

## 拟草果化学成分研究

柴玲, 林霄, 梁柏照, 陈明生, 刘布鸣\*

广西中医药研究院 广西中药质量标准研究重点实验室, 广西 南宁 530022

**摘要:** 目的 研究拟草果 *Amomum paratsao-ko* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、重结晶、高效制备液相色谱法等现代分离方法和技术对其化学成分进行分离纯化, 并根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 分离得到14个化合物, 经鉴定分别为 2(*E*)-2-癸烯-1,10-二乙酸酯 (1)、2(*E*)-2-癸烯-1,10-二醇 (2)、 $\beta$ -谷甾醇 (3)、3,5-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮 (4)、鼠李柠檬素 (5)、山柰酚 (6)、鼠李素 (7)、山柰酚-3,7,4'-*O*-三甲醚 (8)、商陆素 (9)、槲皮素 (10)、熊竹素 (11)、阿魏酸辛酯 (12)、*E*-癸基-3-(4-羟基-3-甲氧苯基)-丙烯酸酯 (13)、反式对羟基桂皮酸 (14)。结论 化合物1为新化合物, 命名为拟草果酯, 化合物2~14均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 拟草果; 2(*E*)-2-癸烯-1,10-二乙酸酯; 拟草果酯; 商陆素; 槲皮素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)14-3217-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.14.004

## Chemical constituents from fruits of *Amomum paratsao-ko*

CHAI Ling, LIN Xiao, LIANG Bai-zhao, CHEN Ming-sheng, LIU Bu-ming

Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Guangxi Institute of Chinese Medicine & Pharmaceutical Sciences, Nanning 530022, China

**Abstract:** **Objective** To investigate the chemical constituents of *Amomum paratsao-ko*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified consecutively by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography, recrystallization as well as preparative HPLC. Their structures were determined by physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Fourteen compounds were isolated and identified as 2(*E*)-2-decene-1,10-di-yl-acetate (1), 2(*E*)-2-decene-1,10-diol (2),  $\beta$ -sitosterol (3), 3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (4), rhamnocitrin (5), kaempferol (6), rhamnetin (7), kaempferol-3,7,4'-*O*-trimethylether (8), ombuin (9), quercetin (10), kumatakenin (11), octyl ferulate (12), (*E*)-decyl-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) propenoate (13), and *trans-p*-hydroxycinnamic acid (14). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named paratsaokoster, and compounds 2—14 are isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Amomum paratsao-ko* S. Q. Tong et Y. M. Xia; 2(*E*)-2-decene-1,10-di-yl-acetate; paratsaokoster; ombuin; quercetin

拟草果又称白草果、广西草果, 为姜科豆蔻属植物拟草果 *Amomum paratsao-ko* S. Q. Tong et Y. M. Xia 的干燥成熟果实, 主产于广西、云南等省区, 在广西主产地为那坡县壮族集居地, 靖西、隆林等地也有分布<sup>[1-2]</sup>。拟草果的结果率较高, 种植易管理, 收成稳定, 因此在广西壮乡地区拟草果有大面积的栽培。拟草果为壮药常用品种, 拟收入《广西壮族自治区壮药质量标准 (第三卷)》。在广西壮族民间作为草果的代用品用作提香或者药用, 用于治疗脘

腹胀满冷痛、反胃呕吐、积食、痰饮、疟疾等症。然而迄今为止除了挥发油成分<sup>[3-4]</sup>外, 拟草果的非挥发性化学成分、药理活性、安全性等一系列问题并未见深入的探讨。为阐明拟草果药效物质基础, 本实验对拟草果醋酸乙酯部位进行系统化学成分研究, 从中分离得到14个化合物, 分别鉴定为 2(*E*)-2-癸烯-1,10-二乙酸酯 [2(*E*)-2-decene-1,10-di-yl-acetate, 1]、2(*E*)-2-癸烯-1,10-二醇 [2(*E*)-2-decene-1,10-diol, 2]、 $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, 3)、3,5-二羟基-7,4'-二甲氧

收稿日期: 2018-03-28

基金项目: 壮药拟草果化学成分与抗炎药效物质基础研究(2017GXNSFBA198091); 广西草果药效部位的筛选及其物质基础研究(GZZX15-41); 广西拟草果的化学成分研究(桂中重自201403)

作者简介: 柴玲 (1986—), 女, 助理研究员, 主要研究方向为中药活性成分与质量标准。E-mail: cicichai001@163.com

\*通信作者 刘布鸣 (1956—), 男, 研究员, 从事中药、天然药物化学成分与质量标准研究工作。E-mail: liubuming@aliyun.com

基黄酮 (3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone, **4**)、鼠李柠檬素 (rhamnocitrin, **5**)、山柰酚 (kaempferol, **6**)、鼠李素 (rhamnetin, **7**)、山柰酚-3,7,4'-O-三甲醚 (kaempferol-3,7,4'-O-trimethylether, **8**)、商陆素 (ombuin, **9**)、槲皮素 (quercetin, **10**)、熊竹素 (kumatakenin, **11**)、阿魏酸辛酯 (octyl ferulate, **12**)、(E)-癸基-3-(4-羟基-3-甲氧苯基)-丙烯酸酯 [(E)-decyl-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) propenoate, **13**]、反式对羟基桂皮酸 (*trans-p*-hydroxycinnamic acid, **14**)。其中, 化合物 **1** 为新的酯类化合物, 命名为拟草果酯, 化合物 **2~14** 均为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Finnigan Trace DSQ 四级杆质谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司); Thermo Fisher Q Exactive Focus 高分辨质谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司); Bruker AV-400、Dre-500、AVANCE-800 MHz 核磁共振仪 (美国布鲁克公司); Waters 2545-2767-2489 制备高效液相色谱仪 (美国沃特世公司); TENSOR27 红外光谱仪 (美国布鲁克公司); 岛津 UV-2550 紫外可见分光光度计 (日本岛津公司); 柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 凝胶为 Pharmacia 公司产品; Kromasil Ecosil C<sub>18</sub> Extend 半制备色谱柱 (250 mm×10 mm, 5 μm) 为瑞典 EKA Chemicals 公司产品; 石油醚、醋酸乙酯、正丁醇、甲醇等试剂均为分析纯 (广东光华科技股份有限公司)。

拟草果果实于 2016 年 9 月采集于广西那坡, 经广西中医药研究院中药资源研究所赖茂祥研究员鉴定为姜科草果属植物拟草果 *Amomum paratsao-ko* S. Q. Tong et Y. M. Xia。

## 2 提取与分离

拟草果干燥果实 10 kg, 粉碎后, 经甲醇冷浸提取 3 次, 每次 7 d, 滤过, 提取液减压浓缩至无醇味得总浸膏。总浸膏加水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂, 得石油醚部位 35 g、醋酸乙酯部位 163 g、正丁醇部位 62 g。取醋酸乙酯部位 90 g 用硅胶柱色谱进行分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (30:1→0:100) 梯度洗脱, 通过薄层色谱检测, 合并得到 8 个流分。Fr. 1 经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、制备高效液相色谱 (甲醇-水 85:15) 得到化合物 **1** (2 mg,  $t_R=30.5$  min)、**11** (10 mg,  $t_R=25.0$  min)、重结晶得到化合物 **3** (5 mg); Fr. 2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、制备高

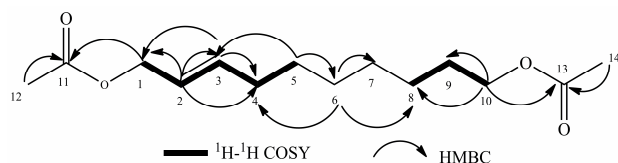
效液相色谱 (甲醇-水 85:15) 得到化合物 **4** (40 mg,  $t_R=17.0$  min); Fr. 4 经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、制备高效液相色谱 (甲醇-水 80:20) 得到化合物 **2** (3 mg,  $t_R=24.2$  min)、**5** (100 mg,  $t_R=20.3$  min)、**6** (20 mg,  $t_R=10.5$  min)、**7** (30 mg,  $t_R=15.0$  min) 和 **14** (2 mg,  $t_R=28.5$  min); Fr. 6 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、制备高效液相色谱 (甲醇-水 85:15) 得到化合物 **8** (10 mg,  $t_R=21.6$  min) 和 **12** (2 mg,  $t_R=15.5$  min); Fr. 3 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、制备高效液相色谱 (甲醇-水 80:20) 得到化合物 **9** (3 mg,  $t_R=22.5$  min)、**10** (15 mg,  $t_R=12.0$  min) 和 **13** (2 mg,  $t_R=26.5$  min)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 279  $[M+Na]^+$ 。HR-ESI-MS  $m/z$ : 279.156 31  $[M+Na]^+$  (理论值 279.156 68, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Na), 结合 NMR 数据推测该化合物分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, 不饱和度为 3。IR  $\nu_{max}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>): 2 930, 2 855, 1 741, 1 459, 1 370, 1 231, 1 026, 968, 红外光谱显示化合物 **1** 中存在甲基 (2 930 cm<sup>-1</sup>)、亚甲基 (2 855 cm<sup>-1</sup>)、酯羰基 (1 741 cm<sup>-1</sup>)、次甲基 (1 459, 1 370 cm<sup>-1</sup>)、连氧碳 (1 231, 1 024 cm<sup>-1</sup>)、反式双键 (968 cm<sup>-1</sup>) 等特征官能团信号峰。<sup>1</sup>H-NMR 谱数据 (表 1) 显示 1 个双键信号  $\delta_H$  5.74 (1H, m), 5.53 (1H, m); 8 个 sp<sup>3</sup> 杂化的亚甲基信号  $\delta_H$  4.44 (2H, d,  $J=6.3$  Hz), 3.97 (2H, t,  $J=6.7$  Hz), 2.01 (2H, m), 1.54 (2H, t,  $J=7.0$  Hz), 1.33 (2H, t,  $J=7.1$  Hz), 1.28 (2H, m), 1.26 (4H, m) 以及 2 个甲基信号  $\delta_H$  2.00 (3H, s), 1.99 (3H, s)。分析 <sup>13</sup>C-NMR 谱数据 (表 1) 显示其有 14 个碳信号, 分别为 2 个甲基、8 个亚甲基、2 个次甲基及 2 个季碳。上述数据可初步推测该化合物为烯酯类。比较化合物 **1** 和 2-十一烯-1,11-二醇二乙酸酯<sup>[5]</sup>的 NMR 数据, 发现 2 个化合物非常相似, 不同之处在于化合物 **1** 在高场区比 2-十一烯-1,11-二醇二乙酸酯少了 2 个氢质子信号, 结合质谱数据推测化合物 **1** 较 2-十一烯-1,11-二醇二乙酸酯少了 1 个 CH<sub>2</sub> 基团。HMBC 谱 (图 1) 中  $\delta_H$  5.53 (H-2) 与  $\delta_C$  64.4 (C-1), 135.6 (C-3), 31.5 (C-4);  $\delta_H$  5.75 (H-3) 与  $\delta_C$  124.2 (C-2), 64.4 (C-1), 31.5 (C-4);  $\delta_H$  3.97 (H-10) 与  $\delta_C$  170.5 (C-13), 28.1 (C-9), 25.3 (C-8);  $\delta_H$  4.45 (H-1) 与  $\delta_C$  124.2 (C-2), 135.6 (C-3), 170.2 (C-11);  $\delta_H$  1.54 (H-9) 与  $\delta_C$  63.8 (C-10);  $\delta_H$  1.99 (H-14) 与  $\delta_C$  170.5 (C-13);  $\delta_H$  2.00 (H-12) 与  $\delta_C$  170.2 (C-11);  $\delta_H$  1.33 (H-5) 与  $\delta_C$  135.6

表1 化合物1的<sup>1</sup>H-NMR (800 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)和<sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)数据Table 1 <sup>1</sup>H-NMR (800 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) and <sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) data of compound 1

| 碳位 | $\delta_{\text{H}}$        | $\delta_{\text{C}}$ |
|----|----------------------------|---------------------|
| 1  | 4.44 (2H, d, $J = 6.3$ Hz) | 64.4                |
| 2  | 5.53 (1H, m)               | 124.2               |
| 3  | 5.74 (1H, m)               | 135.6               |
| 4  | 2.01 (2H, m)               | 31.5                |
| 5  | 1.33 (2H, t, $J = 7.1$ Hz) | 28.3                |
| 6  | 1.26 (2H, m)               | 28.4                |
| 7  | 1.26 (2H, m)               | 28.4                |
| 8  | 1.28 (2H, m)               | 25.3                |
| 9  | 1.54 (2H, t, $J = 7.0$ Hz) | 28.1                |
| 10 | 3.97 (2H, t, $J = 6.7$ Hz) | 63.8                |
| 11 |                            | 170.2               |
| 12 | 2.00 (3H, s)               | 20.8                |
| 13 |                            | 170.5               |
| 14 | 1.99 (3H, s)               | 20.7                |

图1 化合物1的<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY和HMBC相关Fig. 1 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY and HMBC correlations of compound 1

(C-3), 28.4(C-6);  $\delta_{\text{H}}$  1.26 (H-6) 与  $\delta_{\text{C}}$  31.5 (C-4), 28.4 (C-7), 25.3 (C-8);  $\delta_{\text{H}}$  1.28 (H-8)与  $\delta_{\text{C}}$  63.8 (C-10) 有远程相关, 以及<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY谱(图1)中显示了长链脂肪烷烃中多个CH<sub>2</sub>的相关信号证实了上述推论。故化合物1鉴定为2(*E*)-2-癸烯-1,10-二乙酸酯。结合HSQC谱归属的NMR信号见表1。经检索为1个新化合物, 命名为拟草果酯。

化合物2: 白色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 195 [M+Na]<sup>+</sup>。HR-ESI-MS  $m/z$ : 195.135 80(理论值 195.135 55, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Na), 结合NMR数据推测该化合物分子式为C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (800 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 5.57 (1H, m, H-3), 5.52 (1H, m, H-2), 4.56 (1H, t,  $J = 5.4$  Hz, 1-OH), 4.32 (1H, t,  $J = 5.2$  Hz, 10-OH), 3.86 (2H, td,  $J = 5.2, 1.3$  Hz, H-10), 3.36 (2H, dd,  $J = 6.3, 4.6$  Hz, H-1), 2.01 (2H, m, H-4), 1.39 (2H, t,  $J = 6.6$  Hz, H-9), 1.31 (2H, d,  $J = 7.1$  Hz, H-5), 1.27 (2H, m, H-8), 1.26 (4H, m, H-6, 7); <sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)

$\delta$ : 130.6 (C-2), 130.0 (C-3), 61.5 (C-1), 60.7 (C-10), 32.5 (C-4), 31.6 (C-9), 28.8 (C-5), 28.8 (C-6), 28.6 (C-7), 25.5 (C-8)。从以上数据推断化合物2应为文献中报道<sup>[6]</sup>的2(*E*)-2-癸烯-1,10-二醇, 鉴于该文献年代久远已无法追溯原文, 故比较2和2-十一烯-1,11-二醇<sup>[5]</sup>的NMR数据, 发现2个化合物相似, 不同之处在于化合物2在高场区比2-十一烯-1,11-二醇少了2个氢质子信号, 且结合质谱信息推测化合物2可能少了一个CH<sub>2</sub>基团, 故最终鉴定化合物2为2(*E*)-2-癸烯-1,10-二醇。

化合物3: 白色针状结晶(甲醇), 易溶于氯仿, mp 140~142 °C, 10%硫酸-乙醇溶液显紫红色(105 °C), 薄层色谱上与对照品对照展开显色均一致。<sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 141.3 (C-5), 120.5 (C-6), 70.0 (C-3), 56.2 (C-17), 55.4 (C-14), 49.6 (C-9), 45.2 (C-24), 42.2 (C-13), 41.9 (C-4), 39.2 (C-12), 37.0 (C-1), 36.1 (C-10), 35.5 (C-20), 33.4 (C-22), 31.5 (C-8), 31.4 (C-2), 31.4 (C-7), 28.7 (C-25), 27.8 (C-16), 25.4 (C-23), 23.9 (C-15), 22.6 (C-28), 20.7 (C-11), 19.8 (C-26), 19.2 (C-27), 19.0 (C-19), 18.7 (C-21), 11.8 (C-18), 11.7 (C-29)。碳谱数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物3为 $\beta$ -谷甾醇。

化合物4: 黄色针晶(甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 315 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.43 (1H, s, 5-OH), 9.65 (1H, s, 3-OH), 8.17 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2', 6'), 7.11 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3', 5'), 6.74 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.34 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-6), 3.86 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 3.84 (3H, s, 7'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 176.0 (C-4), 164.7 (C-7), 160.3 (C-8a), 160.1 (C-5), 155.9 (C-4'), 146.4 (C-2), 136.3 (C-3), 129.1 (C-2', 6'), 123.0 (C-1'), 113.8 (C-3', 5'), 103.9 (C-4a), 97.3 (C-6), 91.8 (C-8), 55.8 (7'-OCH<sub>3</sub>), 55.2.1 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[8-9]</sup>, 故鉴定化合物4为3,5-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮。

化合物5: 黄色针晶(甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 301 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 10.14 (1H, s, 4'-OH), 9.53 (1H, s, 3-OH), 8.09 (2H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-3', 5'), 6.74 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.35 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 3.86 (3H, s, 7'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 176.0 (C-4), 164.9

(C-7), 160.4 (C-8a), 159.30 (C-5), 156.1 (C-4'), 147.2 (C-2), 136.0 (C-3), 129.6 (C-2', 6'), 121.6 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 104.0 (C-4a), 97.5 (C-6), 92.0 (C-8), 56.0 (7-OCH<sub>3</sub>)。上述数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为鼠李柠檬素。

化合物 **6**: 黄色针晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 309 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d,  $J$  = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d,  $J$  = 8.9 Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 175.9 (C-4), 164.2 (C-7), 160.7 (C-8a), 159.2 (C-5), 156.2 (C-4'), 146.8 (C-2), 135.7 (C-3), 129.5 (C-2', 6'), 121.7 (C-1'), 115.5 (C-3', 5'), 103.0 (C-4a), 98.3 (C-6), 93.5 (C-8)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚。

化合物 **7**: 黄色针晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 317 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 9.49 (2H, brs, 3', 4'-OH), 7.73 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-2'), 7.57 (1H, dd,  $J$  = 8.5, 2.1 Hz, H-2', 6'), 6.89 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-5'), 6.70 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-8), 6.35 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-6), 3.86 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 176.4 (C-4), 165.3 (C-7), 160.8 (C-5), 156.5 (C-8a), 148.3 (C-4'), 147.7 (C-2), 145.5 (C-3'), 136.5 (C-3), 122.3 (C-1'), 120.5 (C-6'), 116.0 (C-5'), 115.7 (C-2'), 104.4 (C-4a), 97.9 (C-6), 92.3 (C-8), 56.5 (7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为鼠李素。

化合物 **8**: 黄色针晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 329 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 13.08 (1H, s, 5-OH), 8.20 (2H, dd,  $J$  = 8.9, 1.2 Hz, H-2', 6'), 7.15 (2H, d,  $J$  = 9.1 Hz, H-3', 5'), 6.71 (1H, d,  $J$  = 2.3 Hz, H-8), 6.64 (1H, d,  $J$  = 2.3 Hz, H-6), 3.98 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.80 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.78 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 179.1 (C-4), 165.9 (C-7), 162.5 (C-4'), 162.2 (C-5), 157.2 (C-8a), 156.1 (C-2), 139.1 (C-3), 130.7 (C-2', 6'), 123.2 (C-1'), 114.5 (C-3', 5'), 106.5 (C-4a), 98.5 (C-6), 92.5 (C-8), 60.0 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.0 (7-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为山柰酚-3,7,4'-*O*-三甲醚。

化合物 **9**: 黄色针晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 331 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (800 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 11.71 (1H, s, 5-OH), 7.83 (1H, dd,  $J$  = 8.5, 2.2 Hz, H-6'), 7.79

(1H, d,  $J$  = 2.3 Hz, H-2'), 6.99 (1H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-5'), 6.59 (1H, s, 3-OH), 6.50 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-8), 6.38 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-6), 5.69 (1H, s, 3'-OH), 3.98 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 3.89 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 147.4 (C-2), 175.2 (C-4), 165.7 (C-7), 160.8 (C-5), 156.8 (C-8a), 148.2 (C-4'), 145.6 (C-3'), 135.9 (C-3), 124.0 (C-1'), 120.9 (C-6'), 113.5 (C-2'), 110.4 (C-5'), 103.9 (C-4a), 97.9 (C-6), 92.2 (C-8), 56.0 (7-OCH<sub>3</sub>), 55.8 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为商陆素。

化合物 **10**: 黄色针晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 303 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.47 (1H, s, 5-OH), 7.65 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2'), 7.51 (1H, dd,  $J$  = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 6.85 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-5'), 6.36 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-8), 6.14 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 175.8 (C-4), 164.2 (C-7), 160.7 (C-8a), 156.2 (C-5), 146.7 (C-2), 147.7 (C-4'), 135.7 (C-3), 145.1 (C-3'), 121.9 (C-1'), 120.0 (C-6'), 115.6 (C-5'), 115.0 (C-2'), 102.9 (C-4a), 98.3 (C-6), 93.4 (C-8)。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为槲皮素。

化合物 **11**: 黄色针晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 315 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (800 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.62 (1H, s, 5-OH), 7.98 (2H, d,  $J$  = 8.9 Hz, H-3', 5'), 6.93 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.75 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-6), 6.38 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-8), 3.86 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.80 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 178.0 (C-4), 165.1 (C-7), 160.9 (C-8a, 4'), 156.3 (C-2), 156.0 (C-5), 137.7 (C-3), 120.6 (C-1'), 130.2 (C-2', 6'), 115.8 (C-3', 5'), 105.2 (C-4a), 97.8 (C-6), 92.3 (C-8), 59.7 (7-OCH<sub>3</sub>), 56.1 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为熊竹素。

化合物 **12**: 白色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 307 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.61 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-7), 7.07 (1H, dd,  $J$  = 8.1, 1.9 Hz, H-6), 7.04 (1H, d,  $J$  = 1.9 Hz, H-2), 6.92 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-5), 6.29 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-8), 4.19 (2H, t,  $J$  = 6.7 Hz, H-1'), 3.93 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 1.69 (2H, m, H-2'), 1.56~1.28 (10H, m, H-3'~7'), 0.85 (3H, t,  $J$  = 7.0 Hz, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 167.5 (C-9), 148.0 (C-3), 146.9 (C-4), 144.8 (C-7), 127.2

(C-1), 123.2 (C-5), 115.8 (C-6), 114.8 (C-8), 109.4 (C-2), 64.8 (C-1'), 56.1 (3-OCH<sub>3</sub>), 32.0 (C-2'), 29.4 (C-3'), 29.4 (C-4'), 28.9 (C-5'), 26.2 (C-6'), 22.8 (C-7'), 14.3 (C-8')。以上数据与文献报道一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为阿魏酸辛酯。

化合物 **13**: 白色粉末。ESI-MS  $m/z$ : 335 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.61 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-7), 7.07 (1H, dd,  $J$  = 8.1, 1.9 Hz, H-6), 7.04 (1H, d,  $J$  = 1.9 Hz, H-2), 6.92 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-5), 6.29 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-8), 4.19 (2H, t,  $J$  = 6.8 Hz, H-1'), 3.93 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 1.69 (2H, m, H-2'), 1.56~1.28 (14H, m, H-3'~9'), 0.88 (3H, t,  $J$  = 6.9 Hz, H-10'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 167.5 (C-9), 148.0 (C-3), 146.9 (C-4), 144.8 (C-7), 127.2 (C-1), 123.2 (C-6), 115.8 (C-8), 114.8 (C-5), 109.4 (C-2), 64.8 (C-1'), 56.1 (OCH<sub>3</sub>), 32.1 (C-2'), 29.7 (C-3'), 29.7 (C-4'), 29.5 (C-5'), 29.5 (C-6'), 28.9 (C-7'), 26.2 (C-8'), 22.8 (C-9'), 14.3 (C-10')。以上数据与文献报道一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为 *E*-癸基-3-(4-羟基-3-甲氧苯基)-丙烯酸酯。

化合物 **14**: 无色针晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 165 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (800 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.50 (2H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-2, 6), 7.47 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-7), 6.78 (2H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-3, 5), 6.28 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 168.1 (C-9), 159.5 (C-4), 143.9 (C-7), 130.0 (C-2, 6), 125.3 (C-1), 115.7 (C-3, 5), 115.7 (C-8)。以上数据与文献报道一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为反式对羟基桂皮酸。

#### 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: 北京科学出版社, 1992.
- [2] 广西中药资源普查办公室. 广西中药资源名录 [M]. 南宁: 广西民族出版社, 1993.
- [3] 覃兰芳, 黄云峰, 胡琦敏, 等. 拟草果挥发油的 GC-MS 分析 [J]. 中医药导报, 2014, 20(11): 23-25.
- [4] 黄云峰, 覃兰芳, 胡琦敏, 等. 广西红草果与白草果挥发油的 GC-MS 分析 [J]. 现代中药研究与实践, 2014, 28(2): 22-24.
- [5] Babler J H, Martin M J. A facile synthesis of the sex pheromone of the red bollworm moth from 10-undecen-1-ol [J]. *J Org Chem*, 1977, 42(10): 1799-1800.
- [6] Jean C, Descote G, Jean M. Preparation of homologs of 2-decen-10-ol oic acid [J]. *Bull Soc Chim France*, 1963, 551-553.
- [7] 毛瑞华, 钟志宏, 吴文明, 等. 鄂西大蓟茎叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(13): 2236-2240.
- [8] Vedernikov D N, Roshchin V I. Extractive compounds of Betulaceae family birch buds (*Betula pendula* Roth.): IV. Composition of sesquiterpene diols, triols, and flavonoids [J]. *Russ J Bioorg Chem*, 2012, 38(7): 753-761.
- [9] 张丽坤, 罗都强, 冯玉龙, 等. 入侵植物飞机草的化学成分及其抗肿瘤活性 [J]. 中成药, 2013, 35(3): 545-548.
- [10] 周兴栋, 程 淼, 余绍福, 等. 锡叶藤的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(2): 185-188.
- [11] 卫 强, 纪小影, 龙先顺, 等. 红叶李叶化学成分及其体外抗氧化活性研究 [J]. 林产化学与工业, 2015, 35(5): 116-122.
- [12] 卢汝梅, 潘立卫, 韦建华, 等. 绞股蓝化学成分的研究 [J]. 中草药, 2014, 45(19): 2757-2761.
- [13] Jang D S, Han A R, Park G, *et al.* Flavonoids and aromatic compounds from the rhizomes of *Zingiber zerumbet* [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(4): 386-389.
- [14] 陈 屏, 杨峻山. 蒲葵籽化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2008, 43(21): 1669-1670.
- [15] 陈 剑, Mangelinckx S, 吕 寒, 等. 白子菜醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(5): 524-527.
- [16] Dong H, Gou Y L, Cao S G, *et al.* Eicosenones and methylated flavonols from *Amomum koenigii* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(5): 899-902.
- [17] Liu H, Jin Y S, Song Y, *et al.* Three new compounds from *Arnebia euchroma* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2010, 12(4): 286-292.
- [18] Razieh H, Fatemeh M, Hamid R, *et al.* Discovery of neurotrophic agents based on hydroxycinnamic acid scaffold [J]. *Chem Biol Drug Des*, 2016, 88(6): 926-937.
- [19] 黄肖霄, 牛 超, 高品一, 等. 山楂叶的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(8): 615-617.