

海南狗牙花枝叶化学成分的研究

杨婷婷, 唐本钦, 范春林, 张 建, 张晓琦, 叶文才*

暨南大学药学院 中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632

摘要:目的 研究海南狗牙花 *Ervatamia hainanensis* 枝叶的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 及 RP-HPLC 进行分离纯化, 并根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从海南狗牙花枝叶氯仿部位中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为冠狗牙花定(1)、19-海尼山辣椒碱(2)、19-表海尼山辣椒碱(3)、冠狗牙花定羟基伪吲哚(4)、老刺木碱(5)、乌苏酸(6)、积雪草酸(7)、8 α -hydroxypinoresinol(8)、丁香脂素(9)、狗牙花脂素(10)、飞龙掌血内酯(11)、*threo*-2, 3-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-methoxy-propanol(12)、 β -谷甾醇(13)。结论 化合物 6~8、10~12 为首次从狗牙花属植物中分离得到, 化合物 9 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 海南狗牙花; 乌苏酸; 积雪草酸; 丁香脂素; 飞龙掌血内酯

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2013)09-1082-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.09.003

Chemical constituents from twigs and leaves of *Ervatamia hainanensis*

YANG Ting-ting, TANG Ben-qin, FAN Chun-lin, ZHANG Jian, ZHANG Xiao-qi, YE Wen-cai

Institute of Traditional Chinese Medicine, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in the twigs and leaves of *Ervatamia hainanensis*. **Methods** The chemical constituents were isolated by silica gel, Sephadex LH-20, and ODS columns, as well as RP-HPLC chromatography. Their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Thirteen compounds were isolated and identified as coronaridine (1), 19-heyneanine (2), 19-*epi*-heyneanine (3), coronaridine hydroxyindolenine (4), vobasine (5), ursolic acid (6), asiatic acid (7), 8 α -hydroxypinoresinol (8), (+)-syringarosinol (9), ervatamisin [(-)-(7*R*, 7'*R*, 7''*R*, 8*S*, 8'*S*, 8''*S*)-4', 4''-dihydroxy-3, 3', 3'', 5-tetramethoxy-7, 9', 7', 9-diepoxy-4, 8''-oxy-8, 8'-sesquieolignan-7'', 9''-diol, 10], toddalolactone (11), *threo*-2, 3-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-methoxy-propanol (12), and β -sitosterol (13). **Conclusion** Compounds 6—8 and 10—12 are isolated from the plants of *Ervatamia* (A. DC.) Stapf for the first time, and compound 9 is firstly reported from *E. hainanensis*.

Key words: *Ervatamia hainanensis* Tsiang; ursolic acid; asiatic acid; (+)-syringarosinol; toddalolactone

海南狗牙花 *Ervatamia hainanensis* Tsiang 是夹竹桃科狗牙花属植物, 又名单根木、山辣椒树、独根木, 产于广东、广西和云南等省区^[1]。海南狗牙花有清热解毒、降压、消肿止痛之功效, 用于高血压、咽喉肿痛、风湿痹痛、动脉粥样硬化、病毒性肝炎等疾病的治疗。目前, 有关海南狗牙花化学成分的研究较少^[2], 为了进一步阐明其药效物质基础, 本课题组对海南狗牙花枝叶的 95%乙醇提取物氯仿层部分进行了系统的化学成分研究, 从中分离得到了 13 个化合物, 分别鉴定为冠狗牙花定(coronaridine, 1)、19-海尼山辣椒碱(19-heyneanine, 2)、19-表海尼山

辣椒碱(19-*epi*-heyneanine, 3)、冠狗牙花定羟基伪吲哚(coronaridine hydroxyindolenine, 4)、老刺木碱(vobasine, 5)、乌苏酸(ursolic acid, 6)、积雪草酸(asiatic acid, 7)、8 α -hydroxypinoresinol(8)、丁香脂素 [(+)-syringarosinol, 9]、狗牙花脂素[ervatamisin, (-)-(7*R*, 7'*R*, 7''*R*, 8*S*, 8'*S*, 8''*S*)-4', 4''-dihydroxy-3, 3', 3'', 5-tetramethoxy-7, 9', 7', 9-diepoxy-4, 8''-oxy-8, 8'-sesquieolignan-7'', 9''-diol, 10]、飞龙掌血内酯(toddalolactone, 11)、*threo*-2, 3-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-methoxy-propanol(12)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 13)。化合物 6~8、

收稿日期: 2013-03-11

基金项目: 国家科技支撑计划(2013BAI11B05); 国家国际科技合作项目(2013DFM30080); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(21612203)

作者简介: 杨婷婷(1986—), 女, 河北沧州人, 硕士研究生, 研究方向为中药及天然药物活性成分研究。

*通信作者 叶文才, 教授。E-mail: chywc@yahoo.com.cn

10~12 为首次从狗牙花属植物中分离得到, 化合物 9 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

X5 型显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); Jasco FT/IR—480 Plus Fourier Transform 型红外光谱仪 (日本 Jasco 公司); Jasco V—550 型紫外/可见光谱仪 (日本 Jasco 公司); Finnigan Advantage Max 质谱仪 (Thermo Finnigan 公司); Bruker AV-600/AV—400 型超导核磁共振仪 (美国 Bruker 公司); Jasco P—1020 型全自动旋光仪 (日本 Jasco 公司); Agilent 1200 分析及制备型高效液相色谱仪 (美国安捷伦公司); 柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); RP₁₈ 柱色谱填料 (C₁₈, 10~40 μm, Merck 公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司)。所用试剂均为分析纯或化学纯。

海南狗牙花药材于2010年9月采集于海南尖峰岭, 经海南大学生物工程研究中心黄世满高级工程师鉴定为海南狗牙花 *Ervatamia hainanensis* Tsiang 的枝叶。

2 提取与分离

干燥海南狗牙花枝叶 21.0 kg, 粉碎, 95%乙醇渗漉提取, 提取液减压浓缩得浸膏 1.3 kg, 加水混悬后, 依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取。回收溶剂后分别得石油醚部分 640 g、氯仿部分 150 g、正丁醇部分 150 g、水部分 200 g。对氯仿部分进行硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (100:0、95:5、90:10、80:20、50:50、0:100) 梯度洗脱得到 12 个流分。流分 7 分别用硅胶、Sephadex LH-20 以及制备型 HPLC 分离纯化, 得到化合物 1 (10 mg)、2 (10.2 mg)、4 (10.0 mg)、9 (5.5 mg)、12 (4.2 mg); 流分 8 经反复硅胶、Sephadex LH-20、ODS 以及制备型 HPLC 分离纯化, 得到化合物 3 (3.0 mg)、5 (12.5 mg)、6 (266.3 mg)、7 (31.7 mg)、8 (66.0 mg)、10 (3.7 mg); 流分 9 分别用硅胶柱、Sephadex LH-20 以及制备型 HPLC 分离纯化, 得到化合物 11 (9.7 mg)、13 (7.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末 (甲醇), mp 52~54 °C, ESI-MS m/z : 339 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.40 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-9), 7.24 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-12), 7.09 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-11), 7.03 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-10), 3.71 (3H, s, -OCH₃), 3.69 (1H, s, H-21), 3.41 (1H, m, H-5b), 3.10 (1H, m, H-5a),

3.06 (1H, dd, J = 12.9, 3.8 Hz, H-17b), 3.04 (2H, m, H-6), 2.88 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-3a), 2.74 (1H, dd, J = 12.0, 4.0 Hz, H-3b), 1.91 (1H, dd, J = 12.9, 3.0 Hz, H-17a), 1.80 (1H, m, H-14), 1.78 (1H, m, H-19b), 1.63 (1H, m, H-15b), 1.47 (1H, m, H-15a), 1.45 (1H, m, H-19a), 1.14 (1H, m, H-20), 0.97 (3H, t, J = 6.5 Hz, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 176.4 (C=O), 138.5 (C-2), 137.6 (C-13), 129.8 (C-8), 122.3 (C-11), 119.7 (C-10), 118.9 (C-9), 111.6 (C-12), 110.8 (C-7), 58.1 (C-21), 56.4 (C-16), 54.7 (C-3), 54.0 (C-5), 53.0 (-OCH₃), 40.0 (C-20), 37.1 (C-17), 33.2 (C-15), 28.8 (C-14), 28.0 (C-19), 22.9 (C-6), 12.3 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 1 为冠狗牙花定。

化合物 2: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 355 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.44 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-9), 7.31 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-12), 7.09 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-11), 7.02 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-10), 4.10 (1H, dq, J = 6.0, 3.0 Hz, H-19), 3.88 (1H, s, H-21), 3.75 (3H, s, -OCH₃), 3.40 (1H, m, H-5b), 3.10 (1H, m, H-5a), 3.01 (2H, m, H-6), 2.94 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-17b), 2.78 (1H, m, H-3a), 2.77 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-3b), 2.75 (1H, m, H-17a), 1.98 (1H, m, H-14), 1.80 (1H, m, H-15b), 1.64 (1H, m, H-15a), 1.54 (1H, m, H-20), 1.16 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 175.6 (C=O), 137.9 (C-2), 137.8 (C-13), 129.6 (C-8), 122.6 (C-11), 119.9 (C-10), 119.0 (C-9), 111.8 (C-12), 110.4 (C-7), 72.8 (C-19), 59.9 (C-21), 55.6 (C-16), 53.9 (C-5), 53.7 (C-3), 53.3 (-OCH₃), 41.4 (C-20), 37.5 (C-17), 28.3 (C-14), 25.4 (C-15), 22.4 (C-6), 20.8 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 2 为 19-海尼山辣椒碱。

化合物 3: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 355 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ: 7.54 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-9), 7.52 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-12), 7.32 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-10), 7.27 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-11), 4.11 (1H, s, H-21), 3.62 (1H, dq, J = 6.0, 3.0 Hz, H-19), 3.59 (3H, s, -OCH₃), 3.44 (1H, m, H-5b), 3.16 (1H, m, H-5a), 2.99 (2H, m, H-6), 2.98 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-17b), 2.95 (1H, m, H-3a), 2.78 (1H, m, H-17a), 2.75 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-3b), 1.98 (1H, m, H-14), 1.85 (1H, m, H-15b), 1.67 (1H, m, H-15a),

1.52 (1H, m, H-20), 1.29 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 175.1 (C=O), 138.8 (C-2), 137.8 (C-13), 129.3 (C-8), 122.4 (C-11), 119.8 (C-10), 119.2 (C-9), 111.9 (C-12), 110.5 (C-7), 71.6 (C-19), 55.6 (C-16), 53.7 (C-5), 53.4 (C-3), 53.0 (-OCH₃), 52.9 (C-21), 42.3 (C-20), 37.2 (C-17), 27.9 (C-14), 26.0 (C-15), 22.4 (C-6), 22.0 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **3** 为 19-表海尼山辣椒碱。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 355 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.42 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-9), 7.37 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-12), 7.35 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-11), 7.28 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-10), 4.11 (1H, s, H-21), 3.70 (3H, s, -OCH₃), 3.58 (1H, m, H-5b), 3.10 (1H, m, H-5a), 3.01 (1H, m, H-6a), 2.92 (1H, m, H-6b), 2.82 (1H, m, H-3a), 2.27 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3b), 1.99 (1H, m, H-17b), 1.96 (1H, m, H-14), 1.93 (1H, m, H-15b), 1.82 (1H, m, H-17a), 1.58 (1H, m, H-19b), 1.46 (1H, m, H-19a), 1.36 (1H, m, H-20), 1.08 (1H, m, H-15a), 0.95 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 192.8 (C-2), 174.3 (C=O), 152.3 (C-13), 143.9 (C-8), 130.4 (C-11), 128.1 (C-12), 123.0 (C-9), 121.1 (C-10), 89.1 (C-7), 59.6 (C-16), 57.4 (C-21), 53.3 (-OCH₃), 50.5 (C-5), 50.1 (C-3), 39.4 (C-20), 38.2 (C-17), 34.9 (C-6), 33.1 (C-15), 28.8 (C-14), 28.0 (C-19), 12.2 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **4** 为冠狗牙花定羟基伪呋啉。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 353 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.75 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-9), 7.46 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-12), 7.36 (1H, m, H-11), 7.17 (1H, m, H-10), 5.51 (1H, q, $J = 6.5$ Hz, H-19), 3.90 (1H, m, H-5), 3.74 (1H, m, H-15), 3.71 (1H, d, $J = 14.1$ Hz, H-21a), 3.32 (1H, dd, $J = 14.8, 6.8$ Hz, H-6a), 3.24 (1H, dd, $J = 14.8, 8.6$ Hz, H-6b), 3.16 (1H, dd, $J = 13.4, 11.5$ Hz, H-14a), 2.96 (1H, d, $J = 14.1$ Hz, H-21b), 2.77 (1H, m, H-16), 2.70 (3H, s, -NCH₃), 2.54 (3H, s, -OCH₃), 2.53 (1H, dd, $J = 13.4, 7.5$ Hz, H-14b), 1.74 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 192.0 (C-3), 172.5 (C=O), 138.8 (C-13), 137.4 (C-20), 135.5 (C-2), 129.8 (C-8), 127.7 (C-11), 122.0 (C-19), 121.9 (C-9), 121.3 (C-10), 113.4 (C-7), 58.4 (C-12), 52.7 (C-5), 51.1

(C-21), 50.0 (-OCH₃), 47.7 (C-16), 44.1 (C-14), 42.4 (-NCH₃), 31.7 (C-15), 21.3 (C-6), 12.4 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **5** 为老刺木碱。

化合物 **6**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 935 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.52 (1H, brs, H-12), 3.48 (1H, dd, $J = 9.3, 6.6$ Hz, H-3), 2.66 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-18), 1.96 (1H, m, H-2a), 1.59 (1H, m, H-2b), 1.27 (3H, s, H-23), 1.25 (3H, s, H-24), 1.08 (3H, s, H-25), 1.02 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-29), 0.99 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-30), 0.97 (3H, s, H-26), 0.91 (3H, s, H-27); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 180.4 (C-28), 139.8 (C-13), 126.1 (C-12), 78.6 (C-3), 56.3 (C-5), 54.0 (C-18), 48.5 (C-9), 48.5 (C-17), 43.0 (C-8), 40.5 (C-14), 40.0 (C-19), 39.9 (C-4), 39.9 (C-20), 39.6 (C-1), 37.9 (C-22), 37.8 (C-10), 34.1 (C-7), 31.6 (C-21), 29.3 (C-23), 29.2 (C-15), 28.6 (C-2), 25.4 (C-16), 24.4 (C-27), 24.1 (C-11), 21.9 (C-30), 19.3 (C-6), 18.0 (C-29), 17.9 (C-26), 17.1 (C-24), 16.2 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **6** 为乌苏酸。

化合物 **7**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 999 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.29 (1H, brs, H-12), 3.93 (1H, m, H-2), 3.58 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-23a), 3.44 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-23b), 2.66 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-18), 1.18 (3H, s, H-24), 1.07 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-29), 1.01 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-30), 0.83 (3H, s, H-27); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 181.9 (C-28), 140.1 (C-13), 126.7 (C-12), 78.9 (C-3), 71.5 (C-23), 67.4 (C-2), 54.6 (C-18), 48.3 (C-9), 48.3 (C-17), 44.3 (C-5), 43.6 (C-4), 42.6 (C-1), 42.5 (C-14), 41.0 (C-8), 40.6 (C-19), 40.6 (C-20), 39.3 (C-10), 38.4 (C-22), 34.0 (C-7), 32.0 (C-21), 29.4 (C-15), 25.6 (C-16), 24.6 (C-11), 24.3 (C-27), 21.8 (C-30), 19.1 (C-6), 18.1 (C-29), 17.8 (C-25), 17.8 (C-26), 17.6 (C-24)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **7** 为积雪草酸。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +68.4^\circ$ (c 0.05 MeOH), ESI-MS m/z : 373 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.04~6.77 (6H, m, Ar-H), 4.83 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-2), 4.66 (1H, s, H-6), 4.44 (1H, dd, $J = 9.1, 8.6$ Hz, H-4a), 4.02 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-8a), 3.88 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-8b), 3.85 (3H, s,

-OCH₃), 3.84 (3H, s, -OCH₃), 3.74 (1H, dd, $J = 9.1$, 6.3 Hz, H-4b), 3.04 (1H, m, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 149.2 (C-3'), 148.8 (C-3''), 147.6 (C-4'), 147.5 (C-4''), 133.7 (C-1'), 129.2 (C-1''), 121.6 (C-6'), 120.6 (C-6''), 116.2 (C-5'), 115.8 (C-5''), 112.8 (C-2'), 111.4 (C-2''), 92.9 (C-7), 89.4 (C-6), 87.8 (C-2), 76.1 (C-8), 72.1 (C-4), 62.5 (C-3), 56.5 (3', 3''-OCH₃)。上述数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **8** 为 8 α -hydroxy-pinorensinol。

化合物 **9**: 黄色粉末 (氯仿), $[\alpha]_D^{25} +10.2^\circ$ (c 0.25 MeOH), IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$: 3 420, 2 920, 2 860, 1 595, 1 500, 900, 845; ESI-MS m/z : 417 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.56 (4H, s, H-2', 2'', 6', 6''), 5.49 (2H, s, 4', 4''-OH), 4.70 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-2, 6), 4.26 (2H, m, H-4a, 8a), 3.89 (2H, m, H-4b, 8b), 3.88 (12H, s, 4 $\times$ -OCH₃), 3.07 (2H, m, H-3, 7); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 147.4 (C-3', 3'', 5', 5''), 134.6 (C-4', 4''), 132.3 (C-1', 1''), 103.0 (C-2', 2'', 6', 6''), 86.3 (C-2, 6), 72.0 (C-3, 7), 56.5 (-OCH₃), 54.6 (C-4, 8)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **9** 为丁香脂素。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 583 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 6.96 (2H, brs, H-2, 6), 4.66 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7), 4.40 (1H, m, H-9a), 4.40 (1H, m, H-9'a), 4.07 (1H, m, H-9b), 4.07 (1H, m, H-9'b), 3.79 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.74 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.73 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.27 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 154.5 (C-3), 154.5 (C-5), 149.3 (C-3'), 148.9 (C-3''), 148.4 (C-4'), 147.7 (C-4''), 138.6 (C-1), 136.6 (C-4), 134.0 (C-1'), 133.5 (C-1''), 121.2 (C-6'), 120.0 (C-6''), 116.9 (C-5'), 116.5 (C-5''), 112.1 (C-2'), 111.5 (C-2''), 104.6 (C-2), 104.6 (C-6), 88.4 (C-8''), 86.9 (C-7), 86.8 (C-7'), 74.1 (C-7''), 72.8 (C-9), 72.4 (C-9'), 61.8 (C-9''), 56.8 (3, 5-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 56.3 (3''-OCH₃), 55.6 (C-8'), 55.1 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **10** 为狗牙花脂素。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}(\text{nm})$: 330, 285, 255, 245, 205; ESI-MS m/z : 309 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.02 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 6.75 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 3.90 (3H, s, H-17), 3.88 (3H, s, H-16), 3.65 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-12), 2.85 (1H, m, H-11a), 2.83 (1H,

m, H-11b), 1.25 (3H, s, H-14), 1.24 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 163.9 (C-2), 163.6 (C-7), 158.0 (C-10), 156.4 (C-5), 141.4 (C-4), 120.5 (C-6), 112.8 (C-3), 108.6 (C-9), 96.5 (C-8), 78.4 (C-12), 74.2 (C-13), 64.0 (5-OCH₃), 56.9 (7-OCH₃), 27.3 (C-11), 25.6 (C-14, 15)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **11** 为飞龙掌血内酯。

化合物 **12**: 黄色油状 (甲醇), ESI-MS m/z : 357 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.64~6.46 (6H, m, Ar-H), 4.30 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-7), 4.05 (1H, dd, $J = 10.9$, 7.0 Hz, H-9a), 3.89 (1H, dd, $J = 10.9$, 5.8 Hz, H-9b), 3.70, 3.68, 3.21 (各 3H, s, 3, 3', 7-OCH₃), 2.99 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 148.7 (C-3), 148.3 (C-3'), 146.9 (C-4), 146.2 (C-4'), 132.3 (C-1), 132.2 (C-1'), 123.2 (C-6), 121.3 (C-6'), 115.6 (C-2), 115.5 (C-2'), 114.4 (C-5), 111.8 (C-5'), 84.9 (C-7), 64.4 (C-9), 57.0 (C-8), 56.5 (3-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 56.2 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **12** 为 *threo*-2, 3-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-methoxy-propanol。

化合物 **13**: 无色针晶 (氯仿), mp 136~138 °C, 与 β -谷甾醇对照品在多种展开系统中共薄层, R_f 值及显色行为均一致, 与 β -谷甾醇对照品混合熔点不变, 故鉴定化合物 **13** 为 β -谷甾醇。

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, 1979.
- [2] 梁爽, 陈海生, 金永生, 等. 海南狗牙花化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(13): 1296-1299.
- [3] 路芳, 巴晓雨, 何永志. 仙鹤草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(5): 851-855.
- [4] 刘普, 段宏泉, 潘勤, 等. 委陵菜三萜成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(22): 1875-1879.
- [5] Yang M C, Lee K H, Kim K H, *et al.* Lignan and terpene constituents from the aerial parts of *Saussurea pulchella* [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(9): 1067-1074.
- [6] Xiong L, Zhu C G, Lin Y R, *et al.* Lignans and neolignans from *Sinocalamus affinis* and their absolute configurations [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74: 1188-1200.
- [7] 叶建华, 周韵丽, 黄知恒. 见血飞化学成分的研究 [J]. 化学学报, 1989, 47(10): 1012-1016.
- [8] Liu Y B, Cheng X R, Qin J J, *et al.* Chemical constituents of *Toona ciliata* var. *pubescens* [J]. *Chin J Nat Med*, 2011, 9(2): 115-119.