

小娃娃皮的化学成分研究

黄 帅, 张敬文, 张银勇, 单连海, 黄 晶, 周先礼*

西南交通大学生命科学与工程学院, 四川 成都 610031

摘 要: 目的 研究川东特有植物小娃娃皮 *Daphne gracilis* 全株的化学成分。方法 利用正、反相硅胶柱色谱、薄层色谱等方法进行分离纯化, 通过多种波谱分析方法鉴定化合物的结构。结果 从小娃娃皮全株 95%乙醇提取液中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (1)、木栓酮 (2)、豆甾-4-烯-3-酮 (3)、豆甾-4-烯-3, 6-二酮 (4)、羽扇豆醇 (5)、豆甾醇 (6)、1, 3-二硬脂酸甘油酯 (7)、1-二十二烷酸甘油酯 (8)、十八醇 (9)、植醇 (10)、去氢双松柏醇 (11)、epoxyconiferyl alcohol (12)、齐墩果瑞香酮 (13)、14-姜酮醇 (14)、马台树脂醇 (15)。结论 15 个化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 2~4、7~9、11、12、14 为首次从该属植物中分离得到; 化合物 11、12、14 为首次从该科植物中分离得到。

关键词: 小娃娃皮; 瑞香属; 木栓酮; 羽扇豆醇; 豆甾-4-烯-3-酮; 去氢双松柏醇

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2014)15-2153-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.15.007

Study on chemical constituents of *Daphne gracilis*

HUANG Shuai, ZHANG Jing-wen, ZHANG Yin-yong, SHAN Lian-hai, HUANG Jing, ZHOU Xian-li

School of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents of *Daphne gracilis*. **Methods** The constituents were separated and purified by chromatographic methods and their structures were elucidated by spectroscopic methods and chemical analyses. **Results** Fifteen compounds were obtained and identified as β -sitosterol (1), friedelin (2), stigmast-4-ene-3-one (3), stigmast-4-ene-3, 6-dione (4), lupeol (5), stigmasterol (6), 1, 3-distearate glycerol (7), glycerin-docosanate (8), octadecanol (9), phytol (10), dehydroniciferyl alcohol (11), epoxyconiferyl alcohol (12), oleodaphnone (13), 14-gingerol (14), and matairesinol (15). **Conclusion** All the compounds are isolated from the plants of *D. gracilis* for the first time. Among them, compound 2—4, 7—9, 11, 12, and 14 are isolated from the plants in *Daphne* L. for the first time; Compounds 11, 12, and 14 are isolated from the plants of family Thymelaeaceae for the first time.

Key words: *Daphne gracilis* E. Pritz.; *Daphne* L.; friedelin; lupeol; stigmast-4-ene-3-one; dehydroniciferyl alcohol

瑞香科植物分布于世界各地的非寒冷地区。瑞香属是其种类最多的一属, 全世界约有 95 种, 我国有近 50 种。瑞香属植物自古就有药用和观赏价值, 自 20 世纪 70 年代初, 人们从瑞香属植物中分离出具有抗肿瘤活性的欧亚瑞香素和瑞香毒素后, 该属植物便成为研究者们研究的热点。近几十年, 已从瑞香属植物中发现了几十种具不同作用的生物活性物质。药理学和毒理学研究表明, 这些活性物质有抗炎、镇痛、抑菌、抗肿瘤、抗白血病、抗 HIV、降血压、抗血栓形成和抑制蛋白激酶、免疫调节等

生物活性^[1-2]。

小娃娃皮 *Daphne gracilis* E. Pritz. 是瑞香科 (Thymelaeaceae) 瑞香属 *Daphne* L. 植物, 产于四川东南部, 生长在海拔 1 000~1 300 m 的灌木林中。至今未见植物小娃娃皮的相关化学成分及药理活性的研究报道。本实验从植物小娃娃皮中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 1)、木栓酮 (friedelin, 2)、豆甾-4-烯-3-酮 (stigmast-4-ene-3-one, 3)、豆甾-4-烯-3, 6-二酮 (stigmast-4-ene-3, 6-dione, 4)、羽扇豆醇 (lupeol, 5)、豆甾醇

收稿日期: 2014-06-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31171695); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (2682014RC15, 2682013CX033); 四川省科技支撑计划 (2013SZ0083); 四川省应用基础研究 (2014JY0125); 科技部公益性行业科研专项 (201410006-02)

作者简介: 黄 帅 (1981—), 男, 博士, 讲师, 主要从事天然产物的研究。E-mail: shuaih-00@163.com

*通信作者 周先礼, 男, 博士, 教授。Tel: (028)87600951 E-mail: xxbiochem@163.com

(stigmasterol, **6**)、1,3-二硬脂酸甘油酯(1,3-distearate glycerol, **7**)、1-二十二烷酸甘油酯(glycerindocosanate, **8**)、十八醇(octadecanol, **9**)、植醇(phytol, **10**)、去氢双松柏醇(dehydrodiconiferyl alcohol, **11**)、epoxyconiferyl alcohol(**12**)、齐墩果瑞香酮(oleodaphnone, **13**)、14-姜酮醇(14-gingerol, **14**)、马台树脂醇(matairesinol, **15**)。15个化合物均为首次从该植物中分离得到,结构类型涉及三萜、甾体、木脂素及脂肪酸类。其中化合物**2**~**4**、**7**~**9**、**11**、**12**、**14**为首次从该属植物中分离得到;化合物**11**、**12**、**14**为首次从该科植物中分离得到。本实验提取到的化合物为进一步研究小娃娃皮的药用价值提供依据。

1 仪器与材料

核磁共振仪 Bruker AV 500 (德国布鲁克公司), Varian NMR System 600 (美国瓦里安公司), 色谱用硅胶 G 和 H (青岛海洋化工厂产品), RP₁₈ (Merck 公司); 显色剂为硫酸-乙醇、三氯化铁-乙醇溶液和碘蒸气, 所用试剂均为分析纯。

小娃娃皮于 2011 年 10 月采自四川省巴中市南江县, 由西南交通大学生命科学与工程学院宋良科副教授鉴定为小娃娃皮 *Daphne gracilis* E. Pritz. 的干燥全株, 标本(36151102)保存于西南交通大学生命科学与工程学院。

2 提取与分离

将小娃娃皮全株 2.5 kg, 用 3 倍体积的 95% 乙醇冷浸提取 3 次, 每次 7 d。提取液减压浓缩得到浸膏 150 g。将所得浸膏用甲醇溶解, 经硅胶柱色谱, 依次用石油醚、石油醚-醋酸乙酯(1:1)、醋酸乙酯、醋酸乙酯-甲醇(1:1)、甲醇进行洗脱, 得到 5 部分, 石油醚浸膏 A (6 g)、石油醚-醋酸乙酯浸膏 B (20 g)、醋酸乙酯浸膏 C (11 g)、醋酸乙酯-甲醇浸膏 D (33 g)、甲醇浸膏 E (11 g)。

B 部分(20 g)经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 0:1→1:1)梯度洗脱, 结合 TLC 分析得到 3 个部分(B₁~B₃)。B₁经反复硅胶柱色谱(石油醚-二氯甲烷 1:1)洗脱得化合物**7**(27.8 mg)、**8**(20 mg)、**9**(4 mg)。B₂经反复硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 8:1)洗脱得化合物**2**(3 mg)、**3**(119 mg)、**4**(20 mg)、**5**(13.5 mg)。B₃经反复硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 4:1)洗脱得化合物**1**(60 mg)、**6**(36.8 mg)和**10**(8 mg)。

C 部分(11 g)经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 0:1→1:1)梯度洗脱, 结合 TLC 分析得到 4 个部分

(C₁~C₄)。C₂经 RP₁₈ 反相硅胶柱色谱, 75% 甲醇溶液洗脱得到化合物**11**(8 mg)、**12**(7 mg)。C₃经 RP₁₈ 反相硅胶柱色谱(55% 甲醇的水溶液)洗脱得到化合物**13**(13 mg)、**14**(16 mg)。

D 部分(33.55 g)经过 RP₁₈ 反相硅胶柱色谱(甲醇-水 0:1→1:0)梯度洗脱, 结合 TLC 分析得到 3 个部分(D₁~D₃)。D₃经 RP₁₈ 反相硅胶柱色谱, 55% 甲醇溶液洗脱得到化合物**15**(6 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色针晶(氯仿), 分子式 C₂₉H₅₀O。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.68 (3H, s, 18-CH₃), 0.92 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, 21-CH₃), 1.01 (3H, s, 19-CH₃), 3.52 (1H, m, H-3), 5.35 (1H, m, H-6)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物**1**为 β-谷甾醇。

化合物**2**: 白色固体, 分子式 C₃₀H₅₀O。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.72 (3H, s, 24-CH₃), 0.87 (3H, s, 25-CH₃), 0.88 (3H, s, 30-CH₃), 0.95 (3H, s, 23-CH₃), 1.00 (6H, s, 26, 29-CH₃), 1.05 (3H, s, 27-CH₃), 1.18 (3H, s, 28-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 213.3 (C-3), 59.5 (C-10), 58.2 (C-4), 53.1 (C-8), 42.8 (C-18), 41.5 (C-5), 41.3 (C-6), 39.7 (C-22), 39.6 (C-13), 38.3 (C-14), 37.4 (C-9), 30.0 (C-16), 35.6 (C-19), 35.3 (C-11), 35.0 (C-29), 32.7 (C-21), 29.9 (C-17), 31.7 (C-30), 32.0 (C-28), 32.3 (C-15), 28.1 (C-20), 30.4 (C-12), 22.2 (C-1), 18.6 (C-27), 18.2 (C-7), 20.2 (C-26), 17.9 (C-25), 14.6 (C-24), 6.8 (C-23)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物**2**为木栓酮。

化合物**3**: 白色固体, 分子式 C₂₉H₄₈O。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.70 (3H, s, 18-CH₃), 0.79~0.89 (9H, s, 24, 26, 27-CH₃), 0.92 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, 21-CH₃), 1.18 (3H, s, 19-CH₃), 5.72 (1H, s, H-4); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 35.6 (C-1), 33.8 (C-2), 199.7 (C-3), 123.7 (C-4), 171.7 (C-5), 32.9 (C-6), 32.0 (C-7), 33.9 (C-8), 53.8 (C-9), 38.6 (C-10), 21.0 (C-11), 39.5 (C-12), 42.4 (C-13), 55.9 (C-14), 24.2 (C-15), 28.2 (C-16), 56.9 (C-17), 11.9 (C-18), 17.4 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 34.0 (C-22), 26.0 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.1 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物**3**为豆甾-4-烯-3-二酮。

化合物**4**: 白色固体, 分子式 C₂₉H₄₆O₂。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.72 (3H, s, 18-CH₃), 0.82 (3H,

d, $J = 6.4$ Hz, 26-CH₃), 0.84 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, 27-CH₃), 0.85 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, 29-CH₃), 1.04 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, 21-CH₃), 1.17 (3H, s, 19-CH₃), 6.17 (1H, s, H-4); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 35.5 (C-1), 33.8 (C-2), 202.3 (C-3), 125.5 (C-4), 161.1 (C-5), 199.5 (C-6), 46.8 (C-7), 34.2 (C-8), 51.0 (C-9), 39.8 (C-10), 20.9 (C-11), 39.1 (C-12), 42.5 (C-13), 56.6 (C-14), 24.0 (C-15), 28.0 (C-16), 56.6 (C-17), 11.9 (C-18), 17.5 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 33.9 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.2 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定为化合物 **4** 为豆甾-4-烯-3, 6-二酮。

化合物 **5**: 白色针状结晶 (氯仿), 分子式 C₃₀H₅₀O。 ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.68 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-29a), 4.56 (1H, m, H-29b), 3.18 (1H, dd, $J = 4.8, 10.8$ Hz, H-3), 2.36 (1H, m, H-19), 1.65 (3H, s, H-30), 1.01 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, H-27), 0.83 (3H, s, H-25), 0.78 (3H, s, H-28), 0.76 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 150.9 (C-20), 109.3 (C-29), 79.0 (C-3), 55.3 (C-5), 50.4 (C-9), 48.3 (C-18), 47.9 (C-19), 43.0 (C-17), 42.8 (C-14), 40.8 (C-8), 40.0 (C-22), 38.8 (C-4), 38.7 (C-1), 38.0 (C-13), 37.1 (C-10), 35.6 (C-16), 34.3 (C-7), 29.8 (C-21), 28.0 (C-23), 27.4 (C-2), 27.3 (C-15), 25.1 (C-12), 20.9 (C-11), 19.3 (C-30), 18.3 (C-6), 18.0 (C-28), 16.1 (C-25), 16.0 (C-26), 15.4 (C-24), 14.6 (C-27)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为羽扇豆醇。

化合物 **6**: 白色针状结晶 (氯仿); 分子式 C₂₉H₄₈O。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.52 (1H, m, H-3), 5.15 (1H, m, H-24), 5.02 (1H, m, H-23), 0.70 (3H, s, 18-CH₃), 1.09 (3H, s, 19-CH₃), 1.02 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, 21-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为豆甾醇。

化合物 **7**: 无色固体, 分子式 C₃₉H₇₆O₅。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.18 (2H, dd, $J = 4.2, 11.4$ Hz, H-1a, 3a), 4.14 (2H, dd, $J = 4.2, 11.4$ Hz, H-1b, 3b), 4.12 (1H, m, H-2), 2.35 (4H, t, $J = 7.8$ Hz, H-2', 2''), 1.63 (4H, m, H-3', 3''), 1.25~1.30 (60H, m, H-4'~17', 4''~17''), 0.88 (6H, t, $J = 6.6$ Hz, H-18', 18''); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 173.9 (C-1', 1''), 34.1 (C-2', 2''), 24.9 (C-3', 3''), 29.1~29.7 (C-4'~15', 4''~15''), 31.9 (C-16', 16''), 22.7 (C-17', 17''), 14.1 (C-18',

18''), 65.0 (C-1, 3), 68.4 (C-2)。通过以上数据鉴定化合物 **7** 为 1, 3-二硬脂酸甘油酯。

化合物 **8**: 无色固体, 分子式 C₂₅H₅₀O₄。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.14 (1H, dd, $J = 4.2, 11.4$ Hz, H-1a), 4.21 (1H, dd, $J = 4.2, 11.4$ Hz, H-1b), 3.93 (1H, m, H-2), 3.68, 3.59 (各 1H, m, H-3), 2.34 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-2'), 1.63 (2H, m, H-3'), 1.25~1.30 (36H, m, H-4'~21'), 0.88 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, H-22'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 174.3 (C-1'), 34.1 (C-2'), 24.9 (C-3'), 29.1~29.7 (C-4'~19'), 31.9 (C-20'), 22.7 (C-21'), 14.1 (C-22'), 63.4 (C-1), 65.0 (C-3), 68.4 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **8** 为 1-二十二烷酸甘油酯。

化合物 **9**: 无色固体, 分子式 C₁₈H₃₆O₂。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.64 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1), 1.55 (2H, m, H-2), 1.21~1.30 (30H, m, H-3~17), 0.88 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 63.1 (C-1), 32.18 (C-2), 25.7 (C-3), 29.7~30.5 (C-4~15), 31.9 (C-16), 22.7 (C-17), 14.1 (C-18)。通过以上数据鉴定化合物 **9** 为十八醇。

化合物 **10**: 无色油状物, 分子式 C₂₀H₄₀O。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.84~0.87 (12H, m, H-16, 17, 18, 19), 1.02~1.41 (18 H, m, H-5~14), 1.50 (1H, m, H-15), 1.67 (3H, s, H-20), 2.00 (2H, m, H-4), 4.14 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1), 5.40 (1H, m, H-2)。与植醇对照品共薄层 R_f 值相同。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **10** 为植醇。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, 分子式 C₂₁H₂₄O₆。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.97 (1H, s, H-6), 6.94 (2H, s, H-2, 2'), 6.84 (1H, dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.58 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.18 (1H, dt, $J = 15.8, 6.3$ Hz, H-8), 5.54 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-7'), 4.07 (2H, dd, $J = 6.2, 1.2$ Hz, H-9), 3.51 (1H, dd, $J = 12.4, 6.2$ Hz, H-8'), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.81 (2H, m, H-9'), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃), 3.35 (3H, s, 9-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 132.2 (C-1), 112.2 (C-2), 145.5 (C-3), 149.5 (C-4), 130.4 (C-5), 116.1 (C-6), 134.4 (C-7), 124.2 (C-8), 74.3 (C-9), 134.5 (C-1'), 110.5 (C-2'), 149.1 (C-3'), 147.6 (C-4'), 116.6 (C-5'), 119.8 (C-6'), 89.4 (C-7'), 58.0 (C-8'), 64.9 (C-9'), 56.7 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 55.1 (9-OCH₃)。以上数据与文献对照一致^[10], 故鉴定化合物 **11** 为去氢双松柏醇。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, 分子式 $C_{10}H_{12}O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.89 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 5.63 (1H, brs, 4-OH), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.82 (1H, dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, H-6), 3.88 (1H, dd, $J = 9.0, 3.6$ Hz, H-1'a), 4.25 (1H, dd, $J = 9.0, 7.0$ Hz, H-1'b), 3.10 (1H, m, H-2'), 4.74 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-3'), 3.91 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 133.0 (C-1), 108.7 (C-2), 146.8 (C-3), 145.3 (C-4), 114.3 (C-5), 119.1 (C-6), 71.8 (C-1'), 54.3 (C-2'), 86.0 (C-3'), 56.1 (3-OCH₃)。以上数据与文献对照一致^[11], 故鉴定化合物 **12** 为 epoxyconiferyl alcohol。

化合物 **13**: 无色油状物, 分子式 $C_{15}H_{18}O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.79 (3H, s, 13-CH₃), 1.88 (3H, s, 15-CH₃), 1.98 (3H, s, 14-CH₃), 2.73 (1H, m, H-7), 2.76 (1H, m, H-6), 2.88 (2H, m, H-8), 2.99 (1H, brt, $J = 14.7$ Hz, H-6), 3.08 (1H, d, $J = 21.0$ Hz, H-2a), 3.15 (1H, d, $J = 21.0$ Hz, H-2b), 4.79, 4.82 (各 1H, s, H-12a, 12b); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 144.1 (C-1), 41.1 (C-2), 201.7 (C-3), 144.8 (C-4), 162.7 (C-5), 35.4 (C-6), 39.0 (C-7), 49.8 (C-8), 200.6 (C-9), 131.6 (C-10), 147.0 (C-11), 111.1 (C-12), 20.1 (C-13), 17.4 (C-14), 9.3 (C-15)。以上数据与文献对照一致^[12], 故鉴定化合物 **13** 为齐墩果瑞香酮。

化合物 **14**: 无色固体, 分子式 $C_{25}H_{42}O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.65 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 5.49 (1H, brs, 4-OH), 6.83 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.67 (1H, dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, H-6), 2.73, 2.83 (各 2H, m, H-1', 2'), 2.58, 2.48 (各 1H, dd, $J = 2.5, 17.5$ Hz, H-4'), 4.0 (1H, m, H-5'), 1.25~1.37 (24H, m, H-6'~17'), 0.88 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, H-18), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 132.6 (C-1), 110.9 (C-2), 143.9 (C-3), 146.4 (C-4), 114.3 (C-5), 120.7 (C-6), 29.8 (C-1'), 45.4 (C-2'), 211.5 (C-3'), 49.3 (C-4'), 67.6 (C-5'), 36.4 (C-6'), 25.4 (C-7'), 29.2~29.7 (C-8'~15'), 31.9 (C-16'), 22.7 (C-17'), 14.1 (C-18'), 55.8 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **14** 为 14-姜酮醇。

化合物 **15**: 无色固体, 分子式 $C_{20}H_{32}O_6$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.82 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-5), 6.58 (1H, dd, $J = 7.5, 1.4$ Hz, H-6), 6.60 (1H, s, H-2), 6.78 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-5'), 6.48 (1H, dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, H-6'), 6.40 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 4.18, 3.88 (各 1H, dd, $J = 9.5, 7.2$ Hz, H-9'a,

9'b), 2.96 (1H, dd, $J = 13.5, 5.1$ Hz, H-7a), 2.87 (1H, dd, $J = 13.5, 7.5$ Hz, H-7b), 2.58 (1H, dd, $J = 13.3, 6.6$ Hz, H-7'a), 2.50 (1H, dd, $J = 13.3, 6.6$ Hz, H-7'b), 2.50 (1H, m, H-8'), 3.18 (3H, s, -OCH₃), 3.19 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 178.0 (C-9), 146.7 (C-3), 146.6 (C-3'), 144.5 (C-4), 144.4 (C-4'), 129.77 (C-1), 129.5 (C-1'), 122.0 (C-6), 121.4 (C-6'd), 114.4 (C-5'), 114.1 (C-5), 111.5 (C-2), 111.0 (C-2'), 71.3 (C-9'), 55.8 (-OCH₃), 55.8 (-OCH₃), 46.5 (C-8), 40.94 (C-8'), 38.16 (C-7'), 34.50 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **15** 为马台树脂醇。

参考文献

- [1] 庞晓斌, 谢欣梅. 瑞香科植物药理研究进展 [J]. 河南大学学报: 医学版, 2007, 26(2): 9-11.
- [2] 张薇, 柳润辉, 张川, 等. 瑞香属植物化学成分及其药理与临床作用的研究 [J]. 药学进展, 2005, 29(1): 22-27.
- [3] Kojima H, Sato N, Hatano A, *et al.* Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2355.
- [4] 沈慧. 野花椒挥发性成分及见血清化学成分的研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2011.
- [5] 贾陆, 李东, 敬林林, 等. 黄秋葵石油醚部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 33(8): 1262-1265.
- [6] 张钰. 藏产鳞腺杜鹃化学成分的研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2012.
- [7] 黄帅. 万寿菊中国生物活性成分的研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2007.
- [8] 孙元伟, 唐万侠, 赵明, 等. 紫茄地上部分化学成分研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报, 2012, 28(2): 15-18.
- [9] 殷帅文, 师彦平, 李晓明, 等. 粗枝软骨藻化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 19(6): 944-947.
- [10] 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): 0115-0119.
- [11] Kostova I, Dinchev D, Mikhova B, *et al.* Epoxyconiferyl alcohol from *fraxinus oxycarpa* bark [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(3): 801-802.
- [12] Taninaka H, Takaishia Y, Honda G, *et al.* Terpenoids and aromatic compounds from *Daphne oleoides* ssp. *Oleoides* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(8): 1525-1529.
- [13] Fumiyuki K, Satoshi I, Masaaki S, *et al.* Inhibition of prostaglandin and leukotriene biosynthesis by gingerols and diarylheptanoids [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(2): 387-391.
- [14] 张才煜, 张本刚, 杨秀伟. 亚麻子化学成分及其药理作用研究进展 [J]. 中国新药杂志, 2005, 14(5): 19-24.