

云南土沉香中的香豆素类成分研究

黄圣卓¹, 马青云¹, 彭 华², 牛 洋², 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 农业部热带作物生物学与遗传资源利用重点实验室, 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** 研究云南土沉香 *Excoecaria acrifolia* 茎中的香豆素类化学成分。 **方法** 采用正、反相硅胶柱色谱与 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行分离纯化, 并运用各种波谱方法鉴定化合物的结构。 **结果** 从云南土沉香茎 95%乙醇提取物中分离得到了 12 个香豆素类成分, 分别鉴定为秦皮素 8-*O*- β -D-葡萄糖苷 (1)、秦皮素 (2)、异秦皮素 (3)、6-羟基-8-甲氧基-香豆素 (4)、5, 7-二甲氧基-6-(1', 2', 3'-三羟基丙基)-2*H*-1-苯并吡喃-2-酮 (5)、5'-二甲基沉香木质素 (6)、瑞香辛 (7)、臭矢菜素 A (8)、臭矢菜素 B (9)、白背叶素 A (10)、白背叶素 B (11) 和白背叶素 C (12)。 **结论** 除化合物 3 和 12 外其他成分均为首次从海漆属植物中分离得到。

关键词: 云南土沉香; 大戟科; 香豆素; 秦皮素; 臭矢菜素 A; 白背叶素 A

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)03-0318-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.03.004

Coumarins from *Excoecaria acrifolia*

HUANG Sheng-zhuo¹, MA Qing-yun¹, PENG Hua², NIU Yang², LIU Yu-qing², ZHOU Jun², ZHAO You-xing¹

1. Key Laboratory of Biology and Genetic Resources of Tropical Crops, Ministry of Agriculture, 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 coumarins from the stems of *Excoecaria acrifolia*. **Methods** The constituents were separated by column chromatography, and their structures were elucidated by spectral data analyses. **Results** Twelve coumarins were isolated from the EtOAc extract in stems of *E. acrifolia* and were identified as fraxidin 8-*O*- β -D-glucoside (1), fraxidin (2), isofraxidin (3), 6-hydroxy-8-methoxy-coumarin (4), 5,7-dimethoxy-6-(1', 2', 3'-trihydroxypropyl)-2*H*-1-benzopyran-2-one (5), 5'-demethyloxylochin (6), daphnecin (7), cleomiscosin A (8), cleomiscosin B (9), malloapelin A (10), malloapelin B (11), and malloapelin C (12). **Conclusion** All the compounds except 3 and 12 are obtained from the plants of *Excoecaria* Linn. for the first time.

Key words: *Excoecaria acrifolia* Ditr.; Euphorbiaceae; coumarin; fraxidin; cleomiscosin A; malloapelin A

云南土沉香 *Excoecaria acrifolia* Ditr. 为大戟科 (Euphorbiaceae) 海漆属 *Excoecaria* Linn. 落叶灌木, 主要分布于我国滇、黔、川和鄂等地的山坡和溪边的灌木丛^[1]。该属植物多为热带雨林和红树林植物, 只有云南土沉香为长江河谷和喜马拉雅各河谷的孑遗种, 分布范围最靠北^[2]。根据记载该植物可以用于治疗骨折、跌打损伤、祛风散寒、健脾、解毒等功效, 其种子油可以用来制作肥皂。而且被

云南的多个少数民族, 如傣族、拉祜族、藏族和黎族等用于治疗中毒、炎症、风湿骨痛、便秘和风寒等多种疾病^[3]。已有关于其化学成分的研究, 报道了二萜类、倍半萜、黄烷、香豆素、三萜和木脂素类成分^[4-7]。本课题组前期工作也从中分离到了具有一定活性的新二萜类成分^[8-9], 但尚未就其丰富的香豆素成分进行系统的研究。为了深入研究其香豆素类成分, 本实验对云南土沉香茎的醋酸乙酯部位进

收稿日期: 2013-11-13

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目 (31300294); 中央级公益性科研院所基本科研业务费海南省重大科技项目 (ZDZX2013008-4, ZDZX2013023-1); 公益性行业 (农业) 科研专项 (201303117); 国家科技支撑计划课题 (2013BAI11B04)

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@itbb.org.cn

***通信作者** 周 俊 Tel: (0871)65223264 E-mail: jzhou@mail.kib.ac.cn

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

行提取分离,得到12个香豆素类成分,分别鉴定为秦皮素 8-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (fraxidin 8-*O*- β -*D*-glucoside, **1**)、秦皮素 (fraxidin, **2**)、异秦皮素 (isofraxidin, **3**)、6-羟基-8-甲氧基-香豆素 (6-hydroxy-8-methoxy-coumarin, **4**)、5, 7-二甲氧基-6-(1', 2', 3'-三羟基丙基)-2*H*-1-苯并吡喃-2-酮 [5, 7-dimethoxy-6-(1', 2', 3'-trihydroxypropyl)-2*H*-1-benzopyran-2-one, **5**]、5'-二甲基沉香木质素 (5'-demethylaquillochin, **6**)、瑞香辛 (daphnecin, **7**)、臭矢菜素 A (cleomiscosin A, **8**)、臭矢菜素 B (cleomiscosin B, **9**)、白背叶素 A (malloapelin A, **10**)、白背叶素 B (malloapelin B, **11**) 和白背叶素 C (malloapelin C, **12**)。除化合物 **3** 和 **12** 外,其他化合物均为首次从海漆属植物中分离得到。

1 仪器与材料

HCT/Esquire 型液相离子阱色谱质谱联用仪(德国 Bruker 公司); AM-400 和 DRX-500 核磁共振光谱仪(德国 Bruker 公司); 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生产; 反相硅胶柱色谱用填料 C₁₈ 硅胶(ODS)为日本 YMC 公司生产; 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, 50 μ m)。

云南土沉香采自云南大理挖色镇,由中国科学院昆明植物研究所彭华研究员和牛羊博士鉴定为大戟科海漆属植物云南土沉香 *Excoecaria acerifolia* Didr., 标本(编号为 HUANG0006)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

云南土沉香干燥茎 19 kg,粉碎后用 95%乙醇(30 L)回流提取 3 次,每次 2 h,滤液回收乙醇浓缩成浸膏,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 430 g,醋酸乙酯部分 305 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 3 部分:Fr. 1 (107 g)、Fr. 2 (101 g)、Fr. 3 (77 g)。Fr. 3 经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(5:1→1:1)梯度洗脱得 4 个流分 Fr. 3-a~Fr. 3-d。Fr. 3-d 经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(10:1→3:1)梯度洗脱,再经 Sephadex LH-20 (甲醇)分离到化合物 **1** (68.6 mg)。Fr. 3-c 经反复硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(15:1)、石油醚-丙酮(2:

1)、氯仿-甲醇(16:1)洗脱,再经 Sephadex LH-20 (甲醇)分离纯化得化合物 **2** (46.3 mg)、**3** (12.7 mg)、**4** (21.3 mg) 和 **5** (16.7 mg)。Fr. 3-b 经 RP C₁₈ 柱色谱(40%~90%甲醇)、硅胶柱色谱[氯仿-甲醇(16:1)]和 Sephadex LH-20 (甲醇)分离纯化得化合物 **7** (7.1 g)、**8** (7.9 mg)、**10** (22.4 mg)、**11** (24.4 mg) 和 **12** (24.8 mg)。Fr. 3-a 经反复硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(19:1)、石油醚-丙酮(3:1)、氯仿-甲醇(20:1)、氯仿-甲醇(19:1)依次洗脱,再经 Sephadex LH-20 (甲醇)色谱分离得化合物 **6** (11.3 mg) 和 **9** (21.3 mg)。以上化合物经 HPLC 检测质量分数>95%。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末; ESI-MS *m/z*: 383 [M-H]⁻, 分子式 C₁₇H₂₀O₁₀。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.72 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-3), 7.75 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-4), 6.99 (1H, s, H-5), 3.79 (3H, s, 6-OCH₃), 3.78 (3H, s, 7-OCH₃), 4.98 (1H, d, *J* = 7.1 Hz, H-1'), 3.35 (1H, m, H-2'), 3.40 (1H, m, H-3'), 3.23 (1H, m, H-4'), 3.38 (1H, m, H-5'), 4.09 (1H, m, H-6'), 3.69 (1H, m, H-6'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 160.8 (C-2), 113.9 (C-3), 144.3 (C-4), 106.4 (C-5), 149.2 (C-6), 144.5 (C-7), 144.9 (C-8), 138.5 (C-9), 112.0 (C-10), 62.2 (7-OCH₃), 56.4 (6-OCH₃), 101.1 (C-1'), 75.3 (C-2'), 77.0 (C-3'), 70.6 (C-4'), 77.9 (C-5'), 60.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **1** 为秦皮素 8-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **2**: 白色无定形粉末; ESI-MS *m/z*: 245 [M+Na]⁺, 分子式 C₁₁H₁₀O₅。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.83 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-3), 6.21 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-4), 6.90 (1H, s, H-5), 3.93 (3H, s, 6-OCH₃), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 163.4 (C-2), 112.8 (C-3), 145.9 (C-4), 105.1 (C-5), 147.5 (C-6), 144.7 (C-7), 145.9 (C-8), 146.2 (C-9), 112.1 (C-10), 61.6 (7-OCH₃), 56.9 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10-11], 故鉴定化合物 **2** 为秦皮素。

化合物 **3**: 白色无定形粉末; ESI-MS *m/z*: 245 [M+Na]⁺, 分子式 C₁₁H₁₀O₅。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.62 (1H, d, *J* = 10.1 Hz, H-3), 6.28 (1H, d, *J* = 10.1 Hz, H-4), 6.45 (1H, s, H-5), 3.91 (3H, s, 6-OCH₃), 3.84 (3H, s, 8-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 161.6 (C-2), 114.4 (C-3), 144.6 (C-4), 99.5

(C-5), 150.2 (C-6), 138.5 (C-7), 140.4 (C-8), 138.2 (C-9), 114.1 (C-10), 61.0 (6-OCH₃), 56.1 (8-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12-13], 故鉴定化合物 **3** 为异秦皮素。

化合物 **4**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 215 [M+Na]⁺, 分子式 C₁₀H₈O₄。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.84 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-3), 6.17 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-4), 6.74 (1H, s, H-5), 7.08 (1H, s, H-7), 3.88 (3H, s, 8-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 164.0 (C-2), 112.6 (C-3), 146.0 (C-4), 112.5 (C-5), 151.4 (C-6), 103.9 (C-7), 152.9 (C-8), 147.6 (C-9), 112.6 (C-10), 56.8 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **4** 为 6-羟基-8-甲氧基-香豆素。

化合物 **5**: 灰色无定形粉末; ESI-MS m/z : 319 [M+Na]⁺, 分子式 C₁₄H₁₆O₇。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.35 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-3), 7.73 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-4), 6.94 (1H, s, H-8), 5.56 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-11), 4.43 (1H, m, H-12), 4.56 (2H, m, H-13), 3.82 (6H, s, 5, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 160.4 (C-2), 113.6 (C-3), 145.5 (C-4), 158.9 (C-5), 106.5 (C-6), 162.1 (C-7), 98.7 (C-8), 156.5 (C-9), 104.5 (C-10), 78.4 (C-11), 80.0 (C-12), 60.8 (C-13), 56.4 (5, 7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **5** 为 5, 7-二甲氧基-6-(1', 2', 3'-三羟基丙基)-2H-1-苯并吡喃-2-酮。

化合物 **6**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 385 [M-H]⁻, 分子式 C₂₀H₁₈O₈。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 6.43 (1H, d, J = 9.3 Hz, H-3), 7.72 (1H, d, J = 9.3 Hz, H-4), 7.41 (1H, s, H-5), 6.71 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2''), 7.34 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5''), 7.28 (1H, dd, J = 1.7, 8.0 Hz, H-6''), 5.57 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 4.46 (1H, m, H-2'), 4.29 (1H, dd, J = 1.3, 13.2 Hz, H-3'), 3.88 (1H, dd, J = 4.0, 13.2 Hz, H-3'), 3.78 (3H, s, 6-OCH₃), 3.68 (3H, s, 3''-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 160.9 (C-2), 113.9 (C-3), 144.6 (C-4), 101.1 (C-5), 146.5 (C-6), 139.4 (C-7), 133.1 (C-8), 138.5 (C-9), 112.0 (C-10), 77.7 (C-1'), 80.0 (C-2'), 60.8 (C-3'), 127.7 (C-1''), 112.0 (C-2''), 149.2 (C-3''), 149.0 (C-4''), 112.3 (C-5''), 121.8 (C-6''), 56.2 (6-OCH₃), 55.8 (3''-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为 5'-二甲基沉香木素。

化合物 **7**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 401 [M-H]⁻, 分子式 C₂₀H₁₈O₉。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.30 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 7.88 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 6.80 (1H, s, H-5), 6.60 (2H, s, H-2'', 6''), 4.96 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 4.14 (1H, ddd, J = 1.9, 3.6, 8.0 Hz, H-2'), 3.84 (1H, dd, J = 1.9, 12.8 Hz, H-3'), 3.54 (1H, dd, J = 3.6, 12.8 Hz, H-3'), 3.31 (6H, s, 3'', 5''-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 162.4 (C-2), 114.2 (C-3), 144.3 (C-4), 103.2 (C-5), 145.5 (C-6), 135.5 (C-7), 133.2 (C-8), 146.2 (C-9), 114.2 (C-10), 77.7 (C-1'), 80.4 (C-2'), 62.5 (C-3'), 127.3 (C-1''), 107.1 (C-2''), 148.2 (C-3''), 137.1 (C-4''), 149.3 (C-5''), 107.2 (C-6''), 56.9 (5''-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **7** 为瑞香辛。

化合物 **8**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 401 [M-H]⁻, 分子式 C₂₀H₁₈O₉。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.29 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-3), 7.89 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-4), 6.82 (1H, s, H-5), 6.63 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2''), 6.61 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-6''), 4.95 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 4.17 (1H, dd, J = 2.0, 4.3, 8.0 Hz, H-2'), 3.81 (1H, dd, J = 2.0, 12.8 Hz, H-3'), 3.56 (1H, dd, J = 4.3, 12.8 Hz, H-3'), 3.91 (3H, s, 6-OCH₃), 3.86 (3H, s, 5''-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 163.4 (C-2), 114.0 (C-3), 146.5 (C-4), 101.9 (C-5), 146.8 (C-6), 140.0 (C-7), 133.8 (C-8), 138.8 (C-9), 113.1 (C-10), 77.8 (C-1'), 80.5 (C-2'), 61.8 (C-3'), 127.6 (C-1''), 109.5 (C-2''), 146.8 (C-3''), 138.7 (C-4''), 149.8 (C-5''), 104.1 (C-6''), 56.8 (6-OCH₃), 56.7 (5''-OOCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为臭矢菜素 A。

化合物 **9**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 385 [M-H]⁻, 分子式 C₂₀H₁₈O₈。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.29 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 7.84 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-4), 6.99 (1H, s, H-5), 6.63 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2''), 6.83 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5''), 8.56 (1H, dd, J = 1.7, 8.0 Hz, H-6''), 4.99 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 4.08 (1H, ddd, J = 1.7, 4.4, 8.0 Hz, H-2'), 3.82 (1H, dd, J = 1.7, 13.2 Hz, H-3'), 3.54 (1H, dd, J = 4.4, 13.2 Hz, H-3'), 3.89 (3H, s, 6-OCH₃), 3.84 (3H, s, 3''-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 160.9 (C-2), 114.0 (C-3), 144.9 (C-4), 102.0 (C-5), 145.9 (C-6), 139.8 (C-7), 133.4 (C-8), 138.0 (C-9), 110.1

(C-10), 78.8 (C-1'), 80.5 (C-2'), 61.8 (C-3'), 127.6 (C-1''), 110.2 (C-2''), 149.8 (C-3''), 148.2 (C-4''), 114.3 (C-5''), 121.4 (C-6''), 56.9 (6-OCH₃), 56.4 (3''-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为臭矢菜素 B。

化合物 **10**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 387 [M-H]⁻, 分子式 C₁₉H₁₆O₉。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.24 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 7.76 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 6.61 (1H, s, H-5), 6.67 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2''), 6.63 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-6''), 4.97 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 4.17 (1H, m, H-2'), 3.84 (1H, dd, J = 2.0, 12.8 Hz, H-3'), 3.56 (1H, dd, J = 4.2, 12.8 Hz, H-3'), 3.85 (3H, s, 5''-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 163.4 (C-2), 114.0 (C-3), 146.3 (C-4), 104.3 (C-5), 144.5 (C-6), 136.1 (C-7), 133.3 (C-8), 138.3 (C-9), 113.5 (C-10), 78.4 (C-1'), 80.0 (C-2'), 61.8 (C-3'), 127.6 (C-1''), 109.7 (C-2''), 146.8 (C-3''), 138.7 (C-4''), 149.8 (C-5''), 105.2 (C-6''), 56.7 (5''-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为白背叶素 A。

化合物 **11**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 387 [M-H]⁻, 分子式 C₁₉H₁₆O₉。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.27 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 7.81 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 6.70 (1H, s, H-5), 6.60 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2''), 6.56 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-6''), 4.79 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 4.18 (1H, m, H-2'), 3.83 (1H, dd, J = 2.4, 12.8 Hz, H-3'), 3.59 (1H, dd, J = 3.4, 12.8 Hz, H-3'), 3.86 (3H, s, 5''-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 163.3 (C-2), 114.3 (C-3), 146.2 (C-4), 103.9 (C-5), 146.9 (C-6), 139.2 (C-7), 137.8 (C-8), 139.2 (C-9), 114.0 (C-10), 77.9 (C-1'), 80.4 (C-2'), 62.0 (C-3'), 127.8 (C-1''), 109.3 (C-2''), 144.4 (C-3''), 137.2 (C-4''), 149.8 (C-5''), 105.7 (C-6''), 56.8 (5''-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为白背叶素 B。

化合物 **12**: 白色无定形粉末; ESI-MS m/z : 401 [M-H]⁻, 分子式 C₂₀H₁₈O₉。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 6.44 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 7.73 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-4), 7.43 (1H, s, H-5), 6.70 (1H, s, H-2''), 7.06 (1H, s, H-6''), 5.56 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 4.48 (1H, m, H-2'), 4.31 (1H, dd, J = 1.4, 12.8 Hz, H-3'), 3.96 (1H, dd, J = 3.4, 12.8 Hz, H-3'), 3.79 (3H, s, 6-OCH₃), 3.71 (3H, s, 5''-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz,

C₅D₅N) δ : 160.9 (C-2), 113.9 (C-3), 144.8 (C-4), 101.1 (C-5), 146.5 (C-6), 139.4 (C-7), 133.1 (C-8), 138.6 (C-9), 111.9 (C-10), 77.9 (C-1'), 80.1 (C-2'), 60.9 (C-3'), 127.1 (C-1''), 110.3 (C-2''), 144.5 (C-3''), 137.0 (C-4''), 149.6 (C-5''), 103.9 (C-6''), 56.2 (6-OCH₃), 56.1 (5''-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为白背叶素 C。

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] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 44 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [2] 吴征镒, 路安民, 汤彦承, 等. 中国被子植物科属综论 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [3] 云南省药物研究所. 云南民族药志 (第 2 卷) [M]. 昆明: 云南民族出版社, 2009.
- [4] Wu X D, Zhang L C, He J, *et al.* Two new diterpenoids from *Excoecaria acerifolia* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2013, 15(2): 151-157.
- [5] Zhao Y L, He Q X, Li Y, *et al.* Chemical constituents of *Excoecaria acerifolia* and their bioactivities [J]. *Molecules*, 2010, 15(4): 2178-2186.
- [6] 李志云, 马超, 黄静. 刮筋板的化学成分和抗肿瘤活性研究 [J]. 中国药理学杂志, 2009, 44(17): 1294-1297.
- [7] 徐捷, 邓志威, 林文翰, 等. 中国海南红树林植物海漆的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(11): 1704-1707.
- [8] Huang S Z, Ma Q Y, Fang W W, *et al.* Three new isopimarane diterpenoids from *Excoecaria acerifolia* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2013, 15(7): 750-755.
- [9] Huang S Z, Zhang X, Ma Q Y, *et al.* Terpenoids and their anti-HIV-1 activities from *Excoecaria acerifolia* [J]. *Fitoterapia*, 2013, 91: 224-230.
- [10] Jensen S R, Nielsen B J. A new coumarin, fraxidin 8-O- β -D-glucoside and 10-hydroxyligstroside from bark of *Fraxinus exelsior* [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15(1): 221-223.
- [11] Garcez F R, Garcez W S, Martins M, *et al.* A bioactive lactone from *Nectandra gardneri* [J]. *Planta Med*, 1999, 65(8): 775.
- [12] Hwang S W, Lee J R, Lee J, *et al.* New coumarins from the *Ailanthus altissima* [J]. *Heterocycles*, 2005, 65: 1963-1966.
- [13] Banthorpe D V, Brown G D. Two unexpected coumarin derivatives from tissue cultures of compositae species [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(11): 3003-3007.

- [14] Desai R D, Ekhlas M. Heterocyclic compounds. IX. Coumarins from substituted resacetophenones and ethyl acetoacetate. Proc [J]. *Indian Acad Sci Sect A*, 1938, 8A: 567-577.
- [15] Malik A, Riaz M, Akbar E, *et al.* C-alkylated coumarin and coumarin glycoside from *Daphne oleoides* [J]. *Heterocycles*, 2003, 60(4): 947-951.
- [16] Xu J F, Feng Z M, Liu J, *et al.* New hepatoprotective coumarinolignoids from *Mallotus apelta* [J]. *Chem Biodiv*, 2008, 5(4): 591-597.
- [17] Rasool M A, Khan R, Malik A, *et al.* Structural determination of daphnecin, a new coumarinolignan from *Daphne mucronata* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2010, 12(4): 324-327.