

• 化学成分 •

小花八角化学成分研究

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 研究小花八角 *Illicium micranthum* 的化学成分。方法 小花八角的枝叶提取物经醋酸乙酯萃取, 余下水相经过反复的柱色谱分离、通过波谱分析确定化合物结构。结果 分离得到了 1 个新化合物和 9 个已知的成分, 分别是小花八角苷 (1)、7-β-D-glucosyl pseudomajucin (2)、4, 7, 9-trihydroxy-3, 3'-dimethoxy-8-O-4'-neolignan-9-O-α-L-rhamnopyranoside (3)、icariside E3 (4)、isolariciresinol-3a-O-β-D-glucopyranoside (5)、芦丁 (6)、杨梅树皮素-3-O-α-L-鼠李糖苷 (7)、山柰酚-3-O-α-L-吡喃鼠李糖基-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (8)、山柰酚-8-C-α-L-吡喃鼠李糖基-(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (9)、莽草酸 (10)。结论 化合物 1 为新化合物, 是首次从八角属植物中分离到的 *seco-prezizaane* 型降倍半萜类化合物; 化合物 2~6 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 小花八角; *seco-prezizaane* 型降倍半萜; 小花八角苷; icariside E3; 芦丁

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2012)06-1041-04

Chemical constituents from *Illicium micranthum*DONG Xu-jun^{1,2}, LUO Shi-de²

1. Key Laboratory of Medicinal Resource and Natural Pharmaceutical Chemistry, Ministry of Education, College of Life Sciences, 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 of *Illicium micranthum*. **Methods** The extract from the twigs and leaves of *I. micranthum* was extracted with EtOAc and the H₂O fraction was isolated by various chromatographic methods. The isolated compounds were identified by spectroscopic analyses. **Results** One new compound and nine known compounds were isolated and identified as micranthumoside (1), 7-β-D-glucosyl pseudomajucin (2), 4, 7, 9-trihydroxy-3, 3'-dimethoxy-8-O-4'-neolignan-9-O-α-L-rhamnopyranoside (3), icariside E3 (4), isolariciresinol-3a-O-β-D-glucopyranoside (5), rutin (6), myricetin-3-O-α-L-rhamnoside (7), kaempferol-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside (8), kaempferol-8-C-α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (9), and shikimic acid (10). **Conclusion** Compound 1 is a new *nor-seco-prezizaane* sesquiterpene first isolated from the plants in *Illicium* L. Compounds 2–6 are isolated from *I. micranthum* for the first time.

Key words: *Illicium micranthum* Dunn; *nor-seco-prezizaane* sesquiterpene; micranthumoside; icariside E3; rutin

小花八角 *Illicium micranthum* Dunn 是八角科植物中的一种常绿灌木或小乔木, 广泛分布在我国西南地区。其根、树皮、叶和果实可入药, 树皮外用可治风湿骨痛、跌打损伤等^[1]。我国有八角科植物 25 种, 除了栽培的八角 *I. verum* Hook. f. 外, 其他野生种类均有毒, 其毒性成分是一类结构独特的 *seco-prezizaane* 型倍半萜^[2], 本课题组从

小花八角的醋酸乙酯提取部位也分离到了这样的物质^[3], 证实了小花八角的毒性, 在进一步研究其水溶性成分时, 又得到了 2 个 *seco-prezizaane* 型倍半萜的糖苷类化合物, 其中化合物 1 是从未报道过的 *seco-prezizaane* 型降倍半萜, 命名为小花八角苷 (micranthumoside)。同时还分离到黄酮类、木脂素类等 9 个化合物, 分别鉴定为 7-β-D-glucosyl pseu-

收稿日期: 2012-03-10

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

domajucin (2)、4, 7, 9-trihydroxy-3, 3'-dimethoxy-8-O-4'-neolignan-9-O- α -L-rhamnopyranoside (3)、*icariside E3* (4)、*isolariciresinol-3a-O- β -D-glucopyranoside* (5)、芦丁(rutin, 6)、杨梅树皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷(myricetin-3-O- α -L-rhamnoside, 7)、山柰酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷[kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside, 8]、山柰酚-8-C- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷[kaempferol-8-C- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside, 9]、莽草酸(shikimic acid, 10)。

1 仪器与材料

SEPA—300 旋光仪(日本 Horiba 公司); Bio-Rad FTS—135 红外光谱仪, Am—400 MHz 核磁共振仪和 DRX—500 MHz 核磁共振仪均为瑞士 Bruker 公司生产; 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。

样品于 2003 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李锡文研究员鉴定为小花八角 *Illicium micranthum* Dunn, 标本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

干燥的小花八角枝叶 3.5 kg, 粉碎, 用 75% 乙醇渗漉提取, 提取液减压浓缩, 悬浮于 5 L 水中, 静置过夜, 滤除沉淀后, 滤液分别用石油醚、醋酸乙酯萃取, 水相过大孔树脂, 分别用 30%、50%、70% 甲醇洗脱, 得到 I 部分 74 g、II 部分 24 g、III 部分 14 g。3 部分经反复硅胶、反相柱和凝胶柱色谱分离, 从 I 中分离到化合物 2 (1.07 g)、8 (120 mg), 从 II 中分离到化合物 1 (10 mg)、7 (40 mg)、10 (4.60 g), 从 III 中分离到化合物 3 (15 mg)、4 (40 mg)、5 (14 mg)、6 (214 mg)、9 (120 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末, $[\alpha]_D^{25}$ -33.9 (*c* 0.089, MeOH)。FAB-MS 显示 1 个准分子离子峰 m/z 429 $[M-H]^-$, HR-ESI-MS 测定 m/z 429.176 2 $[M-H]^-$ (计算值 429.176 0), 确定其分子式为 $C_{20}H_{30}O_{10}$, 不饱和度为 6。红外光谱显示化合物 1 含有羟基 (3412 cm^{-1}), 1 个酯羰基 (1724 cm^{-1})。结合 DEPT、 $^1\text{H-NMR}$ COSY、HMQC、HMBC (图 1) 谱对 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 信号进行归属。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.70 (1H, m, H-1), 1.83 (2H, m, H-2), 2.40

(2H, m, H-3), 4.63 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7), 2.25 (1H, dd, $J = 4.0, 9.7$ Hz, H-8b), 1.87 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-8a), 4.21 (H, s, H-10), 3.67 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-12a), 4.14 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-12b), 1.67 (3H, s, H-13), 1.13 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-15), 4.33 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.21 (1H, m, H-2'), 3.38 (1H, m, H-3'), 3.25 (1H, m, H-4'), 3.23 (1H, m, H-5'), 3.85 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-6'a), 3.68 (1H, m, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 45.6 (C-1), 32.6 (C-2), 29.2 (C-3), 146.4 (C-4), 125.2 (C-5), 75.6 (C-6), 80.1 (C-7), 31.2 (C-8), 48.3 (C-9), 74.3 (C-10), 177.5 (C-11), 73.5 (C-12), 13.5 (C-13), 13.6 (C-15), 105.0 (C-1'), 75.2 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.7 (C-6')。 ^1H -和 ^{13}C -NMR 谱显示 1 个糖的端基质子 δ_H 4.33 (1H, d, $J = 7.7$ Hz) 和相应的端基碳 δ_C 105.0, 说明化合物 1 是单糖苷。糖的碳信号通过 HMQC-TOCSY 进行了确认; 由端基质子 δ_H 4.33 开始, 依次与 6 个碳信号 δ_C 105.0 (C-1'), 75.2 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.7 (C-6') 相关, 表明为 1 个葡萄糖基。 ^{13}C -NMR 谱显示有 20 个碳信号, 除糖的 6 个碳信号, 剩余 14 个碳信号属于苷元。与从小花八角中分离到的 neomajucin 相比^[4], 苷元少了 1 个酯羰基信号 δ_C 174.8 及 1 个连氧的碳信号 δ_C 84.2, 多了 2 个烯碳的信号 δ_C 146.4, 125.2, 其苷元碳信号总数比 neomajucin 少 1 个, 其余二者都很相似。故推测苷元可能是 neomajucin 类的降碳衍生物。HMBC 谱中 δ_H 4.63 (H-7) 与酯羰基 δ_C 177.5 (C-11) 相关, 说明苷元具有与 neomajucin 相同的 δ -11, 7 内酯环结构。含氧亚甲基 (δ_C 73.5) 的 2 个质子 δ_H 3.67, 4.14 与 C-6 有 HMBC 相关, 确定该亚甲基连在 C-6 上, 归属为 C-12; 在 neomajucin 中相应位置是 1 个酯羰基, 该羰基在化合物 1 中被还原, 但未被降解, 即化合物 1 丢失的碳不是在 C-12 位。质子 δ_H 4.21 (H-7) 与烯碳 δ_C 125.2 (C-5), 质子 δ_H 4.21 (H-10) 与烯碳 δ_C 146.4 (C-4) 有 HMBC 相关, 确定了烯键位于 C-4 和 C-5 之间。由于烯键的形成, 原本与 C-5 连接的 C-14 必须被降解, 只保留了 13 位的甲基碳 δ_C 13.6, 该甲基质子 δ_H 1.67 (H-13) 与 2 个烯碳 C-4、C-5 都有 HMBC 相关, 也证实了这一判断。化合物 1 的苷元是 14 位碳被降解的 neomajucin 类衍生物, 这是首次从八角科植物中发现的 *seco-prezizaane* 型降倍半萜内酯。端基质子 δ_H 4.33 与 δ_C 73.5 (C-12) 有 HMBC 相关, 说明糖基连

接在 C-12 位上, 由端基质子的耦合常数判断糖苷键为 β 构型。故鉴定化合物 **1** 为 14-*nor*-4(5)-ene-12- β -*D*-glucopyranosyl-majucinol, 结构见图 1, 命名为小花八角苷。

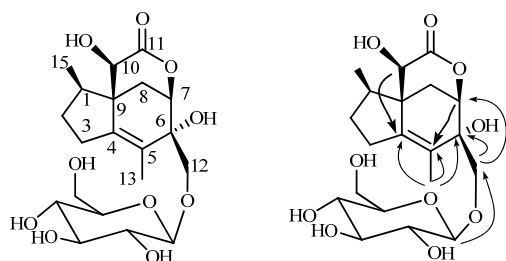


图 1 化合物 **1** 的结构及主要的 HMBC 相关
Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound **1**

化合物 **2**: 白色粉末, $C_{21}H_{32}O_{10}$, FAB-MS m/z : 445 $[M-H]^+$, 283 $[M-Glu]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, D_2O) δ : 2.25 (1H, m, H-1), 2.32 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-3a), 2.47 (1H, dd, $J = 14.0, 4.1$ Hz, H-3b), 2.62 (1H, d, $J = 14.1$ Hz, H-8a), 2.88 (1H, d, $J = 14.1$ Hz, H-8b), 3.16 (1H, d, $J = 19.2$ Hz, H-10b), 2.91 (1H, d, $J = 19.2$ Hz, H-10a), 1.22 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-12), 1.23 (3H, s, H-13), 1.18 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-15), 4.94 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, D_2O) δ : 54.8 (C-1), 76.8 (C-2), 42.7 (C-3), 103.3 (C-4), 51.2 (C-5), 44.5 (C-6), 110.7 (C-7), 51.2 (C-8), 49.8 (C-9), 41.2 (C-10), 181.6 (C-11), 8.5 (C-12), 9.6 (C-13), 72.6 (C-14), 13.9 (C-15), 97.8 (C-1'), 73.9 (C-2'), 76.8 (C-3'), 70.8 (C-4'), 74.7 (C-5'), 61.8 (C-6')。以上波谱数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为 7- β -*D*-glucosyl pseudomajucin。

化合物 **3**: 白色粉末, $C_{26}H_{36}O_{11}$, FAB-MS m/z : 523 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.08 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.89 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6), 5.05 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, H-7), 4.42 (1H, m, H-8), 6.84 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6'), 2.61 (2H, m, H-7'), 1.80 (2H, m, H-8'), 3.54 (2H, m, H-9'), 4.55 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 134.2 (C-1), 111.9 (C-2), 148.7 (C-3), 147.2 (C-4), 115.7 (C-5), 121.0 (C-6), 74.2 (C-7), 86.0 (C-8), 62.2 (C-9), 138.0 (C-1'),

114.2 (C-2'), 151.8 (C-3'), 147.0 (C-4'), 119.6 (C-5'), 122.0 (C-6'), 32.7 (C-7'), 32.4 (C-8'), 67.7 (C-9'), 101.7 (C-1''), 72.3 (C-2''), 73.9 (C-3''), 69.8 (C-4''), 72.5 (C-5''), 18.7 (C-6''), 56.5 (-OCH₃), 56.3 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 4, 7, 9-trihydroxy-3, 3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan-9-*O*- α -*L*-rhamnopyranoside。

化合物 **4**: 白色粉末, $C_{26}H_{36}O_{11}$, FAB-MS m/z : 523 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.84 (2H, m, H-8), 2.66 (2H, m, H-7), 2.73 (1H, m, H-7'a), 3.15 (1H, m, H-7'b), 3.99 (2H, m, H-8'), 3.71 (3H, s, 3-OCH₃), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 6.74 (1H, s, H-2), 6.73 (1H, s, H-6), 6.58 (1H, s, H-2'), 6.59 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.49 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 4.64 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 133.3 (C-1), 113.6 (C-2), 153.0 (C-3), 143.5 (C-4), 140.3 (C-5), 122.5 (C-6), 33.1 (C-7), 35.5 (C-8), 62.2 (C-9), 148.3 (C-1'), 113.6 (C-2'), 148.3 (C-3'), 145.2 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.3 (C-6'), 39.2 (C-7'), 42.7 (C-8'), 67.0 (C-9'), 105.5 (C-1''), 75.9 (C-2''), 78.0 (C-3''), 71.2 (C-4''), 77.8 (C-5''), 62.4 (C-6''), 56.2 (-OCH₃), 56.3 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 icariside E3。

化合物 **5**: 白色粉末, $C_{26}H_{34}O_{11}$, FAB-MS m/z : 521 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.80 (1H, m, H-2), 1.96 (1H, m, H-3), 3.77 (3H, s, 7-OCH₃), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 6.59 (1H, s, H-5), 6.66 (1H, s, H-8), 6.73 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-4'), 6.70 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-5'), 6.68 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 4.03 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 33.6 (C-1), 41.1 (C-2), 45.3 (C-3), 49.6 (C-4), 65.5 (C-2a), 70.7 (C-3a), 117.4 (C-5), 123.5 (C-6), 147.3 (C-7), 112.3 (C-8), 129.2 (C-9), 138.7 (C-1'), 113.9 (C-2'), 149.0 (C-3'), 145.2 (C-4'), 116.0 (C-5'), 123.5 (C-6'), 103.8 (C-1''), 74.9 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.2 (C-4''), 77.8 (C-5''), 62.4 (C-6''), 56.3 (-OCH₃), 56.5 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 isolcariciresinol-3a-*O*- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 **6**: 黄色粉末, $C_{27}H_{30}O_{16}$ 。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 156.5 (C-2), 133.3 (C-3), 177.3 (C-4), 161.1 (C-5), 98.6 (C-6), 164.0 (C-7), 93.5 (C-8), 156.5 (C-9), 103.9 (C-10), 121.1 (C-1'), 115.1

(C-2'), 144.6 (C-3'), 148.3 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.5 (C-6'), 101.2 (C-1''), 66.9 (C-6''), 100.6 (C-1'''), 17.5 (C-6'''). 以上波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为芦丁。

化合物 **7**: 黄色粉末, C₂₁H₂₀O₁₃。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.18 (1H, d, *J* = 1.3 Hz, H-6), 6.36 (1H, d, *J* = 1.3 Hz, H-8), 6.88 (2H, s, H-2', 6'), 5.19 (1H, s, H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 156.5 (C-2), 133.4 (C-3), 177.8 (C-4), 161.4 (C-5), 98.8 (C-6), 164.3 (C-7), 93.6 (C-8), 157.5 (C-9), 104.1 (C-10), 119.7 (C-1'), 108.0 (C-2', 6'), 145.8 (C-3', 5'), 136.5 (C-4'), 102.0 (C-1''), 70.5 (C-2''), 70.6 (C-3''), 71.4 (C-4''), 70.1 (C-5''), 17.6 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为杨梅树皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末, C₂₇H₃₀O₁₅。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.40 (1H, s, H-6), 6.20 (1H, s, H-8), 7.98 (2H, dd, *J* = 7.0, 2.8 Hz, H-2', 6'), 6.85 (2H, dd, *J* = 7.0, 2.0 Hz, H-3', 5'), 5.29 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1''), 5.35 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-1'''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 157.3 (C-2), 134.0 (C-3), 178.2 (C-4), 162.0 (C-5), 99.6 (C-6), 164.9 (C-7), 94.6 (C-8), 157.7 (C-9), 104.8 (C-10), 121.7 (C-1'), 131.7 (C-2', C-6'), 115.9 (C-3', 5'), 160.7 (C-4'), 102.1 (C-1''), 75.0 (C-2''), 77.2 (C-3''), 72.6 (C-4''), 76.5 (C-5''), 67.7 (C-6''), 101.6 (C-1'''), 70.7 (C-2'''), 71.2 (C-3'''), 71.4 (C-4'''), 69.1 (C-5'''), 18.5 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为山柰酚-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 黄色粉末, C₂₇H₃₀O₁₄。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.25 (1H, s, H-3), 6.79 (1H, s, H-6), 8.05 (2H, d, *J* = 6.9 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, *J* = 6.9 Hz, H-3', 5'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 164.0 (C-2), 102.5 (C-3), 182.1 (C-4), 161.2 (C-5), 98.3 (C-6), 162.3 (C-7), 104.5 (C-8), 155.8 (C-9), 104.3 (C-10), 121.7 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 160.7 (C-4'), 71.7 (C-1''), 81.8 (C-2''), 75.1 (C-3''), 71.5 (C-4''), 79.9 (C-5''), 61.2 (C-6''), 100.4 (C-1'''), 70.5 (C-2'''), 70.3 (C-3'''), 70.7 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 17.8 (C-6''')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为山柰酚-8-*C*- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色粉末, C₇H₁₀O₅。¹H-NMR (400

MHz, CD₃OD) δ: 6.82 (1H, s, H-2), 4.40 (1H, s, H-3), 4.01 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-4), 3.70 (1H, q, *J* = 4.1 Hz, H-5), 2.74 (1H, dd, *J* = 18.2, 4.7 Hz, H-6a), 2.23 (1H, dd, *J* = 18.2, 5.6 Hz, H-6b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) 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)。以上波谱数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 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] Schmidt T J, Peters W. Revision of the structure of dunnianin and related sesquiterpene lactones from *Illicium* species [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60(8): 783-787.
- [3] Dong X J, Zhua X D, Wang Y F, et al. Secoprezizaane sesquiterpene lactones from *Illicium micranthum* [J]. *Helv Chim Acta*, 2006, 89(5): 983-987.
- [4] Kouno I, Baba N, Hashimoto M, et al. Sesquiterpene lactone from the pericarps of *Illicium majus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(2): 422-425.
- [5] Kouno I, Baba N, Hashimoto M, et al. A new sesquiterpene lactone and its glucoside from the pericarps of *Illicium majus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(9): 2427-2430.
- [6] Matsuda N, Kikuchi M. Studies on the constituents of *Lonicera* species X neolignan glycosides from the leaves of *Lonicera gracilipes* var. *glandulosa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(9): 1676-1679.
- [7] Miyase T, Ueno A, Takizawa N, et al. Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(7): 2475-2484.
- [8] Achenbach H, Löwel M, Gupta M, et al. New lignan glucosides from *Stemmadenia minima* [J]. *Planta Med*, 1992, 58(11): 270-272.
- [9] Wenkert E, Gottlieb H E. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy flavonoid and isoflavonoid compounds [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16(11): 1811-1816.
- [10] 郭洪祝, 袁久荣. 中华补血草化学成分的研究 [J]. 中草药, 1994, 25(8): 398-400.
- [11] Shen C C, Chang Y S, Hott L L. Nuclear magnetic studies of 5, 7-dihydroxyflavoids [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(3): 843-845.
- [12] Mohamed S, Mohamed A, Stephen A, et al. Four flavonoid glycoside from *Peganum harmala* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(3): 533-536.
- [13] 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.