山沉香化学成分研究

曾孝杰[1,2]，王国才[1,2*]，吴 霞[1,2]，李国强[1,2]，叶文才[1,2]，李药兰[1,2]

1. 暨南大学药学院 中药及天然药物研究所，广东 广州 510632
2. 暨南大学 中药药效物质基础及创新药物研究广东省高校重点实验室，广东 广州 510632

摘 要：目的 研究山沉香 *Syringa pinnatifolia* 干燥茎的化学成分。**方法** 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 及 RP-HPLC 等色谱技术对山沉香干燥茎的化学成分进行分离纯化，根据理化性质及波谱数据鉴定化合物结构。**结果** 从山沉香干燥茎 95%乙醇提取物的醋酸乙酯部位分离得到 11 个化合物，分别鉴定为开环异落叶松脂醇（**1**）、(8*R*, 8′*R*, 9*R*)-3, 3′, 9-三甲氧基-4, 4′-二羟基-9, 9′-环氧木脂素（**2**）、(8*R*, 8′*R*, 9*S*)-3, 3′, 9-三甲氧基-4, 4′-二羟基-9, 9′-环氧木脂素（**3**）、左旋松脂醇（**4**）、(8*R*, 8′*R*, 9′*S*)-3, 3′, 9′-三甲氧基-4, 4′-二羟基-9, 9′-环氧木脂素（**5**）、(8*R*, 8′*R*, 9′*R*)-3, 3′, 9′-三甲氧基-4, 4′-二羟基-9, 9′-环氧木脂素（**6**）、(9*S*)-9-*O*-methylcubebin（**7**）、邻苯二甲酸二丁酯（**8**）、菲律宾胡椒素 VI（**9**）、蛇菰宁（**10**）、落叶松萘酮（**11**）。**结论** 化合物 **2**～**11** 均为首次从该植物中分离得到。

关键词：山沉香；左旋松脂醇；(8*R*, 8′*R*, 9*R*)-3, 3′, 9-三甲氧基-4, 4′-二羟基-9, 9′-环氧木脂素；邻苯二甲酸二丁酯；蛇菰宁

中图分类号：R284.1 **文献标志码：**A **文章编号：**0253 - 2670(2013)13 - 1721 - 05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.13.004

Chemical constituents from *Syringa pinnatifolia*

ZENG Xiao-jie[1,2], WANG Guo-cai[1,2], WU Xia[1,2], LI Guo-qiang[1,2], YE Wen-cai[1,2], LI Yao-lan[1,2]

1. Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Products, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China
2. Guangdong Province Key Laboratory of Pharmacodynamic Constituents of TCM and New Drugs Research, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the stems of *Syringa pinnatifolia*. **Methods** The chemical constituents were isolated and identified by chromatography on silica gel, ODS, and Sephadex LH-20 columns, as well as RP-HPLC. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Eleven compounds were isolated from *S. pinnatifolia* and their structures were identified as secoisolariciresinol (**1**), (8*R*, 8′*R*, 9*R*)-4, 4′-dihydroxy-3, 3′, 9-trimethoxy-9, 9′-epoxylignan (**2**), (8*R*, 8′*R*, 9*S*)-4, 4′-dihydroxy-3, 3′, 9-trimethoxy-9, 9′-epoxylignan (**3**), (−)-pinoresinol (**4**), (8*R*, 8′*R*, 9′*S*)-4, 4′- dihydroxy-3, 3′, 9′-trimethoxy-9, 9′-epoxylignan (**5**), (8*R*, 8′*R*, 9′*R*)-4, 4′-dihydroxy-3, 3′, 9′-trimethoxy-9, 9′-epoxylignan (**6**), (9*S*)-9- *O*-methylcubebin (**7**), dibutylphthalate (**8**), piperphilippinin VI (**9**), balanophonin (**10**), and larixnaphthaone (**11**). **Conclusion** Compounds **2**—**11** are isolated from the plant for the first time.

Key words: *Syringa pinnatifolia* Hemsl.; (−)-pinoresinol; (8*R*, 8′*R*, 9*R*)-4, 4′-dihydroxy-3, 3′, 9-trimethoxy-9, 9′-epoxylignan; dibutylphthalate; balanophonin

山沉香 *Syringa pinnatifolia* Hemsl. 属于木犀科丁香属植物，别名羽叶丁香、贺兰山丁香，其蒙药名为阿拉善-阿嘎如。主要生长于贺兰山区山地杂木林及灌木丛中，以根和枝干入药。山沉香味辛、苦，性凉，具有镇“赫依”、止痛、平喘、清热的功效，蒙药中用于治心热、心刺痛、头晕、失眠、心悸、气喘以及“赫依”病[1]。到目前为止，国内外对山沉香的化学研究报道很少[2]。为了进一步研究其成

收稿日期：2012-12-17

基金项目：国家自然科学基金资助项目（81072535）；中央高校基本科研业务费专项资金（21612417）

作者简介：曾孝杰（1987—），男，硕士研究生，研究方向为中药及天然药物活性成分研究。Tel: 15521229273

***通信作者** 王国才 Tel: (020)85223553 E-mail: twangguocai@jnu.edu.cn

网络出版时间：2013-06-04 网络出版地址：http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20130604.1759.001.html.

分，本课题组对山沉香的干燥茎进行了系统的化学成分研究。从山沉香 95%乙醇渗滤提取物的醋酸乙酯部位分离得到了 11 个化合物，分别鉴定为开环异落叶松脂醇（secoisolariciresinol，**1**）、(8*R*, 8′*R*, 9*R*)-3, 3′, 9-三甲氧基-4, 4′-二羟基-9, 9′-环氧木脂素 [(8*R*, 8′*R*, 9*R*)-4, 4′-dihydroxy-3, 3′, 9-trimethoxy-9, 9′-epoxylignan，**2**]、(8*R*, 8′*R*, 9*S*)-3, 3′, 9-三甲氧基-4, 4′-二羟基-9, 9′-环氧木脂素 [(8*R*, 8′*R*, 9*S*)-4, 4′-dihydroxy-3, 3′, 9-trimethoxy-9, 9′-epoxylignan，**3**]、左旋松脂醇 [(−)-pinoresinol，**4**]、(8*R*, 8′*R*, 9′*S*)-3, 3′, 9′-三甲氧基-4, 4′-二羟基-9, 9′-环氧木脂素 [(8*R*, 8′*R*, 9′*S*)-4, 4′-dihydroxy-3, 3′, 9′-trimethoxy-9, 9′-epoxylignan，**5**]、(8*R*, 8′*R*, 9′*R*)-3, 3′, 9′-三甲氧基-4, 4′-二羟基-9, 9′-环氧木脂素 [(8*R*, 8′*R*, 9′*R*)-4, 4′-dihydroxy-3, 3′, 9′-trimethoxy-9, 9′-epoxylignan，**6**]、(9*S*)-9-*O*-methylcubebin（**7**）、邻苯二甲酸二丁酯（dibutylphthalate，**8**）、菲律宾胡椒素 VI（piperphilippinin VI，**9**）、蛇菰宁（balanophonin，**10**）、落叶松萘酮（larixnaphthaone，**11**）。其中，化合物 **2**～**11** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

X—5 型显微熔点测定仪（北京泰克仪器公司）；Jasco FT/IR—480 Plus 傅里叶转换红外光谱仪、Jasco V—550 紫外/可见光谱仪（日本分光株式会社）；Bruker AV—400 MHz 核磁共振仪（德国 Bruker 公司）；Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪（美国 Thermo 公司）；Dionex 分析型高效液相色谱仪（美国 Dionex 公司）；Cosmosil C_{18} 色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）；Varian 制备型高效液相色谱仪（美国 Varian 公司）；柱色谱用硅胶（青岛海洋化工厂）；硅胶 GF254 薄层预制板（烟台化学工业研究所）；Sephadex LH-20（Pharmacia 公司）；ODS 柱色谱材料（德国 Merck 公司）；所用试剂为分析纯和色谱纯。

山沉香于 2011 年 7 月采自贺兰山，由暨南大学药学院周光雄教授鉴定为木犀科丁香属植物山沉香 *Syringa pinnatifolia* Hemsl. 的干燥茎。生药标本（20110813）存于暨南大学药学院。

2 提取与分离

山沉香的干燥茎 15 kg，粉碎，用 95%乙醇渗漉提取，合并提取液，减压浓缩，得到总浸膏 600 g。总浸膏用适量水混悬，依次用石油醚、醋酸乙酯萃取，合并萃取液，减压浓缩，分别得到石油醚部分 103 g，醋酸乙酯部分 453 g，水部分 34 g。醋酸乙酯部位经硅胶柱色谱分离，石油醚-醋酸乙酯（100∶0→0∶100）梯度洗脱得到 22 个馏份 Fr. 1～22。Fr. 8 经反复硅胶柱色谱，环己烷-醋酸乙酯梯度洗脱得到化合物 **1**（145 mg）、**4**（10 mg）。Fr. 13 经过硅胶柱色谱，氯仿-甲醇（100∶0→70∶30）梯度洗脱，再经 Sephadex LH-20 柱色谱（氯仿-甲醇 1∶1）及制备 HPLC 分离纯化，得到化合物 **2**（14 mg）、**3**（9 mg）、**7**（21 mg）。Fr. 17 和 Fr. 20 分别经 ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱（氯仿-甲醇 1∶1）及制备 HPLC 分离纯化得到化合物 **5**（8 mg）、**6**（13 mg）、**8**（30 mg）、**9**（14 mg）、**10**（18 mg）和 **11**（22 mg）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色片晶（甲醇），mp 114.0～115.8 ℃。ESI-MS *m*/*z*: 385 $[M+Na]^+$。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 208, 238, 283；IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 426, 2 925, 1 604, 1 517, 1 446, 1 262, 1 154, 1 030。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 6.67 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5, 5′), 6.59 (2H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2, 2′), 6.54 (2H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6, 6′), 3.72 (6H, s, 3, 3′-OCH_3), 3.58 (4H, d, *J* = 4.4 Hz, H-9, 9′), 2.60 (4H, dd, *J* = 14.0, 7.2 Hz, H-7, 7′), 1.88～1.92 (2H, m, H-8, 8′)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 148.8 (C-3, 3′), 145.5 (C-4, 4′), 133.9 (C-1, 1′), 122.8 (C-6, 6′), 115.9 (C-5, 5′), 113.5 (C-2, 2′), 62.2 (C-9, 9′), 56.3 (3, 3′-OCH_3), 44.2 (C-8, 8′), 36.1 (C-7, 7′)。以上数据与文献报道一致[3]，故鉴定化合物 **1** 为开环异落叶松脂醇。

化合物 **2**：无色油状物（甲醇），ESI-MS *m*/*z*: 397 $[M+Na]^+$。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 204, 226, 279；IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 426, 2 936, 1 608, 1 516, 1 456, 1 370, 1 272, 1 098, 1 036。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 6.69 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.67 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5′), 6.55 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 6.52 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-2′), 6.49 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 6.47 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6′), 4.67 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-9), 3.94 (1H, dd, *J* = 8.4, 8.0 Hz, H-9′a), 3.74 (6H, s, 3, 3′-OCH_3), 3.58 (1H, dd, *J* = 8.4, 8.0 Hz, H-9′b), 3.24 (3H, s, 9-OCH_3), 2.57 (1H, dd, *J* = 14.0, 8.0 Hz, H-7a), 2.47～2.51 (2H, overlapped, H-7′a, 7′b), 2.32 (1H, dd, *J* = 14.0, 7.6 Hz, H-7b), 2.10～2.17 (2H, m, H-8, 8′)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 148.9 (C-3), 148.8 (C-3′), 145.8 (C-4),

145.7 (C-4′), 133.5 (C-1), 132.9 (C-1′), 122.5 (C-6), 122.2 (C-6′), 116.1 (C-5), 116.0 (C-5′), 113.4 (C-2), 113.3 (C-2′), 111.6 (C-9), 73.2 (C-9′), 56.3 (3, 3′-OCH_3), 55.2 (9-OCH_3), 53.6 (C-8), 47.2 (C-8′), 40.0 (C-7′), 39.6 (C-7)。以上数据与文献报道一致[4]，故鉴定化合物 **2** 为 (8*R*, 8′*R*, 9*R*)-3, 3′, 9-三甲氧基-4, 4′-二羟基-9, 9′-环氧木脂素。

化合物 **3**：无色油状物（甲醇），ESI-MS *m*/*z*: 397 $[M+Na]^+$。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 204, 226, 279；IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 426, 2 932, 1 605, 1 516, 1 456, 1 374, 1 268, 1 155, 1 031。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 6.71 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.70 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5′), 6.66 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2′), 6.61 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-2), 6.59 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 6.57 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6′), 4.61 (1H, d, *J* = 4.4 Hz, H-9), 3.92 (1H, dd, *J* = 8.4, 8.0 Hz, H-9a), 3.79 (6H, s, 3, 3′-OCH_3), 3.56 (1H, dd, *J* = 8.0, 7.2 Hz, H-9b), 3.28 (3H, s, 9-OCH_3), 2.60～2.68 (2H, m, H-7a, 7′a), 2.41～2.47 (2H, m, H-7b, 7′b), 2.27～2.37 (1H, m, H-8′), 1.94～2.01 (1H, m, H-8)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 149.0 (C-4), 148.8 (C-3), 145.9 (C-3′), 145.7 (C-4′), 134.0 (C-1), 133.2 (C-1′), 122.4 (C-6), 122.3 (C-6′), 116.3 (C-2), 116.2 (C-2′), 113.7 (C-5), 113.6 (C-5′), 107.6 (C-9), 73.3 (C-9′), 56.5 (3, 3′-OCH_3), 55.0 (9-OCH_3), 53.4 (C-8), 44.7 (C-8′), 40.1 (C-7′), 34.5 (C-7)。以上数据与文献报道一致[4]，故鉴定化合物 **3** 为 (8*R*, 8′*R*, 9*S*)-3, 3′, 9-三甲氧基-4, 4′-二羟基-9, 9′-环氧木脂素。

化合物 **4**：无色油状物（甲醇），ESI-MS *m*/*z*: 381 $[M+Na]^+$。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 207, 237, 281；IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 435, 2 958, 1 691, 1 515, 1 272。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 6.95 (2H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2′, 2), 6.81 (2H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6′, 6), 6.77 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5′, 5), 4.75 (2H, d, *J* = 4.4 Hz, H-7, 7′), 4.65 (2H, d, *J* = 4.0 Hz, H-9a, 9′a), 4.19～4.25 (2H, m, H-9b, 9′b), 3.85 (6H, s, 3, 3′-OCH_3), 3.10～3.17 (2H, m, H-8, 8′)；^{13}C-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 149.3 (C-3, 3′), 147.5 (C-4, 4′), 134.0 (C-1, 1′), 120.2 (C-6, 6′), 116.2 (C-2, 2′), 111.2 (C-5, 5′), 87.6 (C-7, 7′), 72.8 (C-9, 9′), 55.5 (C-8, 8′), 56.6 (3, 3′-OCH_3)。以上数据与文献报道一致[5]，故鉴定化合物 **4** 为左旋松脂醇。

化合物 **5**：无色油状物（氯仿），ESI-MS *m*/*z*: 397 $[M+Na]^+$。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 208, 238, 282；IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 427, 2 933, 1 605, 1 516, 1 456, 1 373, 1 270, 1 033。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.78 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.74 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5′), 6.41～6.58 (4H, overlapped, H-2, 2′, 6, 6′), 4.70 (1H, m, H-9′), 4.00 (1H, dd, *J* = 8.4, 7.2 Hz, H-9a), 3.77 (3H, s, 3-OCH_3), 3.76 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.63 (1H, t, *J* = 8.4 Hz, H-9b), 3.30 (3H, s, 9′-OCH_3), 2.63～2.71 (1H, m, H-7′b), 2.51～2.53 (2H, overlapped, H-7b, 7′a), 2.38 (1H, dd, *J* = 14.4, 8.0 Hz, H-7a), 2.07～2.16 (2H, overlapped, H-8, 8′)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 147.2 (C-4′), 147.1 (C-4), 144.7 (C-3), 144.5 (C-3′), 134.8 (C-1′), 133.2 (C-1), 122.3 (C-6), 121.7 (C-6′), 114.8 (C-2′), 114.7 (C-5), 111.8 (C-2), 111.7 (C-5′), 110.8 (C-9′), 72.9 (C-9), 56.6 (3-OCH_3), 56.6 (3′-OCH_3), 55.5 (9′-OCH_3), 53.5 (C-8′), 46.6 (C-8), 40.0 (C-7), 39.5 (C-7′)。以上数据与文献报道一致[6]，故鉴定化合物 **5** 为 (8*R*, 8′*R*, 9′*S*)-3, 3′, 9′-三甲氧基-4, 4′-二羟基-9, 9′-环氧木脂素。

化合物 **6**：无色油状物（甲醇），ESI-MS *m*/*z*: 397 $[M+Na]^+$。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 210, 236, 282；IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 428, 2 931, 1 608, 1 515, 1 457, 1 368, 1 271, 1 030。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 6.71 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.70 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5′), 6.66 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2′), 6.61 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-2), 6.59 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 6.57 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6′), 4.61 (1H, d, *J* = 4.4 Hz, H-9′), 3.92 (1H, dd, *J* = 8.4, 8.0 Hz, H-9a), 3.79 (6H, s, 3, 3′-OCH_3), 3.56 (1H, dd, *J* = 8.0, 7.2 Hz, H-9b), 3.28 (3H, s, 9′-OCH_3), 2.60～2.68 (2H, m, H-7), 2.41～2.47 (2H, m, H-7′), 2.27～2.37 (1H, m, H-8′), 1.94～2.01 (1H, m, H-8)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 149.0 (C-3), 148.8 (C-3′), 145.9 (C-4), 145.7 (C-4′), 134.0 (C-1′), 133.2 (C-1), 122.4 (C-6′), 122.3 (C-6), 116.3 (C-2), 116.2 (C-2′), 113.7 (C-5), 113.6 (C-5′), 107.6 (C-9′), 73.3 (C-9), 56.5 (3, 3′-OCH_3), 55.0 (9′-OCH_3), 53.4 (C-8′), 44.7 (C-8), 40.1 (C-7), 34.5 (C-7′)。以上数据与文献报道一致[6]，故鉴定化合物 **6** 为 (8*R*, 8′*R*, 9′*R*)-3, 3′, 9′-三甲氧基-4, 4′-二羟基-9, 9′-环氧木脂素。

化合物 **7**：无色油状物（氯仿），ESI-MS *m*/*z*: 393 $[M+Na]^+$。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 208, 240, 289；IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 429, 2 913, 1 496, 1 244, 1 034。^{1}H-NMR

(400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.69 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.69 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5′), 6.64 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.62 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2′), 6.58 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.56 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6′), 5.89 (4H, s, 10, 10′-OCH_2O), 4.63 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-9), 3.96 (1H, dd, J = 8.4, 8.0 Hz, H-9′a), 3.55 (1H, dd, J = 8.4, 8.0 Hz, H-9′b), 3.29 (3H, s, 9-OCH_3), 2.67～2.73 (2H, m, H-7a, 7′a), 2.44～2.50 (2H, m, H-7b, 7′b), 2.35～2.41 (1H, m, H-8′), 1.92～1.99 (1H, m, H-8); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 147.9 (C-3), 147.7 (C-3′), 146.1 (C-4), 145.9 (C-4′), 135.0 (C-1′), 134.2 (C-1), 121.8 (C-6′), 121.6 (C-6), 109.4 (C-2), 109.1 (C-2′), 108.4 (C-5), 108.3 (C-5′), 105.6 (C-9), 101.0 (10, 10′-OCH_2O), 72.4 (C-9′), 54.7 (9-OCH_3), 52.4 (C-8), 43.5 (C-8′), 39.6 (C-7), 33.8 (C-7′)。以上数据与文献报道一致[7]，故鉴定化合物 **7** 为 (9*S*)-9-*O*-methylcubebin。

化合物 **8**：无色油状物（甲醇），ESI-MS *m*/*z*: 301 $[M+Na]^+$。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 204, 224, 281； IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 2 960, 1 728, 1 456, 1 282, 1 127, 1 072。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 7.70～7.72 (2H, m, H-3, 6), 7.58～7.60 (2H, m, H-4, 5), 4.28 (4H, t, J = 6.4 Hz, H-7, 7′), 1.67～1.74 (4H, m, H-8, 8′), 1.40～1.49 (4H, m, H-9, 9′), 0.97 (6H, t, J = 7.6 Hz, H-10, 10′); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 169.4 (C-7, 7′), 133.7 (C-1, 2), 132.4 (C-4, 5), 130.0 (C-3, 6), 66.8 (C-8, 8′), 31.8 (C-9, 9′), 20.4 (C-10, 10′), 14.2 (C-11, 11′)。以上数据与文献报道一致[8]，故鉴定化合物 **8** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **9**：无色油状物（氯仿），ESI-MS *m*/*z*: 393 $[M+Na]^+$。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 204, 230, 284； IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 421, 2 926, 1 511, 1 244, 1 035, 926。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.79 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5′), 6.68 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.56～6.62 (4H, overlapped, H-2, 2′, 6, 6′), 5.89 (2H, s, OCH_2O), 3.81 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.75～3.78 (2H, m, H-9′a, 9a), 3.49～3.52 (2H, m, H-9b, 9′b), 2.60～2.74 (4H, overlapped, H-7, 7′), 1.56～1.70 (2H, overlapped, H-8, 8′); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 147.6 (C-3′), 146.7 (C-3), 146.0 (C-4′), 144.1 (C-4), 134.6 (C-1′), 132.6 (C-1), 122.0 (C-6′) 121.8 (C-6), 114.4 (C-5), 111.6 (C-2), 109.5 (C-2′), 108.3 (C-5′), 101.0 (OCH_2O), 60.9 (C-9′), 60.7 (C-9), 56.2 (3′-OCH_3), 44.3 (C-8, 8′), 36.1 (C-7, 7′)。以上数据与文献报道一致[9]，故鉴定化合物 **9** 为菲律宾胡椒素 VI。

化合物 **10**：淡黄色油状物（氯仿），ESI-MS *m*/*z*: 379 $[M+Na]^+$。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 204, 230, 284； IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 421, 2 926, 1 511, 1 244, 1 035, 926。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 9.58 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-9′), 7.60 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7′), 7.28 (1H, brs, H-6′), 7.22 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-2′), 6.94 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2), 6.82 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.77 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.67 (1H, dd, J = 15.6, 7.6 Hz, H-8′), 5.60 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-7), 3.91 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.84 (2H, m, H-9), 3.81 (3H, s, 3-OCH_3), 3.56 (1H, q, J = 6.0 Hz, H-8); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 196.3 (C-9′), 156.2 (C-7′), 153.1 (C-4′), 149.4 (C-3), 148.0 (C-4), 146.2 (C-3′), 134.1 (C-1), 131.5 (C-5′), 129.8 (C-1′), 127.3 (C-8′), 120.1 (C-6′), 119.9 (C-6), 116.4 (C-5), 114.5 (C-2′), 110.8 (C-2), 90.2 (C-7), 64.7 (C-9), 56.9 (3′-OCH_3), 56.6 (3-OCH_3), 54.8 (C-8)。以上数据与文献报道一致[10]，故鉴定化合物 **10** 为蛇菰宁。

化合物 **11**：无色油状物（甲醇），ESI-MS *m*/*z*: 379 $[M+Na]^+$。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 204, 255, 364； IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 421, 2 927, 1 686, 1 565, 1 502, 1 276, 1 107, 1 046。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 7.32 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2′), 7.27 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6′), 7.07 (1H, s, H-1), 6.88 (1H, s, H-5), 6.95 (1H, s, H-8), 6.68 (1H, s, H-5′), 3.90 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.89 (3H, s, 6-OCH_3), 3.60 (1H, dd, J = 4.8, 10.4 Hz, H-3a), 3.27 (1H, t, J = 7.6 Hz, H-3a), 3.09～3.16 (2H, m, H-4a), 2.97 (1H, dd, J = 16.4, 6.8 Hz, H-4b); ^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 198.7 (C=O), 152.6 (C-4′), 151.0 (C-6), 149.2 (C-3′), 146.3 (C-7), 142.0 (C-1), 136.6 (C-10), 131.3 (C-1′), 129.2 (C-2), 126.2 (C-9), 125.7 (C-6′), 116.8 (C-8), 115.7 (C-5′), 113.7 (C-2′), 113.4 (C-5), 62.6 (C-3a), 56.6 (3′, 6-OCH_3), 37.8 (C-3), 30.1 (C-4)。以上数据与文献报道一致[11]，故鉴定化合物 **11** 为落叶松萘酮。

参考文献

[1] 中华人民共和国卫生部药品标准蒙药分册 [S]. 1998.

[2] Jiao W L, Bao X H, Wu X L, *et al*. Lignans from *Syringa pinnatifolia* Hemsl. var. *alashanensis* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2012, 14(4): 396-400.

[3] Hong S S, Han X H, Hwang J S, *et al*. Lignans from the

Stem Barks of *Kalopanax septemlobus* [J]. *Nat Prod Sci*, 2006, 12: 201-204.

[4] Schmidt T J, Stausberg S, Raison J V, *et al*. Lignans from *Arnica* species [J]. *Nat Prod Res*, 2006, 20: 443-453.

[5] Xu W Z, Jin H Z, Fu J J, *et al*. Chemical constituents of *Daphne pedunculata* [J]. *Chin J Nat Med*, 2008, 6: 30-32.

[6] Chen X Q, Li Y, He J, *et al*. Four new lignans from *Viburnum foetidum* var. *foedidum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2009, 57: 1129-1131.

[7] Marco J A, Cervera J F Sa, Morante M D, *et al*. Tricyclic sesquiterpenes from *Artemisia chamaemelifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41: 837-844.

[8] Qu X Y, Gu Q Q, Cui C B, *et al*. Structural identification and antitumor activity of secondary metabolites of marine-derived actinomycete 3295 [J]. *Chin J Marine Drugs*, 2004, 23(5): 1-5.

[9] Chen Y C, Liao C H, Chen I S. Lignans, an amide and anti-platelet activities from *Piper philippinum* [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68: 2101-2111.

[10] Yu Y, Gao H, Dai Y, *et al*. A new lignan from *Gardenia jasminoides* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*, 2010, 41: 509-514.

[11] Yang B H, Zhang W D, Liu R H, *et al*. Lignans from bark of *Larix olgensis* var. *koreana* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68: 1175-1179.