flavanone-3-hydrate; 丁香酸-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)11-2111-05

Phenolic compounds from *Illicium spathulatum*DONG Xu-jun^{1,2}, LUO Shi-de²

1. Key Laboratory of Medicinal Resource and Natural Pharmaceutical Chemistry, Ministry of Education, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from twigs and leaves of *Illicium spathulatum*. **Methods** The MeOH extract from the twigs and leaves of *I. spathulatum* was partitioned with EtOAc and *n*-BuOH, then these two fractions were chromatographed on silica gel column, reversed-phase C₁₈ column, and Sephadex LH-20 column. The isolated compounds were identified by spectroscopic analyses. **Results** Thirteen phenolic compounds were isolated and identified as *threo*-(1, 2-dihydroxypropyl)-3, 5-dimethoxyphenyl-4- β -D-glucopyranoside (1), 5, 7, 3', 4'-tetrahydroxy-2-methoxy-3-flavanone-3-hydrate (2), 4- O -(2-hydroxy-1-hydroxy-methylethyl)-dihydroconicerylalcohol (3), 2, 3-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl)-1-propanone (4), quercetin (5), quercetin-3- O - α -L-rhamnopyranoside (6), kaempferol (7), kaempferol-3- O - α -L-rhamnopyranoside (8), catechin (9), syringate-4- O - β -D-glucopyranoside (10), methyl syringate-4- O - β -D-glucopyranoside (11), 3, 4-dihydroxy benzoic acid (12), and hydroxytyrosol (13). At the same time quantity of shikimic acid (14) was isolated. **Conclusion** Compound 1 is a novel phenylpropanoid named spathulatoside. Compound 2 is a hydrate product oxidized from flavonols and firstly isolated from *I. spathulatum*, which may be an artifact. The other compounds are isolated from *I. spathulatum* for the first time.

Key words: *Illicium spathulatum* C. Y. Wu; *threo*-(1, 2-dihydroxypropyl)-3, 5-dimethoxyphenyl-4- β -D-glucopyranoside; spathulatoside; 5, 7, 3', 4'-tetrahydroxy-2-methoxy-3-flavandione-3-hydrate; syringate-4- O - β -D-glucopyranoside

收稿日期: 2012-04-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31100256)

作者简介: 董旭俊 (1974—), 女, 讲师, 博士, 研究方向为天然药物化学。Tel: (029)85310282 E-mail: dongxj@snnu.edu.cn

八角属 *Illicium* L. 植物为常绿的乔木或灌木，是双子叶植物中较原始的单科单属类群。我国有 25 种，生长于南方各省，云南、广西等地种类最多。该属植物是南方的重要经济树种，如八角 *I. verum* Hook. f. 的果实是常用的调味品，是工业提取香料茴香油及莽草酸的主要原料。地枫皮是植物 *I. difengpi* B. N. Chang et al. 的树皮及枝皮^[1]。八角类植物化学成分种类多样，含有单萜、倍半萜、二萜、三萜，以及苯丙素、木脂素等物质^[2]。野生的八角均有毒，其毒性成分是一类八角属植物特有的 *seco-prezizaane* 型倍半萜类化合物^[3]。但一些类似的化合物不但无毒，还能促进神经细胞的生长，有望开发成治疗神经损伤性疾病的药物^[3]。

匙叶八角 *Illicium spathulatum* C. Y. Wu, 为常绿乔木或灌木，又名短柱八角，生于海拔 400~1 500 m 的常绿阔叶林中，分布于广东、广西、湖南南部及云南等地。本实验从该植物中分离得到 14 个化合物，分别鉴定为苏式-(1, 2-二羟基丙基)-3, 5-二甲氧基苯-4-*O*- β -D-葡萄糖苷 [threo-(1, 2-dihydroxypropyl)-3, 5-dimethoxyphenyl-4-*O*- β -D-glucopyranoside, **1**]、5, 7, 3', 4'-tetrahydroxy-2-methoxy-3-flavanone-3-hydrate (**2**)、4-*O*-(2-hydroxy-1-hydroxymethylethyl)-dihydroconiferylalcohol (**3**)、2, 3-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl)-1-propanone (**4**)、槲皮素 (quercetin, **5**)、槲皮素-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (quercetin-3-*O*- α -L-rhamno-pyranoside, **6**)、山柰酚 (kaempferol, **7**)、山柰酚-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside, **8**)、儿茶素 (catechin, **9**)、丁香酸-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (syringate-4-*O*- β -D-glucopyranoside, **10**)、丁香酸甲酯-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (methyl syringate-4-*O*- β -D-glucopyranoside, **11**)、3, 4-二羟基苯甲酸 (3, 4-dihydroxybenzoic acid, **12**)、羟基酪醇 (hydroxytyrosol, **13**)、莽草酸 (shikimic acid, **14**)。其中化合物 **1** 为一个新的苯丙素苷类化合物。

1 仪器与材料

Bruker Am-400 MHz 核磁共振仪，DRX-500 MHz 核磁共振仪 (Bruker 公司)；AUTO Spec-3000 型质谱仪 (英国 Micromass 公司)；薄层色谱板和柱色谱硅胶均购自青岛海洋化工厂；Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。

植物样品于 2004 年 9 月采集于云南省文山地区，由中国科学院昆明植物研究所刘恩德博士鉴定为匙叶八角 *Illicium spathulatum* C. Y. Wu, 标本 (200409D) 现存于陕西师范大学药用资源与天然药物化学教育部重点实验室。

2 提取与分离

干燥的匙叶八角枝叶 10 kg，粉碎后用甲醇渗漉提取，提取液减压浓缩，得粗提物 1.2 kg。粗提物分散于 3 L 热水中，冷却后滤过除去不溶物；滤液先用石油醚脱脂，然后分别用醋酸乙酯 (3×3 L) 和正丁醇 (3×3 L) 萃取，减压蒸去溶剂，得醋酸乙酯部分 90 g 和正丁醇部分 450 g。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱，先用氯仿-丙酮 (3:1、2:1) 洗脱，分别得到流分 Fr. 1 和 Fr. 2；然后用氯仿-甲醇 (5:1) 洗脱，得到 Fr. 3 (氯仿-甲醇 5:1)。各部分经过反复的正、反相硅胶柱色谱和凝胶 Sephadex LH-20 色谱分离，从 Fr. 1 中得到化合物 **5** (36 mg)、**9** (4 mg) 和 **13** (5 mg)，从 Fr. 2 中分离得到化合物 **4** (15 mg)、**6** (7.8 g)、**7** (17 mg) 和 **11** (36 mg)，从 Fr. 3 中得到化合物 **3** (7 mg) 和 **8** (16 mg)。

正丁醇部分经硅胶柱色谱，氯仿-甲醇梯度 (5:1、4:1、3:1、2:1) 洗脱，结合反相硅胶和凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱等分离手段，分别得到化合物 **1** (11 mg)、**2** (19 mg)、**10** (20 mg)、**12** (19 mg) 和 **14** (67 g)。化合物 **1** 和 **2** 的结构见图 1。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色粉末。由 HR-ESI-MS 确定其分子式为 $C_{17}H_{26}O_{10}$ ($[M+Na]^+$ m/z 测定值 413.141 8，计算值 413.142 4)，不饱和度为 5，可能存在 1 个苯

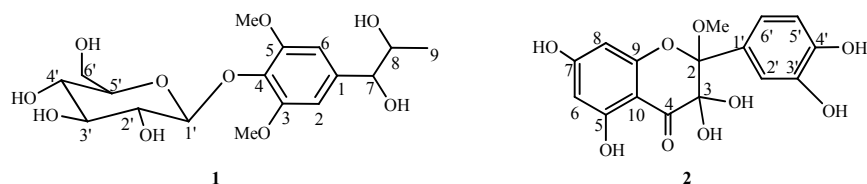


图 1 化合物 **1** 和 **2** 的结构

Fig. 1 Structures of compounds **1** and **2**

环。结合 DEPT、 ^1H - ^1H COSY、HMQC、HMBC, 对 NMR 信号进行了归属。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.10 (2H, s, H-2, 6), 4.85 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, H-7), 4.30 (2H, m, H-8), 1.35 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-9), 5.73 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1'), 4.30 (1H, m, H-2'), 3.91 (1H, m, H-3'), 4.30 (1H, m, H-4'), 4.30 (1H, m, H-5'), 4.30 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-6'a), 4.38 (1H, m, H-6'b), 3.73 (6H, s, $-\text{OCH}_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 135.3 (C-1), 106.0 (C-2, 6), 153.5 (C-3, 5), 140.3 (C-4), 79.5 (C-7), 72.3 (C-8), 20.0 (C-9), 105.2 (C-1'), 76.0 (C-2'), 78.7 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.6 (C-5'), 62.6 (C-6'), 56.6 ($-\text{OCH}_3$)。

NMR 数据显示 1 个糖的端基质子 δ_{H} 5.73 (1H, d, $J = 6.8$ Hz) 及相应的端基碳 δ_{C} 105.2 (C-1') 信号, 4 个氧取代的次甲基 δ_{C} 76.1 (C-2'), 78.7 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.6 (C-5') 及 1 个氧取代的亚甲基 δ_{C} 62.6 (C-6') 信号, 组成 1 个葡萄糖基, 其余 11 个碳是苷元的碳信号。NMR 数据 δ_{H} 7.10 (2H, s, H-2, 6) 和 δ_{C} 135.3 (C-1), 106.0 (C-2, 6), 140.3 (C-4), 153.5 (C-3, 5), 表明化合物 1 含有 1 个四取代的芳环; δ_{H} 3.73 (6H, s) 和 δ_{C} 56.6 是 2 个甲氧基信号, δ_{H} 3.73 与 δ_{C} 153.5 有 HMBC 相关, 证明甲氧基连在 C-3 和 C-5 位上。 ^1H - ^1H COSY 谱 (图 2) 中, δ_{H} 4.85 (1H, d, $J = 6.3$ Hz), δ_{H} 4.31 (1H, m), δ_{H} 1.35 (3H, d, $J = 6.2$ Hz) 有相关信号, 确定了 C-7/C-8/C-9 的连接片段, HMBC 谱中 δ_{H} 4.85 (H-7) 与 δ_{C} 135.3 (C-1) 有相关信号, 证明该片段与苯环相连, 化合物 1 是 1 个苯丙素类化合物。 ^1H -NMR 谱显示有 20 个质子信号, 而高分辨质谱确定的分子式显示有 26 个质子, 说明化合物 1 含有 6 个羟基, 4 个位于葡萄糖基上, 由氢谱化学位移判断剩余 2 个羟基分别连在 C-7 和 C-8 上。C-7 和 C-8 是 2 个相邻的不对称碳上, 根据 H-7 和 H-8 较大的耦合常数 ($J = 6.3$ Hz) 确定其相对立体构型为苏式^[4]。图 3 所示的苏式结构中, 两

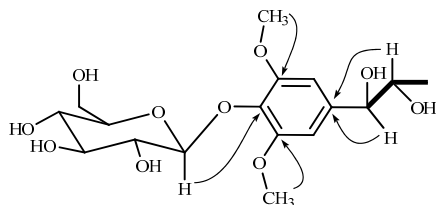


图 2 化合物 1 主要的 HMBC (→) 和 COSY (—) 相关
Fig. 2 Key HMBC (→) and COSY (—) correlations of compound 1

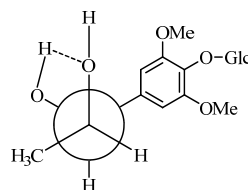


图 3 化合物 1 的主要构象
Fig. 3 Main conformation of compound 1

个较大的基团处于对位交叉型构象, 且两个相邻羟基之间可以形成稳定的分子内氢键, 是化合物 1 的主要构象^[5]。H-1' 与 δ_{C} 140.3 (C-4) HMBC 有相关, 说明糖基连在 C-4 位, 根据端基质子的耦合常数 ($J = 6.8$ Hz) 判断糖苷键为 β 构型。化合物 1 与文献报道^[6-7]的化合物结构相似, 但少了 1 个羟基, 是一个新的苯丙素类的葡萄糖苷, 鉴定为苏式-(1, 2-二羟基丙基)-3, 5-二甲氧基苯-4-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 2: 黄色粉末; EI-MS 给出 m/z 332 $[\text{M}-18]^+$ 的脱水峰, ESI-MS 分别给出 m/z 355 $[\text{M}+\text{Na}-18]^+$ 的脱水峰及准分子离子峰 m/z 373 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 由 HR-ESI-MS 确定其分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_9$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 测得值 373.052 6, 计算值 373.053 5), 不饱和度为 10。 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据显示化合物 2 为黄酮类化合物, 通过 HSQC 和 DEPT 对其 NMR 数据进行了归属。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.97 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.94 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 7.01 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.73 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.86 (1H, dd, $J = 1.8, 8.4$ Hz, H-6'), 2.92 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 106.8 (C-2), 90.7 (C-3), 194.7 (C-4), 158.4 (C-5), 96.0 (C-6), 167.0 (C-7), 96.4 (C-8), 163.2 (C-9), 99.7 (C-10), 124.2 (C-1'), 116.8 (C-2'), 144.2 (C-3'), 145.9 (C-4'), 114.4 (C-5'), 120.4 (C-6')。 ^1H -NMR 谱显示有 5 个芳香质子, 其中质子 δ_{H} 7.01 (d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), δ_{H} 6.86 (dd, $J = 1.8, 8.4$ Hz, H-6') 和 δ_{H} 6.73 (d, $J = 8.4$ Hz, H-5') 构成一组 AMX 的偶合系统, 是 B 环上的 3 个质子; 另外 2 个 δ_{H} 5.97 (d, $J = 1.3$ Hz, H-6) 和 δ_{H} 5.94 (d, $J = 1.3$ Hz, H-8) 是 A 环上的 1 对间位偶合质子, 这些与槲皮素的 ^1H -NMR 信号相似, 但多了 1 个甲氧基信号 δ_{H} 2.92 (3H, s)。化合物 2 和槲皮素的 ^{13}C -NMR 信号也很相似, 但缺少 C-2 和 C-3 烯碳信号, 多了 2 个低场的季碳信号 δ_{C} 106.8 (C-2), 90.7 (C-3), 说明 C-2 和 C-3 间的烯键被还原。分子式显示化合物 2 含有 14 个质子, 而其 ^1H -NMR 谱

只显示了 8 个质子信号, 剩余的 6 个质子来自于 6 个羟基, 其中 A 环的 5、7 位及 B 环 4'、5' 位各连有 1 个羟基, 另外 2 个羟基连在 C 环上。C-2 与 1 个甲氧基氢 δ_{H} 2.92 有 HMBC 相关信号, 判定该甲氧基连接在 C-2 上, 这样 C 环上只有 C-3 位可以连接其他取代基, 从而判断 2 个羟基都连在 C-3 上, 其结构如图 1 所示。这种黄酮类骨架上 C-3 位上连接有 2 个羟基, C-2 位为缩酮结构的物质较少见, 命名为 5, 7, 3', 4'-tetrahydroxy-2-methoxy-3-flavanone-3-hydrate。文献报道黄酮醇 3-OH 在醇溶液中氧化时可形成类似结构^[8], 是形成黄酮二聚物的中间体^[9]。这是首次从植物中分离得到此类物质, 但考虑到分离中使用大量甲醇, 推测化合物 **2** 可能是分离过程中的人工产物。化合物 **2** 的波谱数据也为首次报道。

化合物 **3**: 白色粉末, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.20 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 7.33 (H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 7.08 (1H, dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, H-6), 2.98 (2H, t, $J = 7.9$ Hz, H-7), 2.16 (2H, m, H-8), 3.75 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9), 4.19 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.65 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 4.51 (1H, m, H-2'), 3.91 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-3'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 138.2 (C-1), 113.9 (C-2), 151.9 (C-3), 146.7 (C-4), 119.5 (C-5), 121.8 (C-6), 32.7 (C-7), 35.5 (C-8), 62.2 (C-9), 62.0 (C-1'), 83.2 (C-2'), 62.0 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为 4-*O*-(2-hydroxy-1-hydroxymethylethyl)-dihydroconiferyl-alcohol。

化合物 **4**: 白色粉末, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$ 。FAB-MS m/z : 241 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.76 (2H, s, H-2, 6), 5.69 (1H, dd, $J = 2.1, 7.8$ Hz, H-8), 4.43 (1H, dd, $J = 4.8, 11.1$ Hz, H-9a), 4.50 (1H, dd, $J = 4.8, 11.1$ Hz, H-9b), 3.78 (6H, s, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 126.1 (C-1), 107.9 (C-2, 6), 148.9 (C-3, 5), 143.7 (C-4), 199.6 (C-7), 76.1 (C-8), 66.3 (C-9), 56.4 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为 2, 3-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl)-1-propanone。

化合物 **5**: 黄色粉末, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.17 (1H, s, H-6), 6.40 (1H, s, H-8), 7.66 (1H, s, H-2'), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.53 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为槲皮素。

化合物 **6**: 黄色粉末, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ 。FAB-MS m/z :

449 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 302 $[\text{M}+\text{H}-\text{Rha}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.20 (1H, s, H-6), 6.38 (1H, s, H-8), 7.29 (1H, s, H-2'), 6.86 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.24 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'); 5.03 (1H, s, H-1')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为槲皮素-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.18 (1H, s, H-6), 6.43 (1H, s, H-8), 8.03 (2H, s, $J = 7.8$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, s, $J = 7.8$ Hz, H-3', 5')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为山柰酚。

化合物 **8**: 黄色粉末, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.38 (1H, s, H-6), 6.02 (1H, s, H-8), 7.72 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3', 5'), 5.28 (1H, s, H-1'), 0.78 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-6')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为山柰酚-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色粉末, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 4.55 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-2), 4.00 (1H, m, H-3), 2.92 (1H, dd, $J = 5.5, 15.5$ Hz, H-4a), 2.53 (1H, dd, $J = 8.5, 15.5$ Hz, H-4b), 6.02 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 5.88 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 6.90 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.79 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.75 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6')。以上波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为儿茶素。

化合物 **10**: 白色粉末, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{CD}_3\text{OD}$) δ : 7.26 (2H, s, H-2, 6), 5.36 (1H, s, H-1'), 3.80 (6H, s, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{CD}_3\text{OD}$) δ : 126.1 (C-1), 106.9 (C-2, 6), 152.9 (C-3, 5), 138.3 (C-4), 168.2 (C-7), 101.5 (C-1'), 70.5 (C-2'), 72.5 (C-3'), 69.6 (C-4'), 71.2 (C-5'), 17.1 (C-6'), 55.9 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为丁香酸-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ 。FAB-MS m/z : 373 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 211 $[\text{M}-\text{H}-\text{Glu}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 3.83 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.73 (6H, s, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 52.1 ($-\text{OCH}_3$), 56.6 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为丁香酸甲酯-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **12**: 白色粉末, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.56 (1H, s, H-2), 7.29 (1H, d, $J =$

8.2 Hz, H-5), 8.16 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6)。化合物 **12** 鉴定为 3, 4-二羟基苯甲酸。

化合物 **13**: 白色粉末, $C_8H_{10}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.63 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.66 (H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.51 (1H, dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz, H-6), 3.65 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7), 2.65 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 131.8 (C-1), 116.3 (C-2), 146.1 (C-3), 144.6 (C-4), 117.1 (C-5), 121.2 (C-6), 39.7 (C-7), 64.6 (C-8)。参考文献报道^[15], 鉴定化合物 **13** 为羟基酪醇。

化合物 **14**: 白色粉末, $C_7H_{10}O_5$ 。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 131.0 (C-1), 138.6 (C-2), 72.9 (C-3), 68.4 (C-4), 67.4 (C-5), 31.9 (C-6), 170.2 (-COOH)。参考文献报道^[16], 鉴定化合物 **14** 为莽草酸。

参考文献

- [1] 中国科学院昆明植物所. 云南植物志 (第 11 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [2] Liu Y, Su X, Huo C, *et al.* Chemical constituents of plants from the genus *Illicium* [J]. *Chem Biodiv*, 2009, 6: 963-989.
- [3] Fukuyama Y, Huang J M. Chemistry and neurotrophic activity of seco-prezizaane- and anisactone-type sesquiterpenes from *Illicium* species [A]. Atta-ur-Rahman. *Studies in Natural Products Chemistry* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [4] 原 忠, 李 锐. 8-*O*-4'-型异木脂素立体构型的测定方法 [J]. 波谱学杂志, 2003, 20(3): 307-314.
- [5] 叶秀林. 立体化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1999.
- [6] 姚广民, 王玉波, 汪礼权, 等. 马醉木叶的酚性化学成分 [J]. 药学学报, 2008, 43(3): 284-290.
- [7] 李 彬, 陈万生, 赵 阳, 等. 四倍体板蓝根中的苯丙素类成分 [J]. 中草药, 2005, 36(3): 326-328.
- [8] Souhila G, Nour E, Paul D. Mechanistic study on the enzymatic oxidation of flavonols [J]. *Tetrahedron Lett*, 2008, 49(4): 619-623.
- [9] Arens H, Ulbrich B, Fische H, *et al.* Novel anti-inflammatory flavonoids from *Podophyllum versipelle* cell culture [J]. *Planta Med*, 1986, 52(6): 468-473.
- [10] Isao K, Yukari Y, Satomi S, *et al.* Phenylpropanoids from the barks of *Illicium difengpi* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(9): 2461-2464.
- [11] Lee T H, Kuo Y C, Wang G J, *et al.* Five new phenolics from the roots of *Ficus beecheyana* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65: 1497-1500.
- [12] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 (第七分册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [13] 华会明, 李 锐, 邢素娥, 等. 柳穿鱼化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2005, 17(3): 653-656.
- [14] 谭俊杰, 蒋山好, 朱大元. 天山棱子芹化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 40(9): 267-271.
- [15] Stella C, Photis D. Detection and quantification of phenolic compounds in olive oil by high resolution 1H nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 633(2): 283-292.
- [16] 刘东彦, 石晓峰, 李 冲, 等. 雪松松针醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(10): 1921-1924.