

大果榕茎化学成分研究

邵泰明^{1,2}, 宋小平^{1,2*}, 陈光英^{1,2}, 韩长日^{1,2*}, 郑彩娟^{1,2}, 姚国贵^{1,2}

1. 海南师范大学 教育部热带药用植物化学省部共建重点实验室, 海南 海口 571158

2. 海南师范大学化学与化工学院, 海南 海口 571158

摘要: **目的** 研究大果榕 *Ficus auriculata* 茎的化学成分。**方法** 运用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 以及制备薄层色谱等方法分离纯化, 通过波谱数据和理化性质鉴定结构。**结果** 从大果榕茎 95%乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 6 β -羟基豆甾-4-烯-3-酮 (1)、6 α -羟基豆甾-4-烯-3-酮 (2)、豆甾-4-烯-3-酮 (3)、3 β -羟基豆甾-5-烯-7-酮 (4)、豆甾-4-烯-3, 6-二酮 (5)、麦角甾醇过氧化物 (6)、(20*S*)-3-oxo-20-hydroxytaraxastane (7)、伞形香青酰胺 (8)、金色胡椒酰胺乙酸酯 (9)、palmarumycin BG1 (10)、7-羧基-脱氢枞酸 (11)、松柏醛 (12)、*S*-(+)-dehydrovomifoliol (13)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸 (14)。**结论** 化合物 2、5、7~13 为首次从该属植物中分离得到, 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 大果榕; 6 α -羟基豆甾-4-烯-3-酮; 伞形香青酰胺; 7-羧基-脱氢枞酸; 松柏醛

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)16-2208-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.16.003

Chemical constituents from stems of *Ficus auriculata*

SHAO Tai-ming^{1,2}, SONG Xiao-ping^{1,2}, CHEN Guang-ying^{1,2}, HAN Chang-ri^{1,2}, ZHENG Cai-juan^{1,2},
YAO Guo-gui^{1,2}

1. Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the stems of *Ficus auriculata*. **Methods** The constituents were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography, and preparative TLC. Their structures were identified on the basis of spectral data and physicochemical characteristics. **Results** Fourteen compounds were isolated from 95% ethanol extracts and identified as stigmast-4-ene-6 β -ol-3-one (1), stigmast-4-ene-6 α -ol-3-one (2), stigmast-4-ene-3-one (3), stigmast-5-ene-3 β -ol-7-one (4), stigmast-4-ene-3, 6-dione (5), ergosterol peroxide (6), (20*S*)-3-oxo-hydroxytaraxastane (7), anabellamide (8), aurantiamide acetate (9) palmarumycin BG1 (10), 7-oxodehydroabietic acid (11), coniferyl aldehyde (12), *S*-(+)-dehydrovomifoliol (13), and 4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid (14). **Conclusion** Compounds 2, 5, and 7—13 are reported from the plants in genus *Ficus* Linn. for the first time. All compounds are isolated from this plant material for the first time.

Key words: *Ficus auriculata* Lour; stigmast-4-ene-6 α -ol-3-one; anabellamide; 7-oxodehydroabietic acid; coniferyl aldehyde

大果榕 *Ficus auriculata* Lour 别名木瓜榕, 俗称大无花果, 为桑科 (Moraceae) 榕属 *Ficus* Linn. 植物, 乔木, 分布于我国海南乐东、东方、保亭、陵水、儋县、临高及广东荷包岛, 生于中海拔林谷中^[1]。《南药园植物名录》记载大果榕的果实具有祛风宣肺、补肾益精作用, 主治肺热咳嗽、遗精、吐血^[2]。目前还未见大果榕化学成分的相关报道, 为了进一

步研究大果榕的化学成分, 本实验从大果榕茎 95%乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 6 β -羟基豆甾-4-烯-3-酮 (stigmast-4-ene-6 β -ol-3-one, 1)、6 α -羟基豆甾-4-烯-3-酮 (stigmast-4-ene-6 α -ol-3-one, 2)、豆甾-4-烯-3-酮 (stigmast-4-ene-3-one, 3)、3 β -羟基豆甾-5-烯-7-酮 (stigmast-5-ene-3 β -ol-7-one, 4)、豆甾-4-烯-3, 6-二酮 (stigmast-4-ene-3, 6-dione,

收稿日期: 2013-03-15

基金项目: 科技部 973 计划前期研究专项 (2011Cb512010); 国家自然科学基金资助项目 (21166009, 81160391)

作者简介: 邵泰明 (1985—), 男, 在读硕士, 研究方向为天然产物化学。Tel: 18789275420 E-mail: shaotaiming@sina.com

*通信作者 宋小平, 女, 教授。E-mail: sxp628@126.com

韩长日, 男, 教授。E-mail: hchr116@hainnu.edu.cn

5)、麦角甾醇过氧化物 (ergosterol peroxide, **6**)、(20*S*)-3-oxo-20-hydroxytaraxastane (**7**)、伞形香青酰胺 (anabellamide, **8**)、金色胡椒酰胺乙酸酯 (aurantiamide acetate, **9**)、palmarumycin BG1 (**10**)、7-羧基-脱氢枞酸 (7-oxodehydroabietic acid, **11**)、松柏醛 (coniferyl aldehyde, **12**)、*S*-(+)-dehydrovomifoliol (**13**)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸 (4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid, **14**)。其中化合物 **2**、**5**、**7**~**13** 为首次从该属植物中分离得到, 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV—400 MHz 超导核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); 紫外分析暗箱 YOKO—ZX (武汉药科新技术开发有限公司); BSZ—100 自动部分收集器 (上海青浦沪西仪器有限公司); Sephadex LH-20 凝胶 (Amersham Biosciences 公司); SB—1100 型旋转蒸发仪 (日本 EYELA 公司); 所用试剂均为分析纯 (西陇化工股份有限公司)。

大果榕茎于2010年6月采于海南省尖峰岭国家森林公园, 经海南师范大学生命科学学院钟琼芯教授鉴定为大果榕 *Ficus auriculata* Lour 茎, 标本保存于海南师范大学教育部热带药用植物化学省部共建重点实验室。

2 提取与分离

干燥的大果榕茎 (13.5 kg) 粉碎, 用 95%乙醇常温下浸泡提取 3 次, 每次 5 d, 合并提取液, 减压蒸馏回收乙醇, 得乙醇总浸膏 (420 g)。将浸膏分散于蒸馏水中, 依次采用石油醚、氯仿、醋酸乙酯梯度萃取, 得各部位浸膏。将石油醚部位 (240 g) 用 100~200 目硅胶上大柱, 通过点板合并相同馏份得到 9 个组分 Fr. 1~9。Fr. 3 经硅胶柱色谱, 用石油醚-醋酸乙酯 (5:1) 洗脱得到 2 个组分 A 和 B, 组分 A 经石油醚-醋酸乙酯 (3:1) 重结晶得到化合物 **6** (8.5 mg), 组分 B 通过薄层色谱得到化合物 **1** (4.8 mg) 和 **2** (4.6 mg); Fr. 4 用石油醚-醋酸乙酯 (5:1) 洗脱得到化合物 **3** (3.2 mg)、**4** (3.5 mg) 和 **5** (4.2 mg); Fr. 5 用石油醚-醋酸乙酯 (4:1) 洗脱得到 2 个组分 C 和 D, 组分 C 经石油醚-醋酸乙酯 (3:1) 重结晶得到化合物 **7** (4.0 mg), 组分 C 再过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 得到化合物 **8** (6.5 mg); Fr. 6 用石油醚-醋酸乙酯 (4:1) 洗脱得到化合物 **9** (4.1 mg); Fr. 7 用石油醚-醋酸乙酯 (3:1) 洗脱, 得到主点, 再通过薄层色谱得到化合物 **12** (4.3

mg) 和 **14** (3.7 mg); Fr. 8 用石油醚-醋酸乙酯 (3:1) 洗脱得到 2 个组分 E 和 F, 组分 E 再用石油醚-醋酸乙酯 (4:1) 洗脱得到化合物 **10** (4.4 mg), 组分 F 用石油醚-醋酸乙酯 (4:1) 洗脱, 再通过薄层色谱得到化合物 **11** (3.5 mg) 和 **13** (3.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, 易溶于氯仿、醋酸乙酯; 分子式 $C_{29}H_{48}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.80 (1H, s, H-4), 4.34 (1H, t, $J = 2.8$ Hz, H-6), 1.37 (3H, s, 19- CH_3), 0.92 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, 21- CH_3), 0.85 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, 29- CH_3), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, 27- CH_3), 0.82 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, 26- CH_3), 0.74 (3H, s, 18- CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 200.4 (C-3), 168.5 (C-5), 126.3 (C-4), 73.2 (C-6), 56.1 (C-17), 55.9 (C-14), 53.6 (C-9), 45.8 (C-24), 42.5 (C-13), 39.6 (C-12), 38.6 (C-7), 38.0 (C-10), 37.1 (C-1), 36.1 (C-20), 34.2 (C-2), 33.9 (C-22), 29.7 (C-8), 29.2 (C-25), 28.2 (C-16), 26.1 (C-23), 24.1 (C-15), 23.1 (C-28), 21.0 (C-11), 19.8 (C-26), 19.5 (C-19), 19.0 (C-27), 18.7 (C-21), 12.0 (C-29), 11.9 (C-18)。以上数据与文献对照基本一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为 6 β -羟基豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **2**: 白色粉末, 易溶于氯仿、醋酸乙酯, 分子式 $C_{29}H_{48}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.16 (1H, s, H-4), 4.31 (1H, m, H-6), 1.16 (3H, s, 19- CH_3), 0.91 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, 21- CH_3), 0.84 (3H, t, $J = 6.4$ Hz, 29- CH_3), 0.83 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, 27- CH_3), 0.81 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, 26- CH_3), 0.69 (3H, s, 18- CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 199.8 (C-3), 172.2 (C-5), 119.6 (C-4), 68.6 (C-6), 55.9 (C-17), 55.5 (C-14), 53.7 (C-9), 45.7 (C-24), 42.4 (C-13), 41.3 (C-7), 39.4 (C-12), 39.0 (C-10), 36.2 (C-1), 36.0 (C-20), 34.1 (C-2), 33.8 (C-8), 33.7 (C-22), 29.1 (C-25), 28.1 (C-16), 26.0 (C-23), 24.1 (C-15), 23.0 (C-28), 21.0 (C-11), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 18.6 (C-21), 18.2 (C-19), 12.0 (C-29), 11.9 (C-18)。以上数据与文献对照基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为 6 α -羟基豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **3**: 白色粉末, 易溶于氯仿、醋酸乙酯, 分子式 $C_{29}H_{48}O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.71 (1H, s, H-4), 1.17 (3H, s, 19- CH_3), 0.92 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 21- CH_3), 0.84 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, 29- CH_3), 0.82 (3H, d, $J = 7.6$ Hz, 26- CH_3), 0.80 (3H, d, $J = 7.6$

Hz, 27-CH₃), 0.70 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 199.8 (C-3), 171.9 (C-5), 123.8 (C-4), 56.1 (C-17), 56.0 (C-14), 53.9 (C-9), 45.9 (C-24), 42.5 (C-13), 39.7 (C-12), 38.7 (C-10), 36.2 (C-20), 35.8 (C-1), 35.7 (C-8), 34.1 (C-22), 34.0 (C-2), 33.1 (C-6), 32.1 (C-7), 29.2 (C-25), 28.3 (C-16), 26.1 (C-23), 24.3 (C-15), 23.2 (C-28), 21.1 (C-11), 19.9 (C-26), 19.1 (C-27), 18.8 (C-21), 17.5 (C-19), 12.1 (C-29), 12.1 (C-18)。以上数据与文献对照基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **4**: 白色粉末, 易溶于氯仿、醋酸乙酯, 分子式 C₂₉H₄₈O₂。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.68 (1H, s, H-6), 3.66 (1H, m, H-3), 1.19 (3H, s, 19-CH₃), 0.92 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, 21-CH₃), 0.83 (3H, d, *J* = 7.6 Hz, 29-CH₃), 0.81 (3H, d, *J* = 7.6 Hz, 27-CH₃), 0.79 (3H, d, *J* = 7.6 Hz, 26-CH₃), 0.67 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 202.4 (C-7), 165.3 (C-5), 126.0 (C-6), 70.4 (C-3), 54.6 (C-17), 49.9 (C-9), 49.8 (C-14), 45.7 (C-24), 45.4 (C-8), 43.1 (C-13), 41.8 (C-4), 38.6 (C-10), 38.3 (C-12), 36.3 (C-1), 36.0 (C-20), 33.9 (C-22), 31.1 (C-2), 29.1 (C-25), 28.5 (C-16), 26.3 (C-15), 26.0 (C-23), 23.0 (C-28), 21.2 (C-11), 19.8 (C-27), 19.0 (C-26), 18.9 (C-21), 17.3 (C-19), 11.9 (C-18, 29)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 3β-羟基豆甾-5-烯-7-酮。

化合物 **5**: 白色粉末, 易溶于氯仿、醋酸乙酯, 分子式 C₂₉H₄₆O₂。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.17 (1H, s, H-4), 1.16 (3H, s, 19-CH₃), 0.93 (3H, d, *J* = 5.9 Hz, 21-CH₃), 0.85 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, 29-CH₃), 0.82 (3H, d, *J* = 8.0 Hz, 26-CH₃), 0.80 (3H, d, *J* = 8.0 Hz, 27-CH₃), 0.72 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 202.6 (C-6), 199.7 (C-3), 161.2 (C-5), 125.6 (C-3), 56.7 (C-17), 56.0 (C-14), 51.1 (C-9), 47.0 (C-7), 45.9 (C-24), 42.7 (C-13), 40.0 (C-9), 39.2 (C-12), 36.2 (C-20), 35.7 (C-1), 34.3 (C-8), 34.1 (C-2), 33.9 (C-22), 29.2 (C-25), 28.2 (C-16), 26.1 (C-23), 24.1 (C-15), 23.2 (C-28), 21.0 (C-11), 20.0 (C-26), 19.1 (C-27), 18.8 (C-21), 17.6 (C-19), 12.1 (C-29), 12.0 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为豆甾-4-烯-3, 6-二酮。

化合物 **6**: 白色粉末, 易溶于氯仿、醋酸乙酯, C₂₈H₄₄O₃。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.51 (1H, d,

J = 8.4 Hz, H-7), 6.25 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6), 5.22 (1H, dd, *J* = 15.2, 7.6 Hz, H-22), 5.13 (1H, dd, *J* = 15.2, 7.6 Hz, H-23), 3.98 (1H, m, H-3), 1.09 (3H, s, 19-CH₃), 0.99 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 21-CH₃), 0.90 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 28-CH₃), 0.84 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 27-CH₃), 0.82 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 26-CH₃), 0.73 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 135.4 (C-22), 135.2 (C-6), 132.2 (C-23), 130.7 (C-7), 82.1 (C-5), 79.4 (C-8), 66.4 (C-3), 56.1 (C-17), 51.6 (C-14), 51.0 (C-9), 44.5 (C-13), 42.7 (C-24), 39.7 (C-20), 39.3 (C-12), 36.9 (C-1), 36.8 (C-10), 34.6 (C-4), 33.0 (C-25), 30.1 (C-2), 28.6 (C-16), 23.4 (C-15), 20.9 (C-21), 20.6 (C-11), 19.9 (C-27), 19.6 (C-26), 18.2 (C-19), 17.5 (C-28), 12.8 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为麦角甾醇过氧化物。

化合物 **7**: 白色粉末, 易溶于氯仿、醋酸乙酯, 分子式 C₃₀H₅₀O₂。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.44 (2H, m, H-2), 1.17 (3H, s, 30-CH₃), 1.07 (3H, s, 26-CH₃), 1.06 (3H, s, 23-CH₃), 1.04 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, 29-CH₃), 1.01 (3H, s, 24-CH₃), 0.95 (3H, s, 27-CH₃), 0.93 (3H, s, 25-CH₃), 0.83 (3H, s, 28-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 218.3 (C-3), 73.5 (C-20), 54.6 (C-5), 48.9 (C-9), 47.4 (C-18), 47.2 (C-4), 43.2 (C-14), 41.2 (C-8), 39.5 (C-1), 39.0 (C-13), 38.7 (C-19), 38.0 (C-16), 37.7 (C-22), 36.6 (C-10), 35.4 (C-21), 35.1 (C-17), 34.1 (C-2), 33.7 (C-7), 30.2 (C-30), 29.4 (C-15), 26.7 (C-23), 26.6 (C-12), 22.1 (C-11), 21.0 (C-24), 19.7 (C-6), 17.9 (C-29), 17.8 (C-28), 16.1 (C-26), 16.0 (C-25), 14.6 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为 (20S)-3-oxo-20-hydroxytaraxastane。

化合物 **8**: 白色粉末, 易溶于氯仿、醋酸乙酯, 分子式 C₃₂H₅₀N₂O₄。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.70 (2H, m, H-2, 6), 7.68 (2H, m, H-17, 21), 7.50 (1H, m, H-4), 7.41 (1H, m, H-19), 7.40 (2H, m, H-18, 20), 7.30 (2H, m, H-3, 5), 7.29~7.21 (10H, m, H-3'~7', 3''~7''), 6.64 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, 14-NH), 6.56 (1H, d, *J* = 6.5 Hz, 8-NH), 4.92 (1H, q, *J* = 6.7 Hz, H-9), 4.62 (1H, m, H-13), 4.54 (1H, dd, *J* = 11.4, 3.3 Hz, H-12a), 4.04 (1H, dd, *J* = 11.3, 4.3 Hz, H-12b), 3.30 (1H, dd, *J* = 13.8, 6.4 Hz, H-1'a), 3.21 (1H, dd, *J* = 13.9, 7.0 Hz, H-1'b), 3.00 (1H, dd, *J* = 13.7, 6.5

Hz, H-1''a), 2.89 (1H, dd, $J = 13.7, 8.3$ Hz, H-1''b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 172.0 (C-10), 167.6 (C-15), 167.3 (C-7), 137.3 (C-2''), 135.9 (C-2'), 134.4 (C-16), 133.5 (C-1), 132.2 (C-19), 131.5 (C-4), 129.4 (C-3', 7'), 129.3 (C-3'', 7''), 129.0 (C-4', 6'), 128.8 (C-18, 20), 128.8 (C-3, 5), 128.6 (C-4'', 6''), 127.5 (C-5'), 127.3 (C-17, 21), 127.2 (C-2, 6), 127.0 (C-5''), 65.6 (C-12), 54.6 (C-9), 50.4 (C-13), 37.7 (C-1'), 37.4 (C-1''). 以上数据与文献对照基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为伞形香青酰胺。

化合物 **9**: 白色粉末, 易溶于氯仿、醋酸乙酯, 分子式 $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.72 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-3', 7'), 7.52 (1H, m, H-5'), 7.44 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4', 6'), 7.28 (2H, m, H-15, 19), 7.27 (1H, m, H-17), 7.23 (2H, m, H-16, 18), 7.17 (1H, m, H-10), 7.14 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-8, 12), 7.07 (2H, m, H-9, 11), 6.76 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, 1-NH), 5.96 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-4), 4.76 (1H, dd, $J = 14.1, 7.9$ Hz, H-2), 4.34 (1H, m, H-5), 3.93 (1H, dd, $J = 11.3, 4.8$ Hz, H-20a), 3.81 (1H, dd, $J = 11.3, 4.2$ Hz, H-20b), 3.22 (1H, dd, $J = 13.6, 5.7$ Hz, H-13a), 3.05 (1H, dd, $J = 13.6, 8.5$ Hz, H-13b), 2.75 (1H, m, H-6), 2.03 (1H, s, H-2''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 170.9 (C-1''), 170.4 (C-3), 167.2 (C-1'), 136.8 (C-14), 136.7 (C-7), 133.8 (C-2'), 132.1 (C-5'), 129.4 (C-16, 18), 129.3 (C-9, 11), 128.9 (C-8, 12), 128.8 (C-4', 6'), 128.7 (C-15, 19), 127.3 (C-17), 127.2 (C-3', 7'), 126.9 (C-10), 64.7 (C-20), 55.1 (C-2), 49.6 (C-5), 38.6 (C-13), 37.6 (C-6), 20.9 (C-2'')。以上数据与文献对照基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为金色胡椒酰胺乙酸酯。

化合物 **10**: 黄色粉末, 易溶于氯仿、醋酸乙酯, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 12.35 (1H, brs, 9-OH), 7.56 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1'), 7.54 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9'), 7.53 (1H, dd, $J = 7.8, 7.6$ Hz, H-7), 7.47 (1H, dd, $J = 8.4, 7.6$ Hz, H-2'), 7.43 (1H, dd, $J = 7.8, 7.6$ Hz, H-8'), 7.34 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6), 7.08 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3'), 7.06 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-8), 6.91 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-7'), 4.57 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-3), 3.22 (1H, d, $J = 17.7$ Hz, H-2a), 2.92 (1H, dd, $J = 17.7, 3.2$ Hz, H-2b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 201.2 (C-1), 162.1 (C-9), 147.2 (C-6'), 146.4 (C-4'), 138.0 (C-5), 137.2 (C-7), 134.2 (C-10'), 127.8 (C-2'), 127.8 (C-8'), 121.5

(C-1'), 121.2 (C-9'), 119.9 (C-8), 118.1 (C-6), 115.4 (C-10), 113.2 (C-5'), 109.7 (C-3'), 108.9 (C-7'), 98.8 (C-4), 67.2 (C-3), 41.4 (C-2)。以上数据与文献对照基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 palmarumycin BG1。

化合物 **11**: 无色油状物, 易溶于氯仿、醋酸乙酯, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.87 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-14), 7.41 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-12), 7.29 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-11), 2.92 (1H, m, H-15), 2.73 (1H, m, H-5), 2.72 (1H, m, H-6a), 2.48 (1H, m, H-6b), 2.36 (2H, m, H-1), 1.81 (4H, m, H-2, 3), 1.35 (3H, s, H-19), 1.26 (6H, d, $J = 5.9$ Hz, H-16, 17), 1.23 (3H, s, H-20); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.0 (C-7), 183.0 (C-18), 153.1 (C-9), 147.1 (C-13), 132.8 (C-12), 130.8 (C-8), 125.2 (C-14), 123.6 (C-11), 46.5 (C-4), 43.7 (C-5), 37.9 (C-6), 37.4 (C-10), 37.2 (C-1), 36.6 (C-3), 33.7 (C-15), 24.0 (C-20), 23.9 (C-16, 17), 18.3 (C-2), 16.3 (C-19)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为 7-羰基-脱氢枞酸。

化合物 **12**: 黄色固体, 溶于氯仿、醋酸乙酯, 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.65 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-9), 7.40 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.12 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6), 7.07 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.96 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.59 (1H, dd, $J = 15.8, 7.7$ Hz, H-8), 3.95 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 193.8 (C-9), 153.3 (C-7), 149.1 (C-4), 147.1 (C-3), 126.8 (C-1), 126.5 (C-8), 124.2 (C-6), 115.0 (C-5), 109.5 (C-2), 56.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为松柏醛。

化合物 **13**: 无色油状物, 易溶于氯仿、醋酸乙酯, 分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.83 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 6.46 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 5.96 (1H, s, H-4), 2.50 (1H, d, $J = 17.1$ Hz, H-2a), 2.36 (1H, d, $J = 17.1$ Hz, H-2b), 2.31 (3H, s, 10-CH₃), 1.88 (3H, s, 13-CH₃), 1.11 (3H, s, 11-CH₃), 1.02 (3H, s, 12-CH₃); ^{13}C -NMR (100 Hz, CDCl_3) δ : 197.5 (C-3), 197.1 (C-9), 160.4 (C-5), 145.0 (C-7), 130.5 (C-8), 128.0 (C-4), 79.5 (C-6), 49.7 (C-2), 41.6 (C-1), 28.6 (C-10), 24.5 (C-12), 23.1 (C-11), 18.8 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为 *S*-(+)-dehydromomifoliol。

化合物 **14**: 黄褐色粉末, 易溶于醋酸乙酯、甲

醇, 分子式 $C_8H_8O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.41 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 7.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.69 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 3.74 (3H, s, $-OCH_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 170.1 (C-7), 152.6 (C-4), 148.6 (C-3), 125.2 (C-6), 123.0 (C-1), 115.8 (C-2), 113.7 (C-5), 56.3 ($-OCH_3$)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸。

参考文献

- [1] 吴德邻. 海南及广东沿海岛屿植物名录 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [2] 中国医学科学院药用植物研究所海南分所. 南药园植物名录 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2007.
- [3] 郑公铭, 魏孝义, 徐良雄, 等. 龙眼果核化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(6): 1053-1056.
- [4] 王紫娟, 赵勤实, 彭丽艳. 莱蕨的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(6): 960-962.
- [5] 季改, 余姝, 胡文, 等. 绯红南五味子茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(5): 873-876.
- [6] 尚小雅, 王若兰, 尹素琴. 紫红曲代谢产物中的甾体成分 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(14): 1809-1811.
- [7] Chen C S, Wang J S, Shyn Y, *et al.* Antimicrobial activities of naphthazarins from *Arnebia euchroma* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(12): 1857-1862.
- [8] 许明峰, 沈莲清, 王奎武. 雷丸化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(2): 251-254.
- [9] Susunaga G S, Siania A C, Pizzolatti M G. Triterpenes from the resin of *Protium heptaphyllum* [J]. *Fitoterapia*, 2001, 72(6): 709-711.
- [10] 耿立冬, 张村, 肖永庆. 了哥王化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(10): 817-919.
- [11] 贾陆, 钟丽君, 李焕芬, 等. 黄秋水溶性部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(11): 2186-2188.
- [12] Cai Y S, Tibor K, Miao Z H, *et al.* Palmarumycins BG1—BG7 and preussmerin BG1: establishment of their absolute configurations using theoretical calculations of electronic circular dichroism spectra [J]. *J Org Chem*, 2011, 76(6): 1821-1830.
- [13] 芦毅, 华燕. 紫珠的松香烷型二萜成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(1): 66-68.
- [14] 宋成芝, 王跃虎, 华燕, 等. 绣球藤的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(2): 116-119.
- [15] Wanda K, Klaudia M, Edward S. Norisoprenoids from aerial parts of *Cichorium pumilum* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2004, 32(3): 343-346.
- [16] 孙伟. 苦味叶下珠的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(1): 23-26.