

橙黄瑞香中苯丙素类成分研究

黄圣卓^{1*}, 王 琪¹, 刘玉清², 周 俊², 戴好富¹, 马青云¹, 孔凡栋¹, 赵友兴^{1*}

1. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所, 海南 海口 571101

2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201

摘 要: 目的 研究橙黄瑞香 *Daphne aurantiaca* 茎的苯丙素类化学成分。方法 采用正相和反相硅胶柱色谱与 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行分离纯化, 并运用波谱方法鉴定化合物的结构。结果 从橙黄瑞香茎 95%乙醇提取物中分离得到 13 个苯丙素类成分, 分别鉴定为咖啡酸二十三烷酯 (1)、咖啡酸二十烷酯 (2)、咖啡酸十九烷酯 (3)、咖啡酸十八烷酯 (4)、咖啡酸十七烷酯 (5)、咖啡酸十六烷酯 (6)、咖啡酸十四烷酯 (7)、咖啡酸十二烷酯 (8)、咖啡酸十一烷酯 (9)、咖啡酸异戊酯 (10)、阿魏酸 (11)、3,4-二甲氧基桂皮醛 (12)、咖啡醇 (13)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 瑞香属; 橙黄瑞香; 苯丙素; 咖啡酸酯; 阿魏酸; 3,4-二甲氧基桂皮醛; 咖啡醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)22-3970-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.22.007

Phenylpropanoids from *Daphne aurantiaca*

HUANG Sheng-zhuo¹, WANG Qi¹, LIU Yu-qing², ZHOU Jun², DAI Hao-fu¹, MA Qing-yun¹, KONG Fan-dong¹, ZHAO You-xing¹

1. Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agriculture Sciences, Haikou 571101, China

2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

Abstract: Objective To study the phenylpropanoids from *Daphne aurantiaca*. **Methods** The constituents were separated by column chromatography, their structures were elucidated by spectral data analyses. **Results** Thirteen phenylpropanoids were isolated from the EtOAc extract and were identified as caffeic acid tricosyl ester (1), caffeic acid eicosanyl ester (2), caffeic acid nonadecyl ester (3), caffeic acid octadecyl ester (4), caffeic acid heptadecyl ester (5), caffeic acid hexadecyl ester (6), caffeic acid tetradecyl ester (7), caffeic acid dodecyl ester (8), caffeic acid undecyl ester (9), caffeic acid isopentyl ester (10), ferulic acid (11), 3,4-dimethoxy-cinnamaldehyde (12), and caffeic alcohol (13). **Conclusion** The compounds are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Daphne* Linn.; *Daphne aurantiaca* Diels; phenylpropanoid; caffeic acid ester; ferulic acid; 3,4-dimethoxy-cinnamaldehyde; caffeic alcohol

橙黄瑞香 *Daphne aurantiaca* Diels. 为瑞香科 (Thymelaeaceae) 瑞香属 *Daphne* Linn. 的常绿灌木。分布于我国云南西北部和中部以及四川西南部海拔 2 600~3 500 m 高山石灰岩灌木丛或稀疏林下。由于该植物为常绿灌木, 造型美观, 花色艳丽且浓香, 具有很好的园林观赏价值^[1]。其树皮富含高质量的纤维, 且有一定毒性, 在藏区用于制造防虫的经文用纸和人造棉^[1]。前人对瑞香属的化学成分进行了广泛的化学成分研究, 发现并报道了包括苯丙素在

内的大量成分和生物活性^[2-4], 但是关于橙黄瑞香中化学成分研究的报道相对较少, 主要为倍半萜类、二萜、木脂素和香豆素类成分^[5-7], 未见关于苯丙素类特别是咖啡酸酯类成分的报道, 之前本课题组研究发现橙黄瑞香中倍半萜和二萜类成分都表现出一定的体外抗 HIV-1 活性或抗虫活性^[5,8]。为深入研究橙黄瑞香中的苯丙素类成分, 本实验采用各种色谱分离方法分离鉴定出 13 个苯丙素类成分, 分别鉴定为咖啡酸二十三烷酯 (caffeic acid tricosyl ester, 1)、

收稿日期: 2016-06-03

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (31300294)

*通信作者 黄圣卓 (1984—), 男, 湖南郴州人, 副研究员, 从事天然产物化学研究。Tel: (0898)66892992 E-mail: huangshengzhuo@itbb.org.cn
赵友兴 Tel: (0898)66989095 E-mail: zhaoyx1011@163.com

咖啡酸二十烷酯 (caffeic acid eicosanyl ester, **2**)、咖啡酸十九烷酯 (caffeic acid nonadecyl ester, **3**)、咖啡酸十八烷酯 (caffeic acid octadecyl ester, **4**)、咖啡酸十七烷酯 (caffeic acid heptadecyl ester, **5**)、咖啡酸十六烷酯 (caffeic acid hexadecyl ester, **6**)、咖啡酸十四烷酯 (caffeic acid tetradecyl ester, **7**)、咖啡酸十二烷酯 (caffeic acid dodecyl ester, **8**)、咖啡酸十一烷酯 (caffeic acid undecyl ester, **9**)、咖啡

酸异戊酯 (caffeic acid isopentyl ester, **10**)、阿魏酸 (ferulic acid, **11**)、3,4-二甲氧基桂皮醛 (3,4-dimethoxy-cinnamaldehyde, **12**)、咖啡醇 (caffeic alcohol, **13**)，结构见图 1。这些化合物均为首次从橙黄瑞香中分离得到。

1 仪器与材料

XEVO 7Q-S 型液相色谱/三重四级杆串联质谱仪 (Waters 公司, 美国); AM-400 核磁共振光谱仪

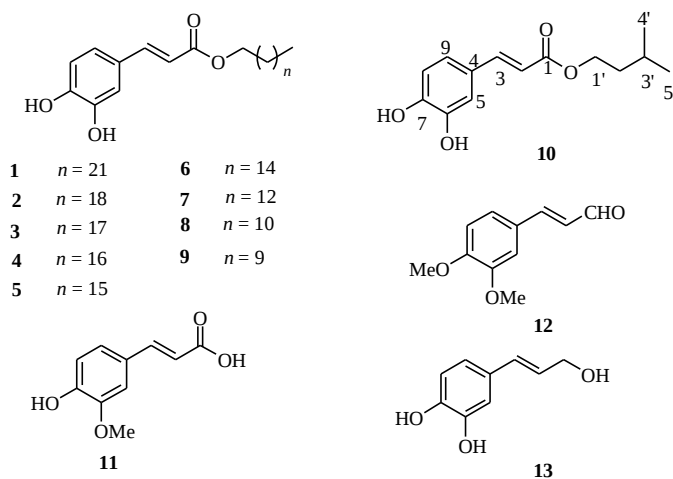


图 1 化合物 1~13 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—13

(Bruker 公司, 美国), 以 TMS 为内标; 柱色谱硅胶 (200~300 目) 和薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛美高有限公司生产; RP C₁₈ 反相硅胶为日本 YMC 公司生产; Sephadex LH-20 为 GE Biosciences 公司产品。薄层色谱 TLC 显色为 10% H₂SO₄ 乙醇显色剂, 喷后烘烤。

橙黄瑞香采自云南中甸, 由中国科学院昆明植物研究所牛洋博士鉴定为瑞香科瑞香属植物橙黄瑞香 *Daphne aurantiaca* Diels., 标本 (HUANG0005) 存放于中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

橙黄瑞香干燥茎 4.5 kg, 粉碎后用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 4 h, 滤液浓缩成浸膏, 加水混悬, 分别用石油醚萃取脱脂后, 用醋酸乙酯萃取液浓缩至浸膏, 醋酸乙酯部分 254 g。取醋酸乙酯部分, 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 (10:1→1:1) 梯度洗脱, 得到 Fr. 1 (40 g)、Fr. 2 (110 g) 和 Fr. 3 (90 g) 3 段。Fr. 2 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (20:1→1:1) 梯度洗脱, 得 5 个流分 Fr. 3a~

3e。Fr. 3a 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (20:1→10:1) 梯度洗脱和 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 分离到化合物 **1** (16.2 mg)、**2** (21.4 mg) 和 **3** (33.7 mg)。Fr. 3b 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (15:1)、石油醚-丙酮 (4:1)、氯仿-甲醇 (13:1) 洗脱, Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 分离纯化得化合物 **4** (17.5 mg)、**5** (6.9 mg)、**6** (16.2 mg) 和 **7** (24.6 mg)。Fr. 3c 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (13:1) 洗脱和 Sephadex LH-20 (甲醇) 分离纯化得化合物 **4** (6.2 mg)、**8** (17.2 mg) 和 **9** (8.8 mg)。Fr. 3d 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (11:1)、石油醚-丙酮 (2:1)、氯仿-甲醇 (10:1) 洗脱, RP C₁₈ 柱色谱 (40%~90% 甲醇) 和 Sephadex LH-20 (甲醇) 分离得化合物 **10** (7.2 mg) 和 **12** (9.5 mg)。Fr. 3e 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (7:1) 洗脱和 Sephadex LH-20 (甲醇) 洗脱得化合物 **11** (13.4 mg) 和 **13** (3.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 501 [M-H]⁻, C₃₂H₅₄O₄。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.47

(1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3), 6.15 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2), 6.98 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-5), 6.75 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 6.68 (1H, dd, $J = 1.4, 8.0$ Hz, H-9), 4.09 (2H, t, $J = 6.7$ Hz, H-1'), 1.61 (2H, m, H-2'), 1.07~1.40 (40H, m, H-3'~22'), 0.79 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-23'). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.2 (C-1), 114.0 (C-2), 144.1 (C-3), 113.7 (C-4), 103.8 (C-5), 148.3 (C-6), 144.4 (C-7), 114.2 (C-8), 122.3 (C-9), 64.4 (C-1'), 31.7 (C-2'), 22.0~30.1 (C-3'~22'), 13.9 (C-23'). 对照文献数据^[9], 鉴定化合物 **1** 为咖啡酸二十三烷酯。

化合物 **2**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 483 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.86 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-3), 6.34 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-2), 6.27 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-5), 7.25 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 6.31 (1H, dd, $J = 1.4, 8.0$ Hz, H-9), 4.10 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 1.61 (2H, m, H-2'), 1.07~1.40 (34H, m, H-3'~19'), 0.81 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-20'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 168.7 (C-1), 114.3 (C-2), 141.0 (C-3), 113.9 (C-4), 102.5 (C-5), 158.0 (C-6), 159.9 (C-7), 107.8 (C-8), 130.4 (C-9), 64.5 (C-1'), 31.8 (C-2'), 22.5~29.5 (C-3'~19'), 13.9 (C-20')。对照文献数据^[9], 鉴定化合物 **2** 为咖啡酸二十烷酯。

化合物 **3**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 469 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-3), 6.13 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-2), 6.94 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-5), 6.70 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 6.83 (1H, dd, $J = 1.4, 8.0$ Hz, H-9), 4.10 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-1'), 1.57 (2H, m, H-2'), 1.10~1.27 (32H, m, H-3'~18'), 0.77 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-19'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.1 (C-1), 114.4 (C-2), 145.2 (C-3), 121.7 (C-4), 113.8 (C-5), 147.3 (C-6), 144.7 (C-7), 115.1 (C-8), 121.7 (C-9), 64.5 (C-1'), 31.7 (C-2'), 22.4~29.5 (C-3'~18'), 13.8 (C-19')。对照文献数据^[10], 鉴定化合物 **3** 为咖啡酸十九烷酯。

化合物 **4**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 455 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-3), 6.10 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2), 6.94 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-5), 6.69 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 6.80 (1H, dd, $J = 1.4, 8.0$ Hz, H-9), 4.04 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 1.55 (2H, m, H-2'), 1.02~

1.26 (30H, m, H-3'~17'), 0.77 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-18'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.2 (C-1), 114.4 (C-2), 145.1 (C-3), 125.9 (C-4), 114.1 (C-5), 148.0 (C-6), 144.2 (C-7), 115.3 (C-8), 122.4 (C-9), 64.2 (C-1'), 28.5 (C-2'), 25.5~32.0 (C-3'~17'), 13.7 (C-18')。对照文献数据^[11], 鉴定化合物 **4** 为咖啡酸十八烷酯。

化合物 **5**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 441 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3), 6.13 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2), 6.83 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-5), 6.58 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 6.76 (1H, dd, $J = 1.3, 8.0$ Hz, H-9), 4.01 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 1.52 (2H, m, H-2'), 1.00~1.25 (28H, m, H-3'~16'), 0.67 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-17'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.9 (C-1), 114.5 (C-2), 143.2 (C-3), 120.4 (C-4), 112.1 (C-5), 150.2 (C-6), 144.9 (C-7), 116.2 (C-8), 123.4 (C-9), 64.6 (C-1'), 29.1 (C-2'), 22.1~30.2 (C-3'~16'), 13.2 (C-17')。对照文献数据^[12], 鉴定化合物 **5** 为咖啡酸十七烷酯。

化合物 **6**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 427 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.79 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-3), 6.30 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-2), 6.13 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-5), 7.21 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, dd, $J = 1.2, 8.0$ Hz, H-9), 4.05 (2H, t, $J = 7.1$ Hz, H-1'), 1.58 (2H, m, H-2'), 1.13~1.27 (26H, m, H-3'~15'), 0.75 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-16'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.5 (C-1), 114.9 (C-2), 143.8 (C-3), 123.2 (C-4), 111.4 (C-5), 149.0 (C-6), 145.2 (C-7), 116.3 (C-8), 125.4 (C-9), 64.0 (C-1'), 29.8 (C-2'), 24.3~30.7 (C-3'~15'), 13.5 (C-16')。对照文献数据^[13], 鉴定化合物 **6** 为咖啡酸十六烷酯。

化合物 **7**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 399 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.50 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-3), 6.20 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2), 7.03 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-5), 6.90 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 6.81 (1H, dd, $J = 1.4, 8.0$ Hz, H-9), 4.15 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 1.67 (2H, m, H-2'), 1.03~1.35 (22H, m, H-3'~13'), 0.67 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, H-14'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 169.1 (C-1), 115.7 (C-2), 145.3 (C-3), 127.2 (C-4), 114.9 (C-5), 149.2 (C-6), 146.3 (C-7), 116.0 (C-8), 123.1 (C-9),

65.2 (C-1'), 32.9 (C-2'), 23.6~30.7 (C-3'~13'), 14.2 (C-14')。对照文献数据^[13], 鉴定化合物 **7** 为咖啡酸十四烷酯。

化合物 **8**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 371 $[M+Na]^+$, $C_{21}H_{32}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.87 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-3), 6.40 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-2), 7.28 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-5), 7.31 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8), 6.34 (1H, dd, $J = 1.4, 8.1$ Hz, H-9), 4.14 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 1.65 (2H, m, H-2'), 1.12~1.36 (18H, m, H-3'~11'), 0.86 (3H, t, $J = 6.5$ Hz, H-12'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 168.9 (C-1), 114.3 (C-2), 140.9 (C-3), 113.8 (C-4), 102.6 (C-5), 159.9 (C-6), 158.0 (C-7), 107.9 (C-8), 130.5 (C-9), 64.5 (C-1'), 31.8 (C-2'), 22.6~29.6 (C-3'~11'), 13.8 (C-12')。对照文献数据^[13], 鉴定化合物 **8** 为咖啡酸十二烷酯。

化合物 **9**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 357 $[M+Na]^+$, $C_{20}H_{30}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.86 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3), 6.38 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2), 6.30 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-5), 7.29 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8), 6.31 (1H, dd, $J = 1.3, 8.1$ Hz, H-9), 4.13 (2H, t, $J = 6.7$ Hz, H-1'), 1.66 (2H, m, H-2'), 1.21~1.39 (16H, m, H-3'~10'), 0.86 (3H, t, $J = 6.5$ Hz, H-11'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 170.3 (C-1), 114.5 (C-2), 142.4 (C-3), 114.7 (C-4), 103.3 (C-5), 161.8 (C-6), 159.7 (C-7), 108.6 (C-8), 131.4 (C-9), 65.2 (C-1'), 32.8 (C-2'), 23.5~30.6 (C-3'~10'), 14.4 (C-11')。对照文献数据^[14], 鉴定化合物 **9** 为咖啡酸十一烷酯。

化合物 **10**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 251 $[M+H]^+$, $C_{14}H_{18}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.88 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3), 6.43 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2), 6.44 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-5), 7.40 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8), 6.38 (1H, dd, $J = 1.6, 8.1$ Hz, H-9), 4.25 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 1.66 (2H, m, H-2'), 1.21 (1H, m, H-3'), 1.33 (6H, t, $J = 6.5$ Hz, H-4', 5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 169.7 (C-1), 114.6 (C-2), 145.2 (C-3), 115.9 (C-4), 104.7 (C-5), 160.3 (C-6), 158.4 (C-7), 107.9 (C-8), 130.5 (C-9), 63.5 (C-1'), 37.9 (C-2'), 25.5 (C-3'), 23.1 (C-4', 5')。对照文献数据^[15], 鉴定化合物 **10** 为咖啡酸异戊酯。

化合物 **11**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 217 $[M+Na]^+$, $C_{10}H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.55

(1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3), 6.45 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2), 6.25 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-5), 7.33 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8), 6.35 (1H, dd, $J = 1.6, 8.1$ Hz, H-9), 3.85 (3H, s, 6-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 168.0 (C-1), 113.4 (C-2), 145.2 (C-3), 115.6 (C-4), 105.2 (C-5), 148.4.2 (C-6), 149.3 (C-7), 113.6 (C-8), 123.4 (C-9), 55.8 (6-OMe)。对照文献数据^[16], 鉴定化合物 **11** 为阿魏酸。

化合物 **12**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 215 $[M+Na]^+$, $C_{11}H_{12}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.65 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1), 7.38 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3), 6.81 (1H, d, $J = 8.0, 16.0$ Hz, H-2), 6.33 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-5), 7.15 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8), 6.37 (1H, dd, $J = 1.6, 8.1$ Hz, H-9), 3.94 (3H, s, 6-OMe), 3.96 (3H, s, 7-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 194.5 (C-1), 127.6 (C-2), 124.5 (C-3), 126.8 (C-4), 105.3 (C-5), 161.4 (C-6), 156.8 (C-7), 109.2 (C-8), 125.4 (C-9), 56.3 (6-OMe), 55.9 (7-OMe)。对照文献数据^[17], 鉴定化合物 **12** 为3,4-二甲氧基桂皮醛。

化合物 **13**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 189 $[M+Na]^+$, $C_9H_{10}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.16 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1), 7.53 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3), 6.23 (1H, dt, $J = 8.0, 16.0$ Hz, H-2), 7.07 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-5), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8), 6.94 (1H, dd, $J = 1.6, 8.1$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 63.8 (C-1), 126.9 (C-2), 130.5 (C-3), 132.3 (C-4), 114.5 (C-5), 146.8 (C-6), 146.1 (C-7), 115.9 (C-8), 121.2 (C-9)。对照文献数据^[18], 鉴定化合物 **13** 为咖啡醇。

志谢: 化合物的波谱数据由中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室仪器组和中国热带农业科学院热带生物技术研究所测定。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 王伟文, 周炳南. 瑞香科植物毛瑞香的化学成分研究 [J]. 中草药, 1995, 26(11): 566-567.
- [3] 徐学萍, 肖殿模. 瑞香素在体外对蛋白激酶a和蛋白激酶c活力的影响 [J]. 中草药, 1994, 25(1): 23-25.
- [4] 周光雄, 王国平, 杨永春, 等. 黄瑞香茎皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(11): 327-329.
- [5] Huang S Z, Zhang X, Ma Q Y, *et al.* Anti-HIV terpenoids

- from *Daphne aurantiaca* Diels. stems [J]. *RSC Adv*, 2016, 5(98): 80254-80263.
- [6] Zhao Y X, Huang S Z, Ma Q Y, *et al.* Two new daucane sesquiterpenoids from *Daphne aurantiaca* [J]. *Molecules*, 2012, 17(9): 10046-10051.
- [7] Liang S, Shen Y H, Feng Y, *et al.* Terpenoids from *Daphne aurantiaca* and their potential anti-inflammatory activity [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(4): 532-535.
- [8] Huang S Z, Li X N, Ma Q Y, *et al.* Daphnauranols A—C, new antifeedant sesquiterpenoids with a 5/6/7 ring system from *Daphne aurantiaca* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2014, 55(27): 3693-3696.
- [9] Tanaka T, Ohyama M, Iinuma M, *et al.* Isoflavonoids from *Sophora secundiflora*, *S. arizonica* and *S. gypsophila* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(7): 1187-1193.
- [10] 李 硕, 王书芳, 武艳琪, 等. 驼绒藜中两个新的咖啡酯及其他化合物 (英文) [J]. *西北植物学报*, 2004, 24(5): 872-873.
- [11] Garcia-Argaez A N, Perez-Amador M C, Aguirre-Hernandez E, *et al.* Two new caffeate esters from roots of *Merremia tuberosa* and *M. dissecta* [J]. *Planta Med*, 1999, 65(7): 678-679.
- [12] Komatsu M, Yokoe I, Shirataki Y. Studies on the constituents of *Sophora* species. XIII. Constituents of the aerial parts of *Sophora tomentosa* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26(12): 3863-3870.
- [13] Nagaoka T, Banskota A H, Tezuka Y, *et al.* Selective antiproliferative activity of caffeic acid phenethyl ester analogues on highly liver-Metastatic murine colon 26-L5 carcinoma cell line [J]. *Bioorg Med Chem*, 2002, 10(10): 3351-3359.
- [14] Ullah N, Qureshi S A, Anwar S, *et al.* Long-chain cinnamic acid esters from *Daphne oleoides* [J]. *Z Naturforsch B: Chem Sci*, 2000, 55(10): 982-984.
- [15] Jayaprakasam B, Vanisree M, Zhang Y, *et al.* Impact of alkyl esters of caffeic and ferulic acids on tumor cell proliferation, cyclooxygenase enzyme, and lipid peroxidation [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(15): 5375-5381.
- [16] 郑晓珂, 李 军, 冯卫生, 等. 石胆草中两个新的苯乙醇苷类成分 [J]. *药学学报*, 2003, 38(4): 268-271.
- [17] Gangloff A R, Judge T M, Helquist P. Light-induced, iodine-catalyzed aerobic oxidation of unsaturated tertiary amines [J]. *J Org Chem*, 1990, 55(11): 3679-3682.
- [18] Han M H, Yang X W, Zhang M, *et al.* Phytochemical study of the rhizome of *Pinellia ternata* and quantification of phenylpropanoids in commercial *Pinellia* tuber by RP-LC [J]. *Chromatographia*, 2006, 64(11/12): 647-653.