

土庄绣线菊化学成分研究

姚慧丽¹, 高 华¹, 颜世达¹, 刘 洋¹, 刘小红¹, 张英华², 董方言², 王 威^{1*}

1. 青岛大学药学院, 山东 青岛 266021

2. 吉林省中医药科学院植物化学研究所, 吉林 长春 130012

摘 要: **目的** 研究土庄绣线菊 *Spiraea pubescens* 的化学成分。**方法** 采用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱和制备 HPLC 等技术进行化学成分分离, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。**结果** 从土庄绣线菊乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇(1)、正二十三醇(2)、4-豆甾烯-3-酮(3)、正二十五醇(4)、豆甾烷醇(5)、(+)-环橄榄素(6)、(+)-africannal(7)、(+)-南烛木树脂酚(8)、5-甲氧基-(+)-异落叶松脂素(9)、(+)-异落叶松脂素(10)、(7R,8R)-4,7,9,9'-四羟基-3,3'-二甲氧基-8-O-4'-新木脂素(11)、(6S,9R)-6-羟基-3-酮- α -紫罗兰醇-9-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(12)、(+)-南烛木树脂酚 9-O- β -D-吡喃木糖苷(13)、(-)-南烛木树脂酚 9-O- β -D-吡喃木糖苷(14)。**结论** 化合物 2~5、7~14 为首次从绣线菊属植物中分离得到, 化合物 1 和 6 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 土庄绣线菊; 木脂素; (+)-南烛木树脂酚; (7R,8R)-4,7,9,9'-四羟基-3,3'-二甲氧基-8-O-4'-新木脂素; (6S,9R)-6-羟基-3-酮- α -紫罗兰醇-9-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(2016)09-1486-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.09.006

Chemical constituents from *Spiraea pubescens*

YAO Hui-li¹, Gao Hua¹, YAN Shi-da¹, LIU Yang¹, LIU Xiao-hong¹, ZHANG Ying-hua², DONG Fang-yan², WANG Wei¹

1. College of Pharmacy, Qingdao University, Qingdao 266021, China

2. Institute of Phytochemistry, Jilin Academy of Chinese Medicine Sciences, Changchun 130012, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the ethanol extract of *Spiraea pubescens*. **Methods** The compounds were isolated and purified by chromatography on silica gel, ODS, and preparative HPLC. Their structures were elucidated on the basis of chemical and spectroscopic methods, including MS, 1D, and 2D NMR spectral techniques. **Results** Fourteen compounds were isolated and identified as β -sitosterol (1), tricosyl alcohol (2), stigmast-4-en-3-one (3), pentacosyl alcohol (4), stigmastanol (5), (+)-cyclo-olivil (6), (+)-africannal (7), (+)-lyoniresinol (8), 5-methoxy-(+)-isolariciresinol (9), (+)-isolariciresinol (10), (7R,8R)-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-O-4'-neolignan (11), (6S,9R)-6-hydroxy-3-one- α -ionol-9-O- β -D-glucopyranoside (12), (+)-lyoniresinol 9-O- β -D-xylopyranoside (13), and (-)-lyoniresinol 9-O- β -D-xylopyranoside (14). **Conclusion** Compounds 2—5 and 7—14 are isolated from the plants of *Spiraea* L. for the first time, and compounds 1 and 6 are obtained from this plant for the first time. **Key words:** *Spiraea pubescens*; lignans; (+)-lyoniresinol; (7R,8R)-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-diethoxy-8-O-4'-neolignan; (6S,9R)-6-hydroxy-3-one- α -ionol-9-O- β -D-glucopyranoside

蔷薇科(Rosaceae)绣线菊属 *Spiraea* L. 植物具有美丽的花朵和细致的叶片, 耐寒冷、耐盐碱、耐瘠薄, 是理想的植篱材料和观花灌木。在全世界有 145 种, 间断分布于欧亚和北美地区。我国是该属植物的现代分布和分化中心, 有 70 余种, 主要分

布于四川、云南、陕西、甘肃、河南、内蒙古和湖北等省^[1-2]。土庄绣线菊 *Spiraea pubescens* Turcz. 作为药用植物, 主要用于治疗跌打损伤、关节疼痛、周身酸痛等^[3-4]。现代药理研究表明, 土庄绣线菊水提取物具有抗疲劳作用^[5], 对乙醇所致肝损伤具

收稿日期: 2016-01-14

基金项目: 吉林省科技发展规划资助项目(201105081)

作者简介: 姚慧丽(1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物活性成分研究。

*通信作者 王 威(1972—), 男, 教授, 博士研究生导师。Tel: (0532)82991172 E-mail: w.w.wangwei@263.net/qddxwangwei@qdu.edu.cn

有保护作用^[6]。本课题组在对长白山产绣线菊属植物资源化学成分研究中,已从土庄绣线菊乙醇提取物中分离鉴定了15个五环三萜类化合物^[7-8],本研究采用硅胶柱色谱、ODS柱色谱和制备HPLC等手段对其化学成分进行深入研究,从中分离鉴定了14个化合物,分别为 β -谷甾醇(β -sitosterol, **1**)、正二十三醇(tricosyl alcohol, **2**)、4-豆甾烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, **3**)、正二十五醇(pentacosyl alcohol, **4**)、豆甾烷醇(stigmastanol, **5**)、(+)-环橄榄素[(+)-cyclo-olivil, **6**]、(+)-africannal(**7**)、(+)-南烛木树脂酚[(+)-lyoniresinol, **8**]、5-甲氧基-(+)-异落叶松脂素[5-methoxy-(+)-isolariciresinol, **9**]、(+)-异落叶松脂素[(+)-isolariciresinol, **10**]、(7*R*,8*R*)-4,7,9,9'-四羟基-3,3'-二甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素[(7*R*,8*R*)-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan, **11**]、(6*S*,9*R*)-6-羟基-3-酮- α -紫罗兰-9-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷[(6*S*,9*R*)-6-hydroxy-3-one- α -ionol-9-*O*- β -D-glucopyranoside, **12**]、(+)-南烛木树脂酚 9-*O*- β -D-吡喃木糖苷[(+)-lyoniresinol 9-*O*- β -D-xylopyranoside, **13**]、(-)-南烛木树脂酚 9-*O*- β -D-吡喃木糖苷[(-)-lyoniresinol 9-*O*- β -D-xylopyranoside, **14**]。其中化合物**2**~**5**、**7**~**14**为首次从绣线菊属植物中分离得到,化合物**1**和**6**为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-500 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); Bruker micro TOFQ 飞行时间质谱仪(德国 Bruker 公司); JEOL JMS-700 型质谱仪(日本电子株式会社); HORIBA SEPA-300 型旋光仪(日本堀场制作所); Shimadzu LC-6AD 制备液相色谱输液泵; Shodex RI-102 制备液相色谱示差折光检测器(日本昭光电工株式会社)。Shim pack-ODS 色谱柱(250 mm $\times$ 21.2 mm, 10 μ m, 日本岛津制作所); Kromasil 100-10-18C 色谱柱(250 mm $\times$ 20 mm, 10 μ m, 瑞典阿克苏诺贝尔公司)。柱色谱用硅胶(200~300 目, 青岛海洋化工产); 柱色谱用 ODS(日本 Senshu 科学株式会社); 薄层色谱用 ODS 板(RP₁₈、F₂₅₄, 德国默克公司); 色谱用甲醇(美国天地公司); 水为重蒸馏水; 其他试剂均为分析纯。

土庄绣线菊药材2007年9月采集于吉林省吉林市旺起镇后山,经吉林省中医药科学院徐国经副主任药师鉴定为蔷薇科绣线菊属植物土庄绣线菊 *Spiraea pubescens* Turcz., 标本(TZPP-2007-9-1011)存放于吉林省中医药科学院植物化学研究所。

2 提取与分离

土庄绣线菊粗粉 8 kg, 加 8 倍量 60%乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 分次滤过, 合并滤液, 减压回收乙醇得乙醇提取物 830 g。取乙醇提取物 790 g, 加水 3 500 mL 使溶解, 依次用石油醚、氯仿和正丁醇分别振摇提取 5 次, 每次 4 000 mL, 提取液减压回收, 得石油醚分离部位 53 g, 氯仿分离部位 90 g, 正丁醇分离部位 114 g 和水分离部位 428 g。

取石油醚分离部位 40 g, 经硅胶柱色谱, 以石油醚-氯仿(1:1)、氯仿、氯仿-甲醇(9:1、0:10)梯度洗脱得 12 个组分 Fr. TZSPP-I (2.35 g)、TZSPP-II (0.87 g)、TZSPP-III (0.50 g)、TZSPP-IV (0.40 g)、TZSPP-V (0.60 g)、TZSPP-VI (1.05 g)、TZSPP-VII (1.72 g)、TZSPP-VIII (8.21 g)、TZSPP-IX (1.95 g)、TZSPP-X (0.47 g)、TZSPP-XI (14.04 g)、TZSPP-XII (8.62 g)。Fr. TZSPP-VII 经制备 HPLC (色谱柱 Shim pack-ODS, 流动相为甲醇-水 10:0) 得化合物 **1** (47.8 mg)。Fr. TZSPP-VIII 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水(8:2、9:1、10:0)洗脱得 6 个组分 Fr. TZSPP-VIII-1 (0.82 g)、TZSPP-VIII-2 (0.12 g)、TZSPP-VIII-3 (0.27 g)、TZSPP-VIII-4 (0.38 g)、TZSPP-VIII-5 (0.30 g)、TZSPP-VIII-6 (0.43 g); Fr. TZSPP-VIII-4 经制备 HPLC (色谱柱 Kromasil 100-10-18C, 流动相为甲醇-水 10:0) 得化合物 **2** (10.5 mg) 和 **3** (11.0 mg); Fr. TZSPP-VIII-5 经制备 HPLC (色谱柱 Kromasil 100-10-18C, 流动相为甲醇-水 10:0) 得化合物 **4** (10.3 mg) 和 **5** (26.7 mg)。

取氯仿分离部位 60 g, 经硅胶柱色谱, 以石油醚-氯仿(1:1)、氯仿、氯仿-甲醇(19:1、9:1、0:10)梯度洗脱得 7 个分离组分 Fr. TZSPC-I (3.87 g)、TZSPC-II (1.47 g)、TZSPC-III (2.93 g)、TZSPC-IV (12.92 g)、TZSPC-V (14.66 g)、TZSPC-VI (5.40 g)、TZSPC-VII (16.56 g)。Fr. TZSPC-V 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水(4:6、6:4、8:2、10:0)洗脱得 10 个分离组分 Fr. TZSPC-V-I (0.32 g)、TZSPC-V-II (0.24 g)、TZSPC-V-III (0.29 g)、TZSPC-V-IV (0.12 g)、TZSPC-V-V (0.04 g)、TZSPC-V-VI (0.05 g)、TZSPC-V-VII (0.62 g)、TZSPC-V-VIII (0.32 g)、TZSPC-V-IX (0.99 g)、TZSPC-V-X (2.12 g); Fr. TZSPC-V-II 经制备 HPLC (色谱柱 Kromasil 100-10-18C, 流动相为甲醇-水 3:7), 得化合物 **6** (7.1 mg); Fr. TZSPC-V-III 经制备 HPLC (色谱柱 Kromasil 100-10-18C, 流动相为甲

醇-水 3 : 7) 得化合物 **7** (12.9 mg) 和 **8** (82.6 mg); Fr. TZSPC-V-IX 经制备 HPLC (色谱柱 Kromasil 100-10-18C, 流动相为甲醇-水 2 : 8) 得化合物 **9** (6.3 mg)、**10** (8.3 mg) 和 **11** (17.2 mg)。

取正丁醇分离部位 4.5 g, 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (3 : 7、5 : 5、10 : 0) 洗脱分别得 9 个组分 Fr. TZSPB-I (0.47 g)、TZSPB-II (0.33 g)、TZSPB-III (0.07 g)、TZSPB-IV (0.31 g)、TZSPB-V (0.19 g)、TZSPB-VI (0.32 g)、TZSPB-VII (0.03 g)、TZSPB-VIII (0.01 g)、TZSPB-IX (0.28 g)。Fr. TZSPB-IV 经制备 HPLC (色谱柱 Shim pack-ODS, 流动相为甲醇-水 3 : 7) 得化合物 **12** (6.6 mg)。Fr. TZSPB-VI 经制备 HPLC (色谱柱 Shim pack-ODS, 流动相为甲醇-水 3 : 7) 得化合物 **13** (50.7 mg) 和 **14** (52.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (甲醇), Libermann-Burchard 反应阳性, EI-MS m/z : 414 $[M]^+$, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据推测分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{O}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.35 (1H, m, H-6), 3.52 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.85 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-29), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.82 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 56.8 (C-14), 56.1 (C-17), 50.2 (C-9), 45.9 (C-24), 42.4 (C-4, 13), 39.8 (C-12), 37.3 (C-1), 36.6 (C-10), 36.2 (C-20), 34.0 (C-22), 32.0 (C-7, 8), 31.7 (C-2), 29.7 (C-25), 28.3 (C-16), 26.2 (C-23), 24.3 (C-15), 23.1 (C-28), 21.1 (C-11), 19.8 (C-27), 19.4 (C-19), 19.1 (C-26), 18.8 (C-21), 12.0 (C-29), 11.9 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **1** 为 β -谷甾醇。

化合物 **2**: 白色粉末 (甲醇), EI-MS m/z : 340 $[M]^+$, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据推测分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{O}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.64 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1), 1.56 (2H, m, H-2), 1.26~1.36 (40H, m, H-3~22), 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-23); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 63.1 (C-1), 32.9 (C-2), 31.9 (C-3), 29.4~29.7 (C-4~20), 25.8 (C-21), 22.7 (C-22), 14.1 (C-23)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **2** 为正二十三醇。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇), Libermann-

Burchard 反应阳性, EI-MS m/z : 412 $[M]^+$, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据推测分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.88 (1H, s, H-4), 1.05 (3H, s, H-19), 1.01 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.92 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-29), 0.91 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.89 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.70 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 198.3 (C-3), 170.7 (C-5), 124.1 (C-4), 56.3 (C-14), 56.0 (C-17), 54.0 (C-9), 46.1 (C-24), 42.6 (C-13), 39.9 (C-12), 38.7 (C-10), 36.4 (C-20), 35.9 (C-1), 35.6 (C-8), 34.4 (C-22), 34.2 (C-6), 32.9 (C-7), 32.3 (C-2), 29.6 (C-25), 28.5 (C-16), 26.5 (C-23), 24.4 (C-15), 23.5 (C-28), 21.2 (C-11), 20.0 (C-26), 19.3 (C-27), 19.0 (C-21), 17.2 (C-19), 12.2 (C-29), 12.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **3** 为 4-豆甾烯-3-酮。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇), EI-MS m/z : 368 $[M]^+$, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据推测分子式为 $\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{O}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.64 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1), 1.57 (2H, m, H-2), 1.26~1.36 (44H, m, H-3~24), 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-25); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 63.1 (C-1), 32.8 (C-2), 31.9 (C-3), 29.4~29.7 (C-4~22), 25.8 (C-23), 22.7 (C-24), 14.1 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **4** 为正二十五醇。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇), Libermann-Burchard 反应阳性, ESI-MS m/z : 416 $[M+H]^+$, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据推测分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.58 (1H, m, H-3), 0.90 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.84 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-29), 0.83 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.81 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 0.80 (3H, s, H-19), 0.65 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 71.4 (C-3), 56.5 (C-14), 56.2 (C-17), 54.4 (C-9), 45.9 (C-5), 44.9 (C-24), 42.6 (C-13), 40.1 (C-12), 38.3 (C-4), 37.0 (C-1), 36.2 (C-20), 35.6 (C-8), 35.5 (C-10), 34.0 (C-22), 32.1 (C-7), 31.6 (C-2), 29.2 (C-25), 28.8 (C-6), 28.3 (C-16), 26.2 (C-23), 24.2 (C-15), 23.1 (C-28), 21.3 (C-11), 19.8 (C-26), 19.1 (C-27), 18.8 (C-21), 12.34 (C-29), 12.1 (C-18), 12.0 (C-19)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为豆甾烷醇。

化合物 **6**: 白色粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{25} +48.5^\circ$ (c 0.12,

CH₃OH), ESI-MS m/z : 377 [M+H]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₂₀H₂₄O₇。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.76 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.70 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 6.66 (1H, dd, J = 8.0, 1.9 Hz, H-6), 6.63 (1H, s, H-2'), 6.19 (1H, s, H-5'), 4.02 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-7), 3.83 (1H, m, H-9a), 3.81 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.79 (1H, m, H-9b), 3.78 (1H, m, H-9'a), 3.78 (3H, s, 3-OCH₃), 3.59 (1H, m, H-9'b), 3.21 (1H, d, J = 16.6 Hz, H-7'a), 2.61 (1H, d, J = 16.7 Hz, H-7'b), 2.03 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.2 (C-3), 147.5 (C-3'), 146.2 (C-4), 145.4 (C-4'), 138.5 (C-1), 133.6 (C-6'), 126.5 (C-1'), 123.6 (C-6), 117.4 (C-5'), 116.1 (C-5), 114.1 (C-2), 113.1 (C-2'), 75.0 (C-8'), 69.5 (C-9'), 60.9 (C-9), 56.4 (3, 3'-OCH₃), 47.7 (C-8), 44.9 (C-7), 40.0 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[14-15], 故鉴定化合物 **6** 为 (+)-环橄榄素。

化合物 **7**: 白色粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{25}$ +189.6° (c 0.25, CH₃OH), ESI-MS m/z : 375 [M+H]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₂₀H₂₂O₇。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.76 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.71 (1H, s, H-2'), 6.69 (1H, brs, H-2), 6.65 (1H, dd, J = 8.1, 1.6 Hz, H-6), 6.26 (1H, s, H-5'), 5.16 (1H, s, H-9'), 3.90 (1H, d, J = 11.8 Hz, H-7), 3.82 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.78 (1H, s, 3-OCH₃), 3.74 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-9a), 3.72 (1H, d, J = 2.6 Hz, H-9b), 3.30 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7'a), 2.84 (1H, d, J = 16.6 Hz, H-7'b), 2.57 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.3 (C-3), 147.8 (C-3'), 146.4 (C-4), 145.4 (C-4'), 137.4 (C-1), 133.4 (C-6'), 127.2 (C-1'), 122.6 (C-6), 116.8 (C-5'), 116.2 (C-5), 114.1 (C-2), 113.1 (C-2'), 104.4 (C-9'), 79.8 (C-8'), 71.2 (C-9), 56.5 (3-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 48.5 (C-8), 45.4 (C-7), 37.0 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为 (+)-africannal。

化合物 **8**: 白色粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{25}$ +53.1° (c 0.17, CH₃OH), ESI-MS m/z : 421 [M+H]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₂₂H₂₈O₈。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.58 (1H, s, H-2'), 6.38 (2H, s, H-2, 6), 4.31 (1H, d, J = 5.6 Hz, H-7), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.74 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.59 (1H, dd, J = 10.8, 5.1 Hz, H-9'a), 3.49 (3H, m, H-9, H-9'b), 3.39 (3H, s, 5'-OCH₃), 2.70 (1H, dd, J = 15.0,

4.8 Hz, H-7'a), 2.57 (1H, dd, J = 14.9, 11.4 Hz, H-7'b), 1.97 (1H, m, H-8), 1.63 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.0 (C-3, 5), 148.7 (C-3'), 147.7 (C-5'), 139.3 (C-4'), 138.9 (C-1), 134.6 (C-4), 130.2 (C-1'), 126.3 (C-6'), 107.9 (C-2'), 107.0 (C-2, 6), 66.9 (C-9'), 64.3 (C-9), 60.2 (5'-OMe), 56.8 (3, 5-OCH₃), 56.7 (3'-OCH₃), 49.0 (C-8), 42.3 (C-7), 41.0 (C-8'), 33.6 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为 (+)-南烛木树脂酚。

化合物 **9**: 白色粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{25}$ +36.5° (c 0.26, CH₃OH), ESI-MS m/z : 391 [M+H]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₂₁H₂₆O₇。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.66 (1H, s, H-2'), 6.43 (2H, s, H-2, 6), 6.21 (1H, s, H-5'), 3.81 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.79 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-7), 3.78 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.69 (3H, m, H-9', H-9a), 3.41 (1H, dd, J = 11.2, 4.0 Hz, H-9b), 2.78 (2H, d, J = 7.7 Hz, H-7'), 2.00 (1H, m, H-8'), 1.79 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.3 (C-3, 5), 147.3 (C-3'), 145.4 (C-4'), 137.8 (C-1), 135.2 (C-4), 134.1 (C-6'), 129.1 (C-1'), 117.3 (C-5'), 112.5 (C-2'), 107.9 (C-2, 6), 66.0 (C-9'), 62.4 (C-9), 56.8 (3, 5-OCH₃), 56.5 (3'-OCH₃), 48.5 (C-7), 48.0 (C-8), 40.1 (C-8'), 33.6 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为 5-甲氧基-(+)-异落叶松脂素。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{25}$ +43.1° (c 0.62, CH₃OH), ESI-MS m/z : 361 [M+H]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₂₀H₂₄O₆。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.75 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.68 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2), 6.65 (1H, s, H-2'), 6.61 (1H, dd, J = 8.0, 1.8 Hz, H-6), 6.20 (1H, s, H-5'), 3.79 (3H, s, 3-OCH₃), 3.78 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-7), 3.76 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.69 (1H, m, H-9', H-9a), 3.40 (1H, dd, J = 11.2, 4.2 Hz, H-9b), 2.77 (2H, d, J = 7.6 Hz, H-7'), 2.00 (1H, m, H-8'), 1.78 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.0 (C-3), 147.2 (C-3'), 145.8 (C-4), 145.2 (C-4'), 138.6 (C-1), 134.1 (C-6'), 129.1 (C-1'), 123.2 (C-6), 117.3 (C-5'), 116.0 (C-5), 113.8 (C-2), 112.43 (C-2'), 66.0 (C-9'), 62.3 (C-9), 56.4 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 48.5 (C-7), 48.0 (C-8), 40.0 (C-8'), 33.5 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为 (+)-异落叶松脂素。

化合物 **11**: 无色透明固体, ESI-MS m/z : 379 $[M+H]^+$, 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_{20}H_{26}O_7$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.02 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 6.96 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.86 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6), 6.85 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.76 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.70 (1H, dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, H-6'), 4.88 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, H-7), 4.22 (1H, m, H-8), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.72 (1H, dd, $J = 12.0, 4.2$ Hz, H-9a), 3.56 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9'), 3.47 (1H, dd, $J = 11.9, 5.2$ Hz, H-9b), 2.62 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-7'), 1.81 (2H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 151.6 (C-3'), 148.8 (C-3), 147.5 (C-4'), 147.1 (C-4), 138.2 (C-1'), 133.8 (C-1), 122.0 (C-6'), 120.8 (C-6), 119.4 (C-5'), 115.9 (C-5), 114.0 (C-2'), 111.8 (C-2), 87.5 (C-8), 74.1 (C-7), 62.2 (C-9'), 61.9 (C-9), 56.6 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 35.5 (C-8'), 32.6 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **11** 为 (7*R*,8*R*)-4,7,9,9'-四羟基-3,3'-二甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素。

化合物 **12**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 409 $[M+Na]^+$, 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_{19}H_{30}O_8$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.82~5.90 (3H, m, H-4, 7, 8), 4.42 (1H, m, H-9), 4.34 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.85 (1H, dd, $J = 11.8, 2.1$ Hz, H-6'a), 3.63 (1H, dd, $J = 11.8, 5.5$ Hz, H-6'b), 2.51 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2a), 2.15 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2b), 1.92 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, H-13), 1.29 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.04 (3H, s, H-12), 1.03 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 201.2 (C-3), 167.2 (C-5), 135.3 (C-8), 131.6 (C-7), 127.2 (C-4), 102.8 (C-1'), 80.0 (C-6), 78.2 (C-3'), 78.0 (C-5'), 77.3 (C-9), 75.3 (C-2'), 71.7 (C-4'), 62.9 (C-6'), 50.7 (C-2), 42.4 (C-1), 24.7 (C-12), 23.4 (C-11), 21.2 (C-10), 19.5 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **12** 为 (6*S*,9*R*)-6-羟基-3-酮- α -紫罗兰醇-9-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **13**: 白色粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{25} +22.2^\circ$ (c 0.15, CH_3OH), ESI-MS m/z : 553 $[M+H]^+$, 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_{27}H_{36}O_{12}$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.57 (1H, s, H-2'), 6.42 (2H, s, H-2, 6), 4.38 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7), 4.22 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.84 (3H, s,

3'-OCH₃), 3.83 (1H, dd, $J = 10.2, 5.1$ Hz, H-9a), 3.74 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.64 (1H, dd, $J = 10.9, 4.4$ Hz, H-9'a), 3.54 (1H, dd, $J = 10.8, 6.5$ Hz, H-9'b), 3.48 (1H, ddd, $J = 10.0, 8.8, 5.4$ Hz, H-4''), 3.43 (1H, dd, $J = 9.8, 4.1$ Hz, H-9b), 3.31 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.23 (1H, dd, $J = 8.8, 7.5$ Hz, H-2''), 2.71 (1H, dd, $J = 15.2, 4.7$ Hz, H-7'a), 2.63 (1H, dd, $J = 15.0, 11.5$ Hz, H-7'b), 2.07 (1H, m, H-8), 1.70 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 149.0 (C-3, 5), 148.7 (C-3'), 147.7 (C-5'), 139.4 (C-1), 138.9 (C-4'), 134.6 (C-4), 130.2 (C-1'), 126.4 (C-6'), 107.9 (C-2'), 107.1 (C-2, 6), 105.5 (C-1''), 78.0 (C-3''), 74.9 (C-2''), 71.2 (C-4''), 71.2 (C-9), 67.0 (C-5''), 66.1 (C-9'), 60.1 (5'-OCH₃), 56.9 (3, 5-OCH₃), 56.6 (3'-OCH₃), 46.7 (C-8), 43.0 (C-7), 40.6 (C-8'), 33.9 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **13** 为 (+)-南烛木树脂酚 9-*O*- β -*D*-吡喃木糖苷。

化合物 **14**: 白色粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{25} -58.8^\circ$ (c 0.25, CH_3OH), ESI-MS m/z : 553 $[M+H]^+$, 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_{27}H_{36}O_{12}$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.56 (1H, s, H-2'), 6.40 (2H, s, H-2, 6), 4.22 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-7), 4.09 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.80 (1H, dd, $J = 10.2, 4.6$ Hz, H-9a), 3.74 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.61 (2H, m, H-9'), 3.57 (1H, dd, $J = 10.2, 5.0$ Hz, H-9b), 3.48 (1H, ddd, $J = 10.1, 8.9, 5.4$ Hz, H-4''), 3.34 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.19 (1H, dd, $J = 9.0, 7.6$ Hz, H-2''), 2.67 (2H, m, H-7'), 2.03 (1H, m, H-8), 1.70 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 149.0 (C-3, 5), 148.7 (C-3'), 147.61 (C-5'), 139.6 (C-1), 138.9 (C-4'), 134.6 (C-4), 130.2 (C-1'), 126.3 (C-6'), 107.8 (C-2'), 107.1 (C-2, 6), 105.0 (C-1''), 78.0 (C-3''), 74.9 (C-2''), 71.3 (C-4'', 9), 67.0 (C-5''), 66.1 (C-9'), 60.0 (5'-OCH₃), 56.8 (3, 5-OCH₃), 56.6 (C-3'-OCH₃), 46.6 (C-8), 43.3 (C-7), 40.8 (C-8'), 34.0 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **14** 为 (-)-南烛木树脂酚 9-*O*- β -*D*-吡喃木糖苷。

参考文献

- [1] 谢华辉, 杨莉莉, 包志毅. 绣线菊属植物资源及其在园林中的应用前景 [J]. 林业科学, 2006, 42(7): 104-112.
- [2] 金雅琴, 李冬林. 我国绣线菊属植物资源及其开发利用 [J]. 金陵科技学院学报, 2004, 20(1): 59-63.
- [3] 江苏新医学院. 中药大辞典 (上册) [M]. 上海: 上海科

- 学技术出版社, 1986.
- [4] 吉林省中医中药研究所. 长白山植物药志 [M]. 长春: 吉林省人民出版社, 1982.
- [5] 韩咏梅, 刘红微, 赵丽芹. 土庄绣线菊水浸液对小鼠抗疲劳作用的试验研究 [J]. 内蒙古农业大学学报: 自然科学版, 2014, 35(2): 9-12.
- [6] 刘红微, 赵丽芹, 张田田, 等. 土庄绣线菊水浸液对小鼠急性酒精肝损伤保护作用的研究 [J]. 中国畜牧兽医, 2012, 39(4): 166-169.
- [7] 崔正华, 刘卫, 张英华, 等. 土庄绣线菊五环三萜类化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(3): 61-64.
- [8] 董政起, 王威, 徐伟强. 土庄绣线菊五环三萜类化学成分 (II) [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 20(5): 93-97.
- [9] 孙印石, 王建华. 虎杖花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(15): 2219-2222.
- [10] 孙凤, 张琳, 田景奎, 等. 圆锥铁线莲化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(2): 102-103.
- [11] Suzuki R, Iijima M, Okada Y, *et al.* Chemical constituents of the style of *Zea mays* L. with glycation inhibitory activity [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(1): 153-155.
- [12] 邱鹰昆, 田芳, 窦德强, 等. 亚贡叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(10): 1446-1448.
- [13] 郭君. 云南峨山褐煤蜡树脂化学成分研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [14] Sugiyama M, Nagayama E, Kikuchi M. Lignan and phenylpropanoid glycosides from *Osmanthus asiaticus* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(5): 1215-1219.
- [15] 左国营, 何红萍, 洪鑫, 等. 民间草药椭圆叶绣线菊的非生物碱成分 [J]. 云南植物研究, 2005, 27(1): 101-106.
- [16] Viviers P M, Ferreira D, Rous G D. (+)-Africanal, a new lignan of the aryltetrahydronaphthalene class [J]. *Tetrahedron Lett*, 1979, 20(39): 3773-3776.
- [17] Ouyang M A, Wein Y S, Su R K, *et al.* Rhusemialins A-C, new cyclolignan esters from the roots of *Rhus javanica* var. *roxburghiana* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(5): 804-807.
- [18] Zhang Z, Li C J, Koike K, *et al.* Gaultherins A and B, two lignans from *Gaultheria yunnanensis* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(3): 469-472.
- [19] Erdemoglu N, Sener B, Ozcan Y, *et al.* Structural and spectroscopic characteristics of two new dibenzylbutane type lignans from *Taxus baccata* L. [J]. *J Mol Struct*, 2003, 655(3): 459-466.
- [20] 王斌贵, 郝小江. 急尖绣线菊中一微量新二萜生物碱 [J]. 云南植物研究, 2000, 22(2): 209-213.
- [21] Yajima A, Oono Y, Nakagawa R, *et al.* A simple synthesis of four stereoisomers of roseoside and their inhibitory activity on leukotriene release from mice bone marrow-derived cultured mast cells [J]. *Bioorg Med Chem*, 2009, 17(1): 189-194.
- [22] Sadhu S K, Khatun A, Phattanawasin P, *et al.* Lignan glycosides and flavonoids from *Saraca asoca* with antioxidant activity [J]. *J Nat Med*, 2007, 61(4): 480-482.