

尖瓣瑞香茎中双黄烷酮类成分研究

黄圣卓¹, 马青云¹, 刘玉清², 周俊^{2*}, 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 研究尖瓣瑞香 *Daphne acutiloba* 茎中双黄烷酮类化学成分。方法 采用硅胶柱色谱与 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 从尖瓣瑞香茎 95%乙醇回流提取物醋酸乙酯萃取部位中分离得到 14 个双黄烷酮, 分别鉴定为毛瑞香素 A (1)、毛瑞香素 C (2)、毛瑞香素 C' (3)、毛瑞香素 F (4)、毛瑞香素 E (5)、莨花醇 (6)、毛瑞香素 K (7)、异狼毒素 (8)、狼毒素 (9)、毛瑞香素 D₁ (10)、毛瑞香素 H (11)、3-甲氧基-毛瑞香素 H (12)、毛瑞香素 K' (13) 和毛瑞香素 B (14)。结论 除化合物 14 外, 其他化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 尖瓣瑞香; 双黄烷酮; 毛瑞香素 A; 莨花醇; 狼毒素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)14-1887-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.14.005

Biflavans or biflavons from stems of *Daphne acutiloba*

HUANG Sheng-zhuo¹, MA Qing-yun¹, LIU Yu-qing², ZHOU Jun², 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 chemical constituents from the stems of *Daphne acutiloba*. **Methods** The constituents were separated by column chromatography and their structures were elucidated by spectral data analyses. **Results** Fourteen biflavans or biflavons were isolated from the EtOAc fraction of 95% ethanol reflux extract in the stems of *D. acutiloba* and were identified as daphnodorin A (1), daphnodorin C (2), daphnodorin C' (3), daphnodorin F (4), daphnodorin E (5), wikstrol A (6), daphnodorin K (7), iso-chamaejasmin (8), (+)-chamaejasmin (9), daphnodorin D₁ (10), daphnodorin H (11), 3-methoxyl daphnodorin H (12), daphnodorin K' (13), and daphnodorin B (14). **Conclusion** All the compounds except 14 are obtained from the stems of this plant for the first time.

Key words: *Daphne acutiloba* Rehd.; biflavans; daphnodorin A; wikstrol A; (+)-chamaejasmin

尖瓣瑞香 *Daphne acutiloba* Rehd. 为瑞香科 (Thymelaeaceae) 瑞香属植物。主要分布于我国鄂、川、滇等省, 由于该植物为常绿灌木, 株型端正, 花白味香, 适合作为庭院或盆栽花卉^[1]。树皮富含细腻的纤维, 可用于生产高级纸张^[2], 民间作药用, 治疗跌打损伤, 故名“金腰带”和“强盗药”^[3]; 种子榨油, 叶和花可杀虫, 用于制作土农药^[4]。前人对其他瑞香属植物的化学成分进行了广泛研究, 报道了包括双黄烷和双黄酮在内的大量成分及其生物活性^[5-8], 而尖瓣瑞香中化学成分研究的报道相对较

少。已有研究报道了尖瓣瑞香中的倍半萜类、木脂素和香豆素等成分, 但数量有限^[9-11], 前期研究发现其二萜类成分和木脂素等成分都表现出很强的体外抗 HIV-1 活性^[12-13]。为深入研究尖瓣瑞香中的双黄烷酮类成分, 本实验采用各种色谱分离方法, 从尖瓣瑞香茎中分离得到 14 个双黄烷酮类化合物, 分别鉴定为毛瑞香素 A (daphnodorin A, 1)、毛瑞香素 C (daphnodorin C, 2)、毛瑞香素 C' (daphnodorin C', 3)、毛瑞香素 F (daphnodorin F, 4)、毛瑞香素 E (daphnodorin E, 5)、莨花醇 (wikstrol A, 6)、

收稿日期: 2012-12-19

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费 (ITBB110301, 1630052012014); 海南省自然科学基金资助 (211020)

作者简介: 黄圣卓 (1984—), 男, 湖南郴州人, 助理研究员, 从事天然产物化学研究。E-mail: huangshengzhuo@yahoo.com.cn

*通信作者 赵友兴 Tel: (0898)66989095 E-mail: zhaoyx1011@163.com

周俊 Tel: (0871)5223264 E-mail: junzhou3264@126.com

毛瑞香素 K (daphnodorin K, 7)、异狼毒素 (*iso-chamaejasmin*, 8)、狼毒素 [(+)-*chamaejasmin*, 9]、毛瑞香素 D₁ (daphnodorin D₁, 10)、毛瑞香素 H (daphnodorin H, 11)、3-甲氧基-毛瑞香素 H (3-methoxyl-daphnodorin H, 12)、毛瑞香素 K' (daphnodorin K', 13) 和毛瑞香素 B (daphnodorin B, 14)。除化合物 14 外, 其余化合物均首次从尖瓣瑞香中分离得到。

1 仪器与材料

VG Autospec—3000 型质谱仪; Bruker AM—400 和 DRX—500 核磁共振光谱仪 (瑞士 Bruker); 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产品; Sephadex LH-20 为 GE Biosciences 公司产品。半制备 HPLC 为 Agilent 1100 液相色谱仪, 半制备柱为 Zorbax SB-C₁₈ (250 mm×9.4 mm, 5 μm)。

尖瓣瑞香茎采自云南维西河西乡, 由中国科学院昆明植物研究所孙航研究员和岳亮亮博士鉴定为瑞香科瑞香属植物尖瓣瑞香 *Daphne acutiloba* Rehd. 的茎, 标本 (HUANG0004) 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

尖瓣瑞香干燥茎 7 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, 分别用石油醚萃取和醋酸乙酯萃取液浓缩至浸膏, 得石油醚部分 221 g、醋酸乙酯部分 300 g。取醋酸乙酯部分, 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (9:1→3:1) 梯度洗脱, 得到 Fr. 1 (120 g)、Fr. 2 (45 g)、Fr. 3 (110 g)。Fr. 3 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮 (5:1→1:1) 梯度洗脱, 合并后得 5 个流分 Fr. 3-1~3-5。Fr. 3-5 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (9:1→3:1) 梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 色谱 (甲醇) 分离到化合物 14 (3.8 g)。Fr. 3-4 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (5:1) 洗脱, 再经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮 (1:1)、氯仿-甲醇 (10:1) 洗脱, 再经 Sephadex LH-20 色谱 (甲醇) 分离纯化得化合物 2 (39.0 mg)、3 (25.3 mg)、4 (26.3 mg)、10 (47.3 mg) 和 11 (25.9 mg)。Fr. 3-3 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (7:1) 洗脱, 再经硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 9:1) 和 Sephadex LH-20 色谱 (甲醇), 得化合物 1 (7.8 g) 和 9 (17.7 mg)。Fr. 3-2 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (9:1)、石油醚-丙酮 (1:1) 洗脱, 再经 RP₁₈ 柱色谱 (40%~

90%甲醇) 和 Sephadex LH-20 色谱 (甲醇) 得化合物 5 (16.2 mg)、6 (13.4 mg)、7 (47.3 mg) 和 8 (11.2 mg)。Fr. 3-1 经硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 7:1) 和 Sephadex LH-20 色谱 (甲醇), 得到化合物 12 (22.2 mg)、13 (17.3 mg)、6 (403 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色无定形粉末 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 525 [M-H]⁻, 分子式 C₃₀H₂₂O₉, mp 185~186 °C。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.47 (2H, dd, *J* = 1.5, 7.8 Hz, H-12'', 16''), 6.90 (2H, dd, *J* = 1.3, 7.9 Hz, H-2', 6'), 6.75 (2H, dd, *J* = 1.5, 7.8 Hz, H-13'', 15''), 6.63 (2H, dd, *J* = 1.3, 7.9 Hz, H-3', 5'), 6.51 (1H, s, H-6), 5.73 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-7''/9''), 4.81 (1H, dd, *J* = 2.0, 9.5 Hz, H-2), 2.79 (1H, ddd, *J* = 4.4, 7.8, 16.6 Hz, H-4β), 2.18 (1H, ddd, *J* = 3.4, 7.8, 16.6 Hz, H-4α), 2.71 (1H, m, H-3α), 1.79 (1H, m, H-3β); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 78.5 (C-2), 21.3 (C-3), 31.2 (C-4), 157.4 (C-5), 90.4 (C-6), 150.3 (C-7), 112.1 (C-8), 155.0 (C-9), 106.0 (C-10), 134.0 (C-1'), 127.6 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 158.7 (C-4'), 149.4 (C-2''), 118.8 (C-3''), 197.2 (C-4''), 107.9 (C-5''), 167.6 (C-6''), 10''), 166.2 (C-8'') 95.8 (C-7'', 9''), 123.6 (C-11''), 128.3 (C-12'', 16''), 157.4 (s, C-14''), 116.4 (C-13'', 15'')。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 1 为毛瑞香素 A。

化合物 2: 黄色无定形粉末 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 525 [M-H]⁻, 分子式 C₃₀H₂₂O₉, mp 233~235 °C。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.38 (2H, dd, *J* = 1.8, 8.8 Hz, H-12'', 16''), 6.83 (2H, dd, *J* = 1.3, 8.2 Hz, H-2', 6'), 6.77 (2H, dd, *J* = 1.8, 8.8 Hz, H-13'', 15''), 6.58 (2H, dd, *J* = 1.3, 8.2 Hz, H-3', 5'), 6.57 (1H, s, H-6), 6.56 (1H, s, H-2''), 5.74 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6''), 5.73 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8''), 4.85 (1H, dd, *J* = 1.3, 8.5 Hz, H-2), 3.31 (1H, m, H-4β), 2.64 (1H, ddd, *J* = 3.3, 7.9, 16.3 Hz, H-4α), 2.20 (1H, m, H-3α), 1.62 (1H, m, H-3β), 10.55 (1H, brs, OH), 9.78 (1H, brs, OH), 9.65 (1H, brs, OH), 9.30 (1H, brs, OH); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 76.5 (C-2), 20.0 (C-3), 29.6 (C-4), 157.8 (C-5), 89.7 (C-6), 172.5 (C-7), 110.4 (C-8), 156.8 (C-9), 106.2 (C-10), 131.9 (C-1'), 126.4 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 152.7 (C-4'), 94.8 (C-2''), 97.5 (C-3''), 195.1 (C-4''), 156.5 (C-5''), 94.9 (C-6''), 154.1 (C-7''), 90.2 (C-8''), 166.4 (C-9''),

105.0 (C-10"), 124.3 (C-11"), 121.7 (C-12"), 115.1 (C-13", 15"), 148.7 (C-14"), 126.9 (C-12", 16")。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **2** 为毛瑞香素 C。

化合物 **3**: 黄色无定形粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 525 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₀H₂₂O₉, mp 221~225 °C。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.07 (2H, dd, $J = 1.4$, 8.8 Hz, H-12", 16"), 6.93 (2H, dd, $J = 1.3$, 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.68 (2H, dd, $J = 1.4$, 8.8 Hz, H-13", 15"), 6.63 (2H, dd, $J = 1.3$, 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.06 (1H, s, H-6), 5.58 (1H, s, H-2"), 5.75 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6"), 5.72 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8"), 4.78 (1H, dd, $J = 1.3$, 8.5 Hz, H-2), 2.69 (1H, m, H-4 β), 2.58 (1H, ddd, $J = 3.3$, 7.9, 16.3 Hz, H-4 α), 2.21 (1H, m, H-3 α), 1.70 (1H, m, H-3 β); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 78.2 (C-2), 20.6 (C-3), 30.3 (C-4), 162.9 (C-5), 90.4 (C-6), 174.3 (C-7), 104.7 (C-8), 154.1 (C-9), 104.2 (C-10), 133.5 (C-1'), 127.4 (C-2', 6'), 115.8 (C-3', 5'), 158.8 (C-4'), 96.5 (C-2"), 97.1 (C-3"), 197.9 (C-4"), 160.6 (C-5"), 92.6 (C-6"), 159.1 (C-7"), 90.7 (C-8"), 170.6 (C-9"), 103.8 (C-10"), 123.2 (C-11"), 129.5 (C-12", 16"), 157.4 (C-14"), 115.7 (C-13", 15")。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **3** 为毛瑞香素 C'。

化合物 **4**: 黄色无定形粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 541 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₀H₂₂O₁₀, mp 216~218 °C。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.50 (2H, dd, $J = 1.5$, 8.6 Hz, H-12", 16"), 7.15 (2H, dd, $J = 1.4$, 8.3 Hz, H-2', 6'), 6.66 (2H, dd, $J = 1.5$, 8.6 Hz, H-13", 15"), 6.52 (2H, dd, $J = 1.4$, 8.3 Hz, H-3', 5'), 6.14 (1H, s, H-6), 5.86 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6"), 5.47 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8"), 5.02 (1H, dd, $J = 1.2$, 8.5 Hz, H-2), 2.70 (1H, m, H-4 β), 2.04 (1H, ddd, $J = 3.3$, 7.9, 16.3 Hz, H-4 α), 2.21 (1H, m, H-3 α), 1.80 (1H, m, H-3 β); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 79.6 (C-2), 20.8 (C-3), 30.2 (C-4), 150.2 (C-5), 91.4 (C-6), 158.3 (C-7), 108.8 (C-8), 159.1 (C-9), 107.6 (C-10), 133.6 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 163.7 (C-4'), 116.6 (C-2"), 84.5 (C-3"), 199.4 (C-4"), 166.0 (C-5"), 97.1 (C-6"), 163.2 (C-7"), 103.1 (C-8"), 170.0 (C-9"), 104.5 (C-10"), 120.7 (C-11"), 133.2 (C-12", 16"), 115.9 (C-13", 15"), 175.7 (C-14")。以上数据与文献报道一致^[16-17], 故鉴定化合物 **4** 为毛瑞香素 F。

化合物 **5**: 黄色无定形粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 541 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₀H₂₂O₁₀, mp 219~221 °C。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.30 (2H, dd, $J = 1.6$, 8.7 Hz, H-12", 16"), 7.06 (2H, dd, $J = 1.3$, 8.3 Hz, H-2', 6'), 6.73 (2H, dd, $J = 1.6$, 8.7 Hz, H-13", 15"), 6.71 (2H, dd, $J = 1.3$, 8.3 Hz, H-3', 5'), 6.17 (1H, s, H-6), 5.96 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6"), 5.84 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8"), 4.97 (1H, dd, $J = 1.2$, 8.5 Hz, H-2), 2.64 (1H, m, H-4 β), 2.13 (1H, ddd, $J = 3.3$, 7.9, 16.3 Hz, H-4 α), 2.59 (1H, m, H-3 α), 1.79 (1H, m, H-3 β); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 78.5 (C-2), 20.3 (C-3), 30.8 (C-4), 154.2 (C-5), 91.8 (C-6), 157.7 (C-7), 107.5 (C-8), 159.7 (C-9), 105.3 (C-10), 133.9 (C-1'), 127.7 (C-2', 6'), 159.8 (C-4'), 115.9 (C-3', 5'), 118.7 (C-2"), 82.2 (C-3"), 194.0 (C-4"), 161.1 (C-5"), 95.7 (C-6"), 163.2 (C-7"), 97.4 (C-8"), 165.2 (C-9"), 100.1 (C-10"), 126.4 (C-11"), 169.1 (C-14"), 129.4 (C-12", 16"), 115.6 (C-13", 15")。以上数据与文献报道一致^[16-17], 故鉴定化合物 **5** 为毛瑞香素 E。

化合物 **6**: 黄色无定形粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 525 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₀H₂₂O₉, mp 212~214 °C。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.27 (2H, dd, $J = 1.3$, 7.9 Hz, H-12", 16"), 7.09 (2H, dd, $J = 1.5$, 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.74 (2H, dd, $J = 1.3$, 7.9 Hz, H-13", 15"), 6.68 (2H, dd, $J = 1.5$, 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.32 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8"), 6.18 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6"), 6.11 (1H, s, H-6), 4.12 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2), 3.89 (1H, ddd, $J = 5.7$, 8.0, 8.8 Hz, H-3), 2.85 (1H, dd, $J = 5.7$, 16.6 Hz, H-4 β), 2.45 (1H, dd, $J = 8.8$, 16.6 Hz, H-4 α); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 82.8 (C-2), 68.9 (C-3), 29.4 (C-4), 154.8 (C-5), 100.6 (C-6), 157.8 (C-7), 96.5 (C-8), 155.9 (C-9), 101.5 (C-10), 131.5 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 183.7 (C-4'), 165.6 (C-2"), 114.2 (C-3"), 158.1 (C-4'), 163.3 (C-5"), 99.7 (C-6"), 165.2 (C-7"), 94.5 (C-8"), 125.9 (C-9"), 105.1 (C-10"), 159.4 (C-11"), 131.4 (C-12", 16"), 160.6 (C-14"), 115.6 (C-13", 15")。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **6** 为薹花醇。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 525 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₀H₂₂O₉, mp 223~225 °C。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.44 (2H, dd, $J = 1.6$, 7.8 Hz, H-12", 16"), 6.79 (2H, dd, $J = 1.5$, 7.6 Hz, H-2', 6'), 6.72 (2H, dd, $J = 1.6$, 7.8 Hz, H-13", 15"),

6.58 (2H, dd, $J = 1.5, 7.6$ Hz, H-3', 5'), 6.34 (1H, s, H-8"), 6.16 (1H, s, H-6"), 6.04 (1H, s, H-6), 4.82 (1H, dd, $J = 1.9, 9.0$ Hz, H-2), 2.57 (1H, m, H-4 β), 1.62 (1H, m, H-4 α), 2.02 (1H, m, H-3 α), 0.85 (1H, m, H-3 β); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 76.9 (C-2), 29.0 (C-3), 18.5 (C-4), 153.8 (C-5), 99.1 (C-6), 155.8 (C-7), 94.5 (C-8), 154.3 (C-9), 101.5 (C-10), 132.9 (C-1'), 126.6 (C-2', 6'), 156.0 (C-4'), 114.3 (C-3', 5'), 163.9 (C-2"), 112.7 (C-3"), 182.2 (C-4"), 161.7 (C-5"), 98.2 (C-6"), 163.2 (C-7"), 93.0 (C-8"), 124.4 (C-9"), 103.7 (C-10"), 157.9 (C-11"), 130.0 (C-12", 16"), 159.3 (C-14"), 114.2 (C-13", 15")。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 7 为毛瑞香素 K。

化合物 8: 黄色无定形粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 541 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$, mp 235~237 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.13 (2H, dd, $J = 1.2, 8.3$ Hz, H-2", 6"), 6.92 (2H, dd, $J = 1.5, 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, dd, $J = 1.2, 8.3$ Hz, H-3", 5"), 6.64 (2H, dd, $J = 1.5, 8.6$ Hz, H-3', 5'), 5.97 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8"), 5.77 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6"), 5.86 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8), 5.75 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6), 5.52 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-2"), 5.13 (1H, d, $J = 4.3$ Hz, H-2), 3.29 (1H, m, H-3), 3.25 (1H, m, H-3"); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 83.2 (C-2, 2"), 49.3 (C-3, 3"), 198.6 (C-4, 4"), 165.4 (C-5, 5"), 97.2 (C-6, 6"), 168.3 (C-7, 7"), 96.3 (C-8, 8"), 158.9 (C-9, 9"), 103.8 (C-10, 10"), 128.8 (C-1', 1"), 128.5 (C-2', 6', 2", 6"), 163.3 (C-4', 4"), 116.3 (C-3', 5', 3", 5")。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 8 为异狼毒素。

化合物 9: 黄色无定形粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 541 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$, mp 232~234 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.02 (4H, dd, $J = 1.8, 8.3$ Hz, H-2', 2", 6', 6"), 6.78 (4H, dd, $J = 1.8, 8.3$ Hz, H-3', 3", 5', 5"), 5.88 (2H, d, $J = 1.7$ Hz, H-8, 8"), 5.74 (2H, d, $J = 1.7$ Hz, H-6, 6"), 4.84 (1H, dd, $J = 1.4, 7.8$ Hz, H-2, 2"), 3.29 (1H, m, H-3, 3"); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 84.4 (C-2, 2"), 50.7 (C-3, 3"), 196.9 (C-4, 4"), 165.4 (C-5, 5"), 97.3 (C-6, 6"), 168.4 (C-7, 7"), 96.1 (C-8, 8"), 159.8 (C-9, 9"), 102.7 (C-10, 10"), 128.9 (C-1', 1"), 130.8 (C-2', 2", 6', 6"), 164.4 (C-4', 4"), 116.5 (C-3', 3", 5', 5")。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 9 为狼毒素。

化合物 10: 黄色无定形粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 525 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_9$, mp 227~229 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.44 (2H, dd, $J = 1.7, 8.0$ Hz, H-12", 16"), 6.79 (2H, dd, $J = 1.5, 7.9$ Hz, H-2', 6'), 6.65 (2H, dd, $J = 1.7, 8.0$ Hz, H-13", 15"), 6.58 (2H, dd, $J = 1.5, 7.9$ Hz, H-3', 5'), 6.34 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8"), 6.17 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6"), 5.92 (1H, s, H-6), 4.82 (1H, m, H-2), 2.59 (1H, m, H-4 β), 1.62 (1H, m, H-4 α), 2.02 (1H, m, H-3 α), 0.85 (1H, m, H-3 β); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 78.4 (C-2), 30.5 (C-3), 20.0 (C-4), 183.7 (C-4'), 153.4 (C-5), 100.6 (C-6), 155.9 (C-7), 94.5 (C-8), 155.3 (C-9), 103.0 (C-10), 134.3 (C-1'), 128.1 (C-2', 6'), 115.8 (C-3', 5'), 157.4 (C-4'), 165.6 (C-2"), 114.2 (C-3"), 183.4 (C-4"), 160.9 (C-5"), 95.9 (C-6"), 164.6 (C-7"), 94.4 (C-8"), 125.9 (C-9"), 105.1 (C-10), 157.7 (C-11"), 131.5 (C-12", 16"), 159.4 (C-14"), 115.7 (C-13", 15")。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 10 为毛瑞香素 D₁。

化合物 11: 黄色无定形粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 557 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, mp 211~213 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.27 (2H, dd, $J = 1.3, 8.8$ Hz, H-12", 16"), 6.83 (2H, dd, $J = 1.3, 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, dd, $J = 1.3, 8.8$ Hz, H-13", 15"), 6.64 (2H, dd, $J = 1.3, 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.09 (1H, s, H-6), 5.68 (1H, s, H-4"), 5.59 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6"), 5.56 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8"), 5.03 (1H, dd, $J = 8.3$ Hz, H-2), 4.72 (1H, m, H-3), 2.81 (1H, m, H-4 β), 2.18 (1H, m, H-4 α); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 82.2 (C-2), 78.5 (C-3), 33.3 (C-4), 163.4 (C-5), 90.4 (C-6), 175.3 (C-7), 106.5 (C-8), 154.5 (C-9), 104.7 (C-10), 134.3 (C-1'), 127.8 (C-2', 6'), 158.7 (C-4'), 115.3 (C-3', 5'), 96.1 (C-2"), 97.3 (C-3"), 197.3 (C-4"), 161.5 (C-5"), 92.7 (C-6"), 159.0 (C-7"), 90.7 (C-8"), 171.6 (C-9"), 103.3 (C-10"), 126.7 (C-11"), 156.7 (C-14"), 128.9 (C-12", 16"), 115.5 (C-13", 15")。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 11 为毛瑞香素 H。

化合物 12: 黄色无定形粉末(甲醇), 溶于甲醇, ESI-MS m/z : 555 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$, mp 235~237 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.97 (2H, dd, $J = 1.6, 8.8$ Hz, H-12", 16"), 7.29 (2H, dd, $J = 1.3, 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.76 (2H, dd, $J = 1.6, 8.8$

Hz, H-13", 15"), 6.68 (2H, dd, $J = 1.3, 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.34 (1H, s, H-6), 6.13 (1H, s, H-4"), 5.78 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6"), 5.00 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8"), 4.78 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2), 4.10 (1H, m, H-3), 3.61 (3H, s, 3-OCH₃), 2.92 (1H, dd, $J = 5.1, 15.7$ Hz, H-4 β), 2.68 (1H, dd, $J = 8.1, 15.7$ Hz, H-4 α); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 81.1 (C-2), 76.6 (C-3), 33.7 (C-4), 164.4 (C-5), 90.3 (C-6), 175.4 (C-7), 106.6 (C-8), 153.5 (C-9), 104.5 (C-10), 135.5 (C-1'), 127.2 (C-2', 6'), 158.4 (C-4'), 115.1 (C-3', 5'), 97.1 (C-2"), 97.0 (C-3"), 197.2 (C-4"), 161.0 (C-5"), 92.4 (C-6"), 159.6 (C-7"), 90.5 (C-8"), 171.6 (C-9"), 103.2 (C-10"), 126.4 (C-11"), 127.9 (C-12", 16"), 156.1 (C-14"), 115.0 (C-13", 15"), 52.9 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为 3-甲氧基-毛瑞香素 H。

化合物 **13**: 黄色无定形粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 525 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₀H₂₂O₉, mp 214~216 °C。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.26 (2H, dd, $J = 1.5, 7.3$ Hz, H-12", 16"), 7.02 (2H, dd, $J = 1.5, 7.6$ Hz, H-2', 6'), 6.66 (2H, dd, $J = 1.5, 7.3$ Hz, H-13"/15"), 6.64 (2H, dd, $J = 1.5, 7.6$ Hz, H-3'/5'), 6.34 (1H, s, H-8"), 6.19 (1H, s, H-6"), 6.02 (1H, s, H-6), 4.36 (1H, dd, $J = 1.7, 8.8$ Hz, H-2), 2.53 (1H, m, H-4 β), 1.60 (1H, m, H-4 α), 2.09 (1H, m, H-3 α), 0.84 (1H, m, H-3 β); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 78.8 (C-2), 30.9 (C-3), 20.4 (C-4), 154.8 (C-5), 100.2 (C-6), 155.9 (C-7), 96.2 (C-8), 155.7 (C-9), 103.1 (C-10), 134.5 (C-1'), 128.1 (C-2', 6'), 157.6 (C-4'), 115.8 (C-3', 5'), 165.7 (C-2"), 114.3 (C-3"), 183.7 (C-4"), 163.3 (C-5"), 99.8 (C-6"), 165.1 (C-7"), 94.6 (C-8"), 126.1 (C-9"), 105.1 (C-10"), 159.5 (C-11"), 131.3 (C-12", 16"), 160.6 (C-14"), 115.6 (C-13", 15")。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **13** 为毛瑞香素 K'。

化合物 **14**: 黄色针状晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 565 [M+Na]⁺, 分子式为 C₃₀H₂₂O₁₀, mp 215~217 °C。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.46 (2H, dd, $J = 1.7, 7.7$ Hz, H-12", 16"), 6.94 (2H, dd, $J = 1.4, 7.9$ Hz, H-2', 6'), 6.74 (2H, dd, $J = 1.7, 7.7$ Hz, H-13", 15"), 6.65 (2H, dd, $J = 1.4, 7.9$ Hz, H-3', 5'), 6.54 (1H, s, H-6), 5.73 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-7", 9"), 4.49 (1H, dd, $J = 9.3$ Hz, H-2), 3.84 (1H, ddd, $J = 5.6, 8.9, 9.3$ Hz, H-3), 2.99 (1H, dd, $J = 5.6, 15.6$ Hz, H-4 β), 2.59 (1H,

dd, $J = 8.9, 15.6$ Hz, H-4 α), 5.66 (1H, brs, 3-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 82.7 (C-2), 69.1 (C-3), 30.0 (C-4), 153.2 (C-5), 90.7 (C-6), 149.8 (C-7), 111.6 (C-8), 154.7 (C-9), 106.0 (C-10), 130.8 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 115.8 (C-3', 5'), 158.7 (C-4'), 149.3 (C-2"), 118.8 (C-3"), 196.8 (C-4"), 104.5 (C-5"), 167.5 (C-6", 10"), 95.7 (C-7", 9"), 166.2 (C-8"), 123.5 (C-11"), 129.1 (C-12", 16"), 116.4 (C-13", 15"), 157.8 (C-14")。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **14** 为毛瑞香素 B。

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 (第 52 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志 (第 8 卷) [M]. 昆明: 科学出版社, 1997.
- [3] Taniguchi M, Fujiwara A, Baba K, *et al.* Two biflavonoids from *Daphne acutiloba* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(3): 863-867.
- [4] 贵州植物志编辑委员会. 贵州植物志 (第 3 卷) [M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1990.
- [5] 贾 靓, 闵知大. 毛瑞香化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2005, 36(9): 1311-1312.
- [6] 马天波, 刘思贞. 芫花条化学成分的研究 [J]. *中草药*, 1994, 25(1): 7-9.
- [7] 王宇华, 许惠琴, 狄留庆, 等. 祖师麻提取物的镇痛与抗炎作用研究 [J]. *中草药*, 2007, 38(11): 1697-1700.
- [8] 徐学萍, 肖殿模. 瑞香素在体外对蛋白激酶 α 和蛋白激酶 c 活力的影响 [J]. *中草药*, 1994, 25(1): 23-25.
- [9] Cao J L, Xue J J, He S Q, *et al.* Arylnaphthalene lignans from *Daphne acutiloba* Rehd. [J]. *Asian J Chem*, 2010, 22(8): 6509-6512.
- [10] He S Q, Li Z, Ou Y W, *et al.* Isolation and characterization of sesquiterpenoids from *Daphne acutiloba* Rehd. [J]. *Asian J Chem*, 2011, 23(5): 2225-2226.
- [11] Xu Y R, Li Y K, Cao J L, *et al.* A new daphne diterpenoids from *Daphne acutiloba* Rehd. [J]. *Asian J Chem*, 2010, 22(8): 6371-6374.
- [12] Huang S Z, Zhang X J, Li X Y, *et al.* Phenols with anti-HIV activity from *Daphne acutiloba* [J]. *Planta Med*, 2012, 78(2): 182-185.
- [13] Huang S Z, Zhang X J, Li X Y, *et al.* Daphnane-type

- diterpene esters with cytotoxic and anti-HIV-1 activities from *Daphne acutiloba* Rehd. [J]. *Phytochemistry*, 2012, 75: 99-107.
- [14] Baba K, Takeuchi K, Hamasaki F. Three new flavans from the root of *Daphne odora* Thunb. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(1): 416-419.
- [15] Baba K, Takeuchi K, Doi M, *et al.* The revised structure of daphnodorin C, a novel spiro biflavonoid [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(2): 2680-2683.
- [16] Baba K, Yoshikawa M, Taniguchi M, *et al.* Biflavonoids from *Daphne odora* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(4): 1021-1026.
- [17] 郑维发, 石 枫. 芫花根醇提物中三个新的双黄酮类化合物 [J]. *药学学报*, 2005, 40(5): 438-442.
- [18] Baba K, Taniguchi M, Kozawa M. Three biflavonoids from *Wikstroemia sikokiana* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(3): 879-883.
- [19] Niwa M, Otsuji S, Tatematsu H, *et al.* Stereostructures of two biflavanones from *Stellera chamaejasme* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(8): 3249-3251.
- [20] Taniguchi M, Fujiwara A, Baba K. Three flavonoids from *Daphne odora* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 183-188.