

## 大果榕根的化学成分研究

祁翠翠, 陈光英, 陈文豪, 宋小平, 韩长日\*

海南师范大学化学与化工学院 热带药用植物化学教育部重点实验室, 海南 海口 571127

**摘要:** 目的 对大果榕 *Ficus auriculata* 根的化学成分进行研究。方法 采用正、反相硅胶色谱、凝胶色谱及重结晶等方法进行分离纯化, 根据波谱数据及理化性质鉴定化合物结构。结果 从大果榕根 95%乙醇冷浸提取物的醋酸乙酯部位分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为  $\beta$ -谷甾醇 (1)、 $\alpha$ -香树脂醇 (2)、6 $\beta$ -羟基-豆甾-4-烯-3-酮 (3)、豆甾烷-3, 6-二酮 (4)、豆甾-7, 22-二烯-3 $\beta$ , 5 $\alpha$ , 6 $\beta$ -三醇 (5)、3-(1-羟乙基)-7-羟基异苯并呋喃酮 (6)、(R)-(+)-de-*O*-methylsiodiplodin (7)、前胡醇 (8)、(-)-3, 5-dimethyl-8-methoxy-3, 4-dihydroisocoumarin (9)、(R)-(-)-mellein methyl ether (10)、5-formyl-8-hydroxy-3, 4-dihydroisocoumarin (11)、(R)-(-)-5-methoxycarbonyl mellein (12)、 $\beta$ -胡萝卜苷 (13)。结论 除化合物 1 外, 所有化合物均为首次从大果榕中分离得到, 其中化合物 4~12 为首次从榕属植物中分离得到。

**关键词:** 大果榕; 榕属;  $\alpha$ -香树脂醇; 豆甾-7, 22-二烯-3 $\beta$ , 5 $\alpha$ , 6 $\beta$ -三醇; 前胡醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)22-3127-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.22.007

## Chemical constituents from roots of *Ficus auriculata*

QI Cui-cui, CHEN Guang-ying, CHEN Wen-hao, SONG Xiao-ping, HAN Chang-ri

Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571127, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the roots of *Ficus auriculata*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by various chromatographic methods, including silica gel, ODS, Sephadex LH-20 columns, and recrystallization. Structures of the isolated compounds were elucidated based on NMR and ESI-MS data, as well as physicochemical properties. **Results** Thirteen compounds were obtained in the EtOAc fraction of ethanol extract from the roots of *F. auriculata* and identified as  $\beta$ -sitosterol (1),  $\alpha$ -amyrin (2), 6 $\beta$ -hydroxystigmast-4-en-3-one (3), stigmast-3, 6-dione (4), (22E, 24S)-24-methyl-5 $\alpha$ -choleata-7, 22-diene-3 $\beta$ , 5, 6 $\beta$ -triol (5), 3-(1-hydroxyethyl)-7-hydroxy-1-isobenzofuranone (6), (R)-(+)-de-*O*-methylsiodiplodin (7), decursinol (8), (-)-3, 5-dimethyl-8-methoxy-3, 4-dihydroisocoumarin (9), (R)-(-)-mellein methyl ether (10), 5-formyl-8-hydroxy-3, 4-dihydroisocoumarin (11), (R)-(-)-5-methoxycarbonyl mellein (12), and  $\beta$ -daucosterol (13). **Conclusion** All the compounds except compound 1 are firstly isolated from *F. auriculata*, and compounds 4—12 are found in the plants of *Ficus* Linn. for the first time.

**Key words:** *Ficus auriculata* Lour; *Ficus* Linn.;  $\alpha$ -amyrin; (22E, 24S)-24-methyl-5 $\alpha$ -choleata-7, 22-diene-3 $\beta$ , 5, 6 $\beta$ -triol; decursinol

大果榕 *Ficus auriculata* Lour 为桑科 (Moraceae) 榕属 *Ficus* Linn. 的一种南药植物, 别名馒头果、大无花果, 分布于印度、越南等地, 我国主要分布于海南、广东等地。生于中海拔林谷中<sup>[1]</sup>。榕属植物资源丰富, 在民间广泛地作为药物使用, 主要用于治疗癌症、肺炎、白癜风、腹泻、扁桃体炎、咳嗽、风湿疼痛等疾病<sup>[2]</sup>。《南药园植物名录》记载大果榕还具有祛风宣肺、补肾益精作用, 可用于治疗遗精、

吐血<sup>[3]</sup>。国内外文献尚未见关于大果榕化学成分及药理活性的报道, 仅有本课题组近期对大果榕茎的化学成分进行过研究<sup>[4-6]</sup>。文献报道榕属其他植物的化学成分主要有三萜、黄酮及其他类化合物; 药理活性研究表明, 该属植物具有抗肿瘤、抗菌及其他活性<sup>[2]</sup>。为了深入研究大果榕根的化学成分, 对其乙醇提取物的醋酸乙酯部位进行了系统的化学成分研究, 从中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为

收稿日期: 2013-08-25

基金项目: 973 计划前期研究专项课题 (2011CB512010); 国家自然科学基金项目 (81160391, 21166009)

作者简介: 祁翠翠 (1988—), 女, 在读硕士, 研究方向为天然产物化学。Tel: 18876994750 E-mail: qicucui@126.com

\*通信作者 韩长日 Tel: (0898)65884995 E-mail: hchr116@hainnu.edu.cn

$\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, **1**)、 $\alpha$ -香树脂醇 ( $\alpha$ -amyrin, **2**)、(24*S*)-豆甾-4-烯-3-酮 [(24*S*)-stigmasta-4-en-3-one, **3**]、豆甾烷-3, 6-二酮 (stigmasta-3, 6-dione, **4**)、豆甾-7, 22-二烯-3 $\beta$ , 5 $\alpha$ , 6 $\beta$ -三醇 [(22*E*, 24*S*)-24-methyl-5 $\alpha$ -choleata-7, 22-diene-3 $\beta$ , 5, 6 $\beta$ -triol, **5**]、3-(1-羟乙基)-7-羟基异苯并呋喃酮 [3-(1-hydroxyethyl)-7-hydroxy-1-isobenzofuranone, **6**]、(R)-(+)-de-*O*-methylasiopodiolin (**7**)、前胡醇 (decursinol, **8**)、(-)-3, 5-dimethyl-8-methoxy-3, 4-dihydroisocoumarin (**9**)、(R)-(-)-mellein methyl ether (**10**)、5-formyl-8-hydroxy-3, 4-dihydroisocoumarin (**11**)、(R)-(-)-5-methoxycarbonyl mellein (**12**)、 $\beta$ -胡萝卜素 ( $\beta$ -daucosterol, **13**)。除化合物**1**外, 所有化合物均为首次从大果榕中分离得到, 其中化合物**4**~**12**为首次从榕属植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

Bruker AV-400 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker); Agilent HCT-1200 液质联用仪 (美国 Agilent 公司); 硅胶柱色谱 100~200、200~300、300~400 目 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); ODS (YMC 公司); 所有试剂均为分析纯, 购于广东汕头西陇化工股份有限公司。

大果榕根于 2012 年 4 月采于海南省尖峰岭国家森林公园, 经海南师范大学生命科学学院钟琼芯教授鉴定为大果榕 *Ficus auriculata* Lour 的根, 标本 (20120529) 存于海南师范大学省部共建热带药用植物化学教育部重点实验室。

### 2 提取与分离

大果榕根 5.0 kg, 自然风干、粉碎, 用 95% 乙醇室温浸泡提取 3 次, 每次 3 d, 合并提取液, 减压浓缩得乙醇总浸膏, 回收乙醇。浸膏加适量水混悬, 分别用石油醚、醋酸乙酯萃取, 得石油醚萃取物 25 g, 醋酸乙酯萃取物 55 g。取醋酸乙酯萃取物 55 g, 进行硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (10:0 $\rightarrow$ 0:10) 梯度洗脱, 薄层色谱分析, 合并相同流分, 最后得到 13 个组分 Fr. 1~13。其中, Fr. 1 经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱及重结晶得到化合物**1** (35 mg)、**2** (11 mg)、**3** (9 mg)、**10** (26 mg)、**11** (6 mg); Fr. 2 经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱及重结晶得到化合物**6** (22 mg)、**9** (5 mg)、**12** (5.4 mg); Fr. 3 经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱得到化合物**4** (12 mg)、**7** (14 mg); Fr. 12 经反复硅胶柱色谱、Sephadex

LH-20 柱色谱及反相柱色谱得到化合物**5** (15 mg)、**8** (9 mg); Fr. 13 经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱及反相柱色谱得到化合物**13** (19 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物**1**: 无色针状晶体 (醋酸乙酯), 10% 浓硫酸-乙醇溶液显色呈紫色斑点。与  $\beta$ -谷甾醇对照品在多个溶剂系统下共薄层, 其  $R_f$  值一致, 故鉴定化合物**1** 为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物**2**: 无色针状晶体 (醋酸乙酯), ESI-MS  $m/z$ : 427  $[M+H]^+$ , 分子式为  $C_{30}H_{50}O$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.13 (1H, t,  $J = 4.0$  Hz, H-12), 3.32 (1H, m, H-3), 1.07 (3H, s, 27- $CH_3$ ), 1.00 (3H, s, 26- $CH_3$ ), 0.99 (3H, s, 23- $CH_3$ ), 0.95 (3H, s, 25- $CH_3$ ), 0.91 (3H, brs, H-30), 0.79 (6H, s, 24, 28- $CH_3$ ), 0.78 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 29- $CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 139.8 (C-13), 124.6 (C-12), 79.2 (C-3), 59.2 (C-18), 55.3 (C-5), 47.9 (C-9), 42.2 (C-14), 41.7 (C-22), 40.2 (C-8), 39.8 (C-19), 39.7 (C-20), 38.9 (C-1, 4), 37.0 (C-10), 33.9 (C-17), 33.1 (C-7), 31.4 (C-21), 28.9 (C-28), 28.2 (C-16, 23), 27.4 (C-2), 26.8 (C-15), 23.5 (C-11), 23.4 (C-27), 21.5 (C-30), 18.5 (C-6), 17.6 (C-29), 17.0 (C-26), 15.8 (C-24, 25)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物**2** 为  $\alpha$ -香树脂醇。

化合物**3**: 无色片状晶体 (醋酸乙酯), ESI-MS  $m/z$ : 427  $[M+H]^+$ , 分子式为  $C_{29}H_{46}O_2$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.81 (1H, s, H-4), 4.35 (1H, brs, H-6), 1.37 (1H, m, H-19), 0.92 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 21- $CH_3$ ), 0.85 (3H, d,  $J = 7.6$  Hz, 26- $CH_3$ ), 0.82 (6H, t,  $J = 8.0$  Hz, 27, 29- $CH_3$ ), 0.74 (3H, s, 18- $CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 200.6 (C-3), 168.6 (C-5), 126.5 (C-4), 73.4 (C-6), 56.2 (C-17), 56.0 (C-14), 53.7 (C-9), 45.9 (C-24), 42.6 (C-13), 39.7 (C-12), 38.7 (C-7), 38.1 (C-10), 37.2 (C-1), 36.2 (C-20), 34.4 (C-2), 34.0 (C-22), 29.8 (C-8), 29.2 (C-25), 28.3 (C-16), 26.2 (C-23), 24.3 (C-15), 23.2 (C-28), 21.1 (C-11), 20.0 (C-26), 19.6 (C-19), 19.1 (C-27), 18.9 (C-21), 12.2 (C-18), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物**3** 为 6-羟基-豆甾-4-烯-3-酮。

化合物**4**: 无色针状晶体 (醋酸乙酯), ESI-MS  $m/z$ : 429  $[M+H]^+$ , 分子式为  $C_{29}H_{48}O_2$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 0.69 (3H, s, 18- $CH_3$ ), 0.95 (3H, s,

19-CH<sub>3</sub>), 0.92 (3H, d,  $J = 5.7$  Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 0.86 (3H, t,  $J = 4.8$  Hz, 29-CH<sub>3</sub>), 0.84 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 26-CH<sub>3</sub>), 0.82 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, 27-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 211.5 (C-6), 209.3 (C-3), 57.7 (C-5), 56.7 (C-17), 56.1 (C-14), 53.6 (C-9), 46.8 (C-7), 45.9 (C-24), 43.1 (C-13), 41.4 (C-10), 39.5 (C-2), 38.3 (C-12), 38.2 (C-1), 37.5 (C-8), 37.1 (C-4), 36.2 (C-20), 34.0 (C-22), 29.3 (C-25), 28.2 (C-16), 26.2 (C-23), 24.2 (C-15), 23.2 (C-28), 21.8 (C-11), 20.0 (C-26), 19.1 (C-27), 18.8 (C-21), 12.7 (C-18), 12.2 (C-29), 12.1 (C-19)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为豆甾烷-3, 6-二酮。

化合物 **5**: 无色针状晶体, ESI-MS  $m/z$ : 247 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 5.22 (1H, dd,  $J = 10.0, 4.8$  Hz, H-22), 5.18 (1H, dd,  $J = 10.0, 5.6$  Hz, H-23), 5.08 (1H, s, H-7), 4.49 (1H, d,  $J = 5.2$  Hz, 6-OH), 4.23 (1H, d,  $J = 5.2$  Hz, 3-OH), 3.76 (1H, m, H-3), 3.59 (1H, s, 5-OH), 3.36 (1H, brs, H-6), 1.83~2.02 (6H, m, H-2a, 9, 12, 20, 24), 1.79~1.83 (1H, m, H-14), 1.58~1.67 (2H, m, H-16), 1.25~1.50 (11H, m, H-1, 2b, 4, 11, 15, 17, 25), 0.99 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 0.91 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 0.89 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, 27-CH<sub>3</sub>), 0.81 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 28-CH<sub>3</sub>), 0.80 (3H, d,  $J = 5.6$  Hz, 26-CH<sub>3</sub>), 0.54 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 139.6 (C-8), 135.3 (C-22), 131.4 (C-23), 119.4 (C-7), 74.4 (C-5), 72.1 (C-6), 65.9 (C-3), 55.3 (C-17), 54.1 (C-14), 43.0 (C-13), 42.2 (C-9), 42.0 (C-24), 40.1 (C-2), 40.0 (C-20), 38.9 (C-12), 36.6 (C-10), 32.4 (C-11, 25), 31.1 (C-4), 27.6 (C-16), 22.5 (C-15), 21.3 (C-1), 20.9 (C-21), 19.7 (C-26), 19.4 (C-27), 17.6 (C-19), 17.2 (C-28), 12.0 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为豆甾-7, 22-二烯-3 $\beta$ , 5 $\alpha$ , 6 $\beta$ -三醇。

化合物 **6**: 褐色固体, ESI-MS  $m/z$ : 195 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.62 (2H, m, H-3, 1'), 7.03 (1H, brs, H-4), 7.55 (1H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-5), 7.01 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-6), 11.0 (1H, s, 7-OH), 1.52 (3H, d,  $J = 4.4$  Hz, 2'-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 168.6 (C-1), 162.1 (C-7), 141.3 (C-9), 137.0 (C-5), 118.0 (C-6), 116.3 (C-4), 106.8 (C-8), 80.1 (C-1'), 69.3 (C-3), 18.1 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化

合物 **6** 为 3-(1-羟乙基)-7-羟基异苯并呋喃酮。

化合物 **7**: 橙色油状, ESI-MS  $m/z$ : 279 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 12.05 (1H, s, 2-OH), 6.28 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-5), 6.23 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-3), 5.16 (1H, m, H-8'), 3.26 (1H, m, H-1'), 2.48 (1H, m, H-1'), 1.91 (1H, m, H-7'), 1.78 (1H, m, H-7'), 1.43~1.63 (10H, m, H-2'-6'), 1.36 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 9'-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 172.1 (C-7), 165.3 (C-4), 160.5 (C-2), 149.6 (C-6), 110.6 (C-5), 105.5 (C-1), 101.5 (C-3), 75.3 (C-8'), 33.7 (C-1'), 31.2 (C-7'), 30.9 (C-2'), 27.4 (C-3'), 24.8 (C-6'), 24.3 (C-5'), 21.3 (C-4'), 20.2 (C-9')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 (*R*)-(+)-de-*O*-methyllasioplodin。

化合物 **8**: 白色无定型粉末, ESI-MS  $m/z$ : 247 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.82 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-4), 7.41 (1H, s, H-5), 6.72 (1H, s, H-8), 6.13 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-3), 3.65 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-3'), 3.02 (1H, m, H-4'), 2.67 (1H, m, H-4'), 1.25 (3H, s, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.24 (3H, s, 2'-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 161.3 (C-7), 161.0 (C-2), 155.7 (C-9), 144.7 (C-4), 131.4 (C-5), 125.9 (C-6), 112.9 (C-3), 103.8 (C-8), 80.3 (C-3'), 72.8 (C-2'), 33.9 (C-4'), 25.6 (2'-CH<sub>3</sub>), 25.4 (2'-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为前胡醇。

化合物 **9**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 207 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.28 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-6), 6.80 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-7), 4.50 (1H, m, H-3), 3.87 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>), 2.86 (1H, dd,  $J = 4.0, 16.4$  Hz, H-4ax), 2.84 (1H, dd,  $J = 4.0, 16.4$  Hz, H-4eq), 2.18 (3H, s, 5-CH<sub>3</sub>), 1.46 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 3-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 163.3 (C-1), 159.6 (C-8), 140.2 (C-4a), 135.8 (C-6), 126.2 (C-5), 113.8 (C-8a), 110.5 (C-7), 73.5 (C-3), 56.2 (8-OCH<sub>3</sub>), 33.2 (C-4), 20.9 (3-CH<sub>3</sub>), 18.6 (5-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 (-)-3, 5-dimethyl-8-methoxy-3, 4-dihydroisocoumarin。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 193 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.50 (1H, m, H-3), 2.83 (1H, m, H-4), 6.76 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-5), 7.41 (1H, dd,  $J = 7.2, 8.0$  Hz, H-6),

6.88 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-7), 1.44 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 3-CH<sub>3</sub>), 3.90 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 162.8 (C-1), 74.2 (C-3), 36.2 (C-4), 142.0 (C-4a), 119.3 (C-5), 134.5 (C-6), 110.9 (C-7), 161.2 (C-8), 113.7 (C-8a), 20.8 (3-CH<sub>3</sub>), 56.2 (8-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为 (*R*)-(-)-mellein methyl ether。

化合物 **11**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 207 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 4.81 (1H, s, H-3), 3.06 (1H, dd,  $J = 8.4$ , 17.2 Hz, H-4ax), 3.87 (1H, dd,  $J = 8.4$ , 17.2 Hz, H-4eq), 8.05 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-6), 7.07 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-7), 1.46 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 3-CH<sub>3</sub>), 10.07 (1H, brs, 5-CHO), 11.80 (1H, s, 8-OH); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 168.9 (C-1), 75.4 (C-3), 29.8 (C-4), 144.3 (C-4a), 124.5 (C-5), 138.7 (C-6), 116.2 (C-7), 165.2 (C-8), 109.0 (C-8a), 20.3 (3-CH<sub>3</sub>), 190.8 (5-CHO)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为 5-formyl-8-hydroxy-3, 4-dihydroisocoumarin。

化合物 **12**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 221 [M-H]<sup>-</sup>, 分子式为 C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.80 (1H, m, H-3), 3.05 (1H, dd,  $J = 11.6$ , 17.6 Hz, H-4ax), 3.87 (1H, dd,  $J = 1.6$ , 17.6 Hz, H-4eq), 8.20 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-6), 6.96 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-7), 1.53 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 3-CH<sub>3</sub>), 11.91 (1H, brs, 5-COOH); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 171.0 (C-1), 76.5 (C-3), 33.3 (C-4), 144.9 (C-4a), 120.0 (C-5), 139.5 (C-6), 116.4 (C-7), 166.1 (C-8), 110.0 (C-8a), 20.9 (3-CH<sub>3</sub>), 167.2 (5-COOH)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为 (*R*)-(-)-5-methoxycarbonyl mellein。

化合物 **13**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显色呈紫红色斑点。与  $\beta$ -胡萝卜素对照品在多个溶剂系统下共薄层, 其 R<sub>f</sub> 值一致, 故鉴定化合物 **13** 为  $\beta$ -胡萝卜素。

#### 参考文献

- [1] 吴德邻. 海南及广东沿海岛屿植物名录 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.  
[2] 范明松, 叶冠, 黄成钢. 榕树植物化学成分和药理作

用研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(4): 497-504.

- [3] 中国医学科学院药用植物研究所海南分所. 南药园植物名录 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2007.  
[4] 邵泰明, 宋小平, 陈光英, 等. 大果榕茎的化学成分 [A]. // 海南省药学会. 第六届海南省科技论坛“医药科技创新与药品质量安全”专题论坛 [C]. 海口: 海南省药学会, 2012.  
[5] 邵泰明, 宋小平, 陈光英, 等. 大果榕茎的黄酮化学成分研究 [A]. // 中国化学会. 中国化学会第9届天然有机化学学术会议 [C]. 海口: 中国化学会、国家自然科学基金委员会, 2012.  
[6] 邵泰明, 宋小平, 陈光英, 等. 大果榕茎化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(16): 2208-2212.  
[7] Lee S, Kyoung S K, Sang H S, *et al.* Constituents from the Non-Polar Fraction of *Artemisia apiacea* [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(11): 902-905.  
[8] 何志恒, 罗应刚, 李红娟, 等. 攀援孔药花化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18: 238-242.  
[9] 徐静, 魏娉芝, 刘珍玲, 等. 白透骨消化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2009, 29(9): 1898-1903.  
[10] 刘彩霞, 李平林, 唐旭利, 等. 中国南海聚裂丛柳珊瑚化学成分研究 [J]. 中国海洋药物, 2012, 31(5): 5-10.  
[11] Rahman M, Alexander I, Gray A. Benzoisofuranone derivative and carbazole alkaloids from *Murraya koenigii* and their antimicrobial activity [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66: 1601-1606.  
[12] Yao X S, Yutaka E, Hiroshi N, *et al.* Biologically active constituents of *Arnebia euchroma*: Structure of arnebinol, an ansa-type monoterpenylbenzenoid with inhibitory activity on prostaglandin biosynthesis [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(11): 2956-2961.  
[13] Ma Y F, Jung J Y, Jung Y J, *et al.* Anti-inflammatory activities of coumarins isolated from *Angelica gigas* Nakai on LPS-stimulated RAW 264.7 Cells [J]. *J Food Sci Nutr*, 2009, 14: 179-187.  
[14] Kamisuki S, Ishimaru C, Onoda K, *et al.* Nodulisporol and nodulisporone, novel specific inhibitors of human DNA polymerase  $\lambda$  from a fungus, *Nodulisporium* sp [J]. *Bioorg Med Chem*, 2007(15): 3109-3114.  
[15] Klaiklay S, Rukachaisirikul V, Sukpondma Y, *et al.* Metabolites from the mangrove-derived fungus *Xylaria cubensis* PSU-MA34 [J]. *Arch Pharm Res*, 2011(35): 1127-1131.