

• 化学成分 •

新樟茎的化学成分研究

杨敏杰^{1,2}, 骆世洪¹, 黎胜红^{1*}

1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 目的 研究新樟 *Neocinnamomum delavayi* 茎的化学成分。方法 采用硅胶、MCI、RP-18、Sephadex LH-20 凝胶和半制备 HPLC 等柱色谱方法进行分离纯化, 通过波谱分析鉴定化合物的结构。结果 从新樟茎 80%乙醇提取物中分离得到 17 个化合物, 包括 4 个酚苷、3 个木脂素、6 个倍半萜、3 个黄酮以及 1 个甾醇类化合物, 分别鉴定为 6-*O*-紫丁香酰基-1-*O*-香草酰基-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (1)、6-*O*-乙酰基-1-*O*-(3,4,5-三甲氧基苯基)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (2)、1,6-二-*O*-紫丁香酰基-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (3)、3,4,5-三甲氧基苯基-6-*O*-紫丁香酰基-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (4)、鹅掌楸树脂酚 B 二甲醚 (5)、sesartemin (6)、(+)-9'-*O*-(*E*)-阿魏酰基-5,5'-二甲氧基落叶松脂醇 (7)、oplodiol (8)、柳杉二醇 (9)、4-表柳杉二醇 (10)、7α,11-二羟基-10(14)-杜松烯 (11)、(-)-2,9-丁香烷二醇 (12)、菜豆酸 (13)、儿茶素 (14)、表儿茶素 (15)、反式-二氢槲皮素 (16)、(24*S*)-24-乙基胆甾-3β,5α,6β-三醇 (17)。结论 化合物 1、2 为新的酚苷类化合物, 分别命名为新樟苷 A 和新樟苷 B, 化合物 3~17 为首次从新樟属植物中分离得到。

关键词: 樟科; 新樟; 新樟苷 A; 新樟苷 B; 柳杉二醇; 7α,11-二羟基-10(14)-杜松烯; 儿茶素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2015)06-0791-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.06.002

Chemical constituents in stems of *Neocinnamomum delavayi*YANG Min-jie^{1,2}, LUO Shi-hong¹, LI Sheng-hong¹

1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in the stems of *Neocinnamomum delavayi*. **Methods** The compounds were isolated by silica gel, MCI gel, RP-18, Sephadex LH-20 column chromatographies and semi-preparative HPLC, and the structures were elucidated by spectroscopic analysis. **Results** Seventeen compounds were isolated from the 80% EtOH extract in the stems of *N. delavayi*, including four phenolic glucosides, three lignans, six sesquiterpenoids, three flavonoids, and one sterol. They were identified as 6-*O*-syringoyl-1-*O*-vanilloyl-β-*D*-glucopyranoside (1), 6-*O*-acetyl-1-*O*-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-β-*D*-glucopyranoside (2), 1,6-di-*O*-syringoyl-β-*D*-glucopyranoside (3), 3,4,5-trimethoxyphenyl-6-*O*-syringoyl-β-*D*-glucopyranoside (4), liriorensin B dimethyl ether (5), sesartemin (6), (+)-9'-*O*-(*E*)-feruloyl-5,5'-dimethoxylariciresinol (7), oplodiol (8), cryptomeridiol (9), 4-epicryptomeridiol (10), 7α,11-dihydroxy-cadin-10(14)-ene (11), (-)-clovane-2,9-diol (12), phaseic acid (13), catechin (14), epicatechin (15), trans-dihydroquercetin (16), and (24*S*)-24-ethylcholsta-3β,5α,6β-triol (17). **Conclusion** Compounds 1 and 2 are two new phenolic glucosides named neocinnamosides A and B, respectively, while compounds 3—17 are isolated from the plants of genus *Neocinnamomum* Liou for the first time.

Key words: Lauraceae; *Neocinnamomum delavayi* (Lec.) Liou; neocinnamoside A; neocinnamoside B; cryptomeridiol; 7α,11-dihydroxy-cadin-10(14)-ene; catechin

新樟 *Neocinnamomum delavayi* (Lec.) Liou 又名 Liou 植物, 多年生灌木或小乔木, 在我国主要分布于云南、四川南部及西藏东南部^[1]。新樟叶可入药, 少花新樟, 为樟科(Lauraceae)新樟属 *Neocinnamomum*

收稿日期: 2014-12-30

作者简介: 杨敏杰 (1990—), 女, 硕士在读, 研究方向为植物化学。

*通信作者 黎胜红, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事植物化学研究。E-mail: shli@mail.kib.ac.cn

中药名为三股筋,为昆明民间常用草药,具有祛风湿、舒经络、止血之功效,用于治疗风湿痹症、跌打伤痛、刀伤出血^[2]。目前,关于新樟化学成分的研究仅限于对其叶中挥发性单萜、倍半萜和脂类等成分的报道^[3]。本实验对新樟茎的乙醇提取物进行了化学成分的研究,分离鉴定了17个化合物,包括4个酚苷类:6-*O*-紫丁香酰基-1-*O*-香草酰基- β -D-吡喃葡萄糖苷(6-*O*-syringoyl-1-*O*-vanilloyl- β -D-glucopyranoside, **1**)、6-*O*-乙酰基-1-*O*-(3,4,5-三甲氧基苯基)- β -D-吡喃葡萄糖苷[6-*O*-acetyl-1-*O*-(3,4,5-trimethoxyphenyl)- β -D-glucopyranoside, **2**]、1,6-二-*O*-紫丁香酰基- β -D-吡喃葡萄糖苷(1,6-di-*O*-syringoyl- β -D-glucopyranoside, **3**)、3,4,5-三甲氧基苯基-6-*O*-紫丁香酰基- β -D-吡喃葡萄糖苷(3,4,5-trimethoxyphenyl-6-*O*-syringoyl- β -D-glucopyranoside, **4**); 3个木脂素类:鹅掌楸树脂酚B二甲醚(lirioresinol B dimethyl ether, **5**)、sesartemin(**6**)、(+)-9'-*O*-(*E*)-阿魏酰基-5,5'-二甲氧基落叶松脂醇[(+)-9'-*O*-(*E*)-feruloyl-5,5'-dimethoxylariciresinol, **7**]; 6个倍半萜类:opodioid(**8**)、柳杉二醇(cryptomeridiol, **9**)、4-表柳杉二醇(4-epicryptomeridiol, **10**)、7 α ,11-二羟基-10(14)-杜松烯[7 α ,11-dihydroxy-cadin-10(14)-ene, **11**]、(-)-2,9-丁香烷二醇[(-)-clovane-2,9-diol, **12**]、菜豆酸(phaseic acid, **13**); 3个黄酮类:儿茶素(catechin, **14**)、表儿茶素(epicatechin, **15**)、反式-二氢槲皮素(*trans*-dihydroquercetin, **16**),以及1个甾醇类:(24*S*)-24-乙基胆甾-3 β ,5 α ,6 β -三醇[(24*S*)-24-ethylcholsta-3 β ,5 α ,6 β -triol, **17**]。其中化合物**1**和**2**为2个新的酚苷类化合物,化合物**3**~**17**均为首次从新樟属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Agilent G6230 TOF 质谱仪; Shimadzu UV 2401PC 紫外可见分光光度仪; Jasco P-1020 全自动数字旋光仪; Bruker Tenor 27 型傅里叶变换中红外光谱仪(KBr 压片); Bruker AM-400 和 AV 600 核磁共振光谱仪; Agilent 1200 HPLC 半制备色谱仪,色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈ (Agilent, 250 mm×9.4 mm, 3 mL/min) 和 Thermo Hypersil GOLD C₈ (250 mm×10 mm, 3 mL/min), 检测器为多波长紫外可见检测器; 柱色谱硅胶(200~300 目)和 GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板均为青岛海洋化工厂生产; 薄层显色剂为 10% 硫酸乙醇; MCI 填充材料为 MCI-gel CHP-20P, 由日本东京 Mitsubishi 化学公司生产;

Sephadex LH-20 凝胶为上海 GE healthcare 生产; RP-18 (40~63 μ m) 为德国默克公司生产。

新樟茎采自昆明植物园,由中国科学院昆明植物研究所龚洵教授鉴定为樟科新樟属植物新樟 *Neocinnamomum delavayi* (Lec.) Liou 的茎,标本(No. 201307)保存于中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

新樟茎干燥后 27.0 kg, 粉碎, 80% 乙醇回流提取 3 次, 浓缩至无醇味后得水悬液, 该水悬液以醋酸乙酯萃取, 蒸干, 得醋酸乙酯部分 526.3 g。醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱, 氯仿-丙酮(1:0、9:1、8:2、7:3、1:1、0:1) 梯度洗脱得到 7 个流分 Fr. A~G。Fr. D 经 MCI 柱色谱, 甲醇-水(40%~100%) 梯度洗脱得到 7 个流分 Fr. D1~D7。Fr. D1 经硅胶柱色谱, 氯仿-异丙醇(60:1、30:1、10:1、6:1) 梯度洗脱后得到 6 个流分, 其中流分 4 (Fr. D1-4) 经凝胶 Sephadex LH-20 (甲醇) 分离纯化后得到化合物 **13** (500.2 mg)。Fr. D2 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(5:1~3:1) 梯度洗脱后得到 7 个流分, 其中流分 1 (Fr. D2-1) 经硅胶柱色谱(氯仿-醋酸乙酯 10:1) 后得到化合物 **2** (22 mg) 和 **10** (152.3 mg); 流分 2 (Fr. D2-2) 经半制备 HPLC 分离得到化合物 **8** (5.1 mg, 色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈, 流动相 55% 甲醇-水, t_R =20.6 min); 流分 4 (Fr. D2-4) 经硅胶柱分离后用半制备 HPLC 纯化分别得到化合物 **9** (1.5 mg, 色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈, 流动相 65% 甲醇-水, t_R =6.1 min) 和 **11** (2.3 mg, 色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈, 流动相 35% 乙腈-水, t_R =22.1 min)。Fr. D3 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(5:1~3:1) 梯度洗脱后得到 12 个流分, 其中流分 4 (Fr. D3-4) 以氯仿-醋酸乙酯(10:1) 硅胶柱色谱分离纯化得到化合物 **5** (156.3 mg), 流分 10 (Fr. D3-10) 经硅胶柱色谱氯仿-醋酸乙酯(4:1) 洗脱后再经凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱(丙酮) 得到化合物 **7** (87.0 mg)。Fr. D5 经过反复硅胶柱色谱得化合物 **6** (56.8 mg)。Fr. E 经 MCI 柱色谱, 40%~100% 甲醇-水梯度洗脱得到 7 个流分 Fr. E1~E7。Fr. E2 经反复的硅胶和凝胶柱色谱纯化得到化合物 **4** (215.5 mg)、**12** (20.1 mg)、**16** (110.1 mg)、**17** (3.5 mg) 以及化合物 **1** 和 **3** 的混合组分, 该混合物经 HPLC 半制备(色谱柱为 Thermo Hypersil GOLD C₈, 流动相 20% 乙腈-水) 得到化合物 **1** (120.1 mg, t_R =

24.4 min) 和 **3** (82.5 mg, t_R = 25.7 min)。Fr. E5 经凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱 (氯仿-甲醇 1:1) 后再经 RP-18 柱色谱, 10%~95% 甲醇-水梯度洗脱, 于 15% 甲醇流分中得到化合物 **14** (8.7 g), 25% 甲醇流分中得到化合物 **15** (10.5 g)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色固体。 $[\alpha]_D^{20}$ -19.1° (c 0.11, MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 207 (3.76), 219 (3.82), 269 (3.49), 290 (3.39)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 430, 2 925, 1 713, 1 610, 1 516, 1 463, 1 427, 1 337, 1 286, 1 217, 1 115, 1 076, 763, 566。ESI-MS m/z : 509 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 提示相对分子质量为 510。HR-ESI-MS 显示 m/z : 509.129 5 $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_{13}$, 计算值 509.129 5), 确定分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$, 不饱和度为 11。在 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) 中, δ_{H} 7.57 (1H, d, J = 2.7 Hz), 7.62 (1H, dd, J = 8.3, 2.7 Hz) 和 6.90 (1H, d, J = 8.3 Hz) 提示分子中存在 1 个 ABX 质子耦合系统的苯环; δ_{H} 7.31 (2H, s) 的信号为 2 个对称的苯环质子;

δ_{H} 5.74 (1H, d, J = 7.3 Hz) 的信号为糖的端基质子, 其耦合常数表明该糖为 β 构型; δ_{H} 3.52~4.69 的信号为糖的其他质子; δ_{H} 3.89 (3H, s) 和 3.87 (6H, s) 的信号提示分子中存在 3 个甲氧基, 且其中 2 个处于对称的化学环境。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) 中显示了 23 个碳信号, 包括 9 个季碳、10 个叔碳、1 个仲碳和 3 个甲基信号 (表 1), 结合氢谱数据, 推测该化合物由 1 个 3, 4 位氧取代的苯甲酰基、1 个 3, 4, 5 位氧取代的苯甲酰基和 1 个葡萄糖基组成。化合物 **1** 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与 1,6-二-*O*-紫丁香酰基- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(**3**)非常相似 (图 1), 不同之处在于化合物 **1** 中少了 1 个甲氧基取代, 从而使其对称性减小, 表现为 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图中信号数目增加, 表明化合物 **1** 中存在香草酰基和紫丁香酰基。在化合物 **1** 的 HMBC 谱图中, 葡萄糖基的 H-1 (δ_{H} 5.74) 和 H-6 (δ_{H} 4.30, 4.69) 分别与 δ_{C} 165.4 和 166.5 处的酯羰基碳相关 (图 2), 提示香草酰基和紫丁香酰基分别与葡萄糖的 1-OH 和

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据
Table 1 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compounds **1** and **2**

碳位	1		2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1	5.74 (1H, d, J = 7.3 Hz)	95.8	4.93 (1H, d, J = 7.7 Hz)	102.1
2	3.61 (1H, m)	73.8	3.44 (1H, m)	74.5
3	3.62 (1H, m)	77.9	3.51 (1H, m)	77.8
4	3.52 (1H, m)	71.5	3.39 (1H, m)	71.1
5	3.83 (1H, m)	75.9	3.73 (1H, m)	74.9
6	4.30 (1H, dd, J = 11.9, 6.9 Hz) 4.69 (1H, dd, J = 11.9, 1.6 Hz)	64.7	4.14 (1H, dd, J = 11.9, 6.9 Hz) 4.48 (1H, dd, J = 11.9, 1.9 Hz)	64.6
1'		121.2		155.1
2', 6'	7.31 (2H, s)	108.0	6.40 (2H, s)	95.5
3', 5'		148.3		154.5
4'		141.7		134.4
7'		166.5		
1''		121.8		
2''	7.57 (1H, d, J = 2.7 Hz)	113.5		
3''		148.1		
4''		152.6		
5''	6.90 (1H, d, J = 8.3 Hz)	115.6		
6''	7.62 (1H, dd, J = 8.3, 2.7 Hz)	125.2		
7''		165.4		
3', 5'-OMe	3.87 (6H, s)	56.6	3.79 (6H, s)	56.3
4'-OMe			3.64 (3H, s)	60.5
3''-OMe	3.89 (3H, s)	56.3		
-OAc			1.99 (3H, s)	20.7, 171.0

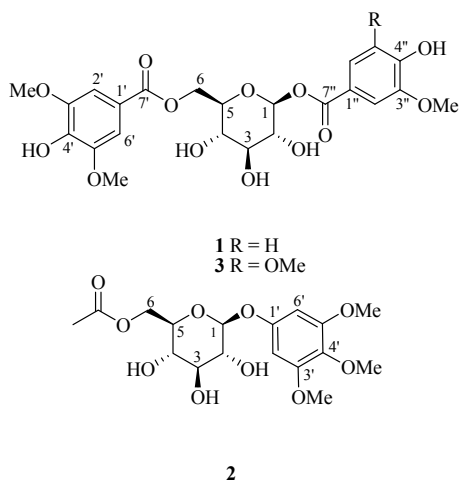


图1 化合物1~3的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—3

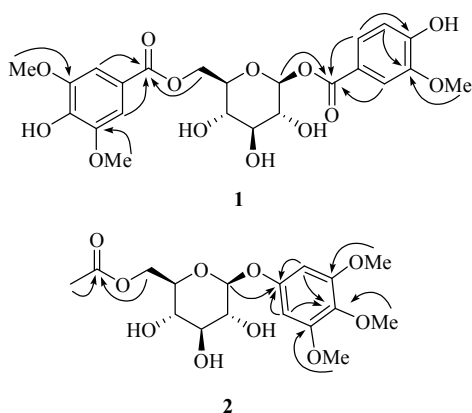


图2 化合物1和2的主要HMBC相关

Fig. 2 Key HMBC correlations of compounds 1 and 2

6-OH 相连。由此, 化合物 1 的结构确定为 6-*O*-紫丁香酰基-1-*O*-香草酰基-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (图 1), 并命名为新樟苷 A。

化合物 2: 白色固体。 $[\alpha]_D^{19} -75.0^\circ$ (c 0.07, MeOH)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 204 (3.65), 224 (3.03), 272 (2.11)。ESI-MS m/z : 411 $[M+Na]^+$, 提示相对分子质量为 388。HR-ESI-MS 显示 m/z : 411.127 2 $[M+Na]^+$ ($C_{17}H_{24}O_{10}Na$, 计算值 411.126 7), 确定分子式为 $C_{17}H_{24}O_{10}$, 不饱和度为 6。 1H -NMR (600 MHz, CD_3COCD_3) 中, δ_H 6.40 (2H, s) 的信号为 2 个对称的芳环质子; δ_H 4.93 (1H, d, $J = 7.7$ Hz), 4.48 (1H, dd, $J = 11.9, 1.9$ Hz), 4.14 (1H, dd, $J = 11.9, 6.9$ Hz), 3.73 (1H, m), 3.51 (1H, m), 3.44 (1H, m), 3.39 (1H, m) 的信号为糖基质子, 其中端基质子 (δ_H 4.93) 的耦合常数表明该糖为 β 构型; δ_H 3.79 (6H, s) 和 3.64 (3H, s) 的信号为 3 个甲氧基质子, 其中 2 个处于对

称的化学环境; δ_H 1.99 (3H, s) 的信号为乙酰基甲基。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) 谱显示有 17 个碳信号, 包括 5 个季碳, 其中 1 个为酯羰基碳 (δ_C 171.0); 7 个叔碳, 其中 5 个为糖基碳 (δ_C 102.2, 77.7, 74.9, 74.5 和 71.1), 2 个为芳环碳; 1 个氧取代仲碳 (δ_C 64.6) 和 4 个甲基 (表 1)。结合氢谱数据, 推测该化合物由 1 个 1,3,4,5-四氧取代的苯基、1 个葡萄糖基以及 1 个乙酰基组成。在化合物 2 的 HMBC 谱图中, 葡萄糖端基质子 (δ_H 4.93) 与 δ_C 155.1 处的碳相关, δ_H 4.48 和 4.14 处的质子 (H_2 -6) 与 δ_C 171.0 处的碳相关, 表明 1,3,4,5-四氧取代苯基和乙酰基分别与葡萄糖基的 C-1 位和 C-6 位相连。 δ_H 6.40 处的质子 (H_2 -2' 和 6') 与 δ_C 134.4 处的碳有较强的 HMBC 相关, 而与 δ_C 155.1 处的碳相关较弱, 表明 δ_C 155.1 处为苯环的 C-1, 而 δ_C 134.4 处为苯环的 C-4。3 个甲氧基的质子分别与 δ_C 154.5 和 134.4 处的碳相关, 说明这 3 个甲氧基分别取代苯环的 C-3、C-4 和 C-5 位上。由此, 化合物 2 的结构被最终确定为 6-*O*-乙酰基-1-*O*-(3,4,5-三甲氧基苯基)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (图 1), 命名为新樟苷 B。

化合物 3: 无色固体。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.35 (2H, s, H-2'', 6''), 7.31 (2H, s, H-2', 6'), 5.73 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1), 4.69 (1H, dd, $J = 11.8, 1.8$ Hz, H-6b), 4.31 (1H, dd, $J = 11.8, 6.9$ Hz, H-6a), 3.88 (6H, s, 3', 5'-OMe), 3.87 (6H, s, 3'', 5''-OMe), 3.84 (1H, m, H-5), 3.61 (2H, m, H-2, 3), 3.52 (1H, m, H-4); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 165.5 (C-7''), 165.4 (C-7'), 148.4 (C-3', 5'), 148.3 (C-3'', 5''), 142.2 (C-4'), 141.7 (C-4''), 121.2 (C-1''), 120.4 (C-1'), 108.4 (C-2', 6'), 108.0 (C-2'', 6''), 95.9 (C-1), 77.8 (C-3), 76.0 (C-5), 73.8 (C-2), 71.5 (C-4), 64.7 (C-6), 56.7 (3', 5'-OMe), 56.6 (3'', 5''-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 3 为 1,6-二-*O*-紫丁香酰基-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 4: 白色粉末。 1H -NMR (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.29 (2H, s, H-2'', 6''), 6.36 (2H, s, H-2', 6'), 4.99 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1), 4.75 (1H, dd, $J = 11.9, 2.0$ Hz, H-6a), 4.40 (1H, m, H-6b), 3.89 (1H, m, H-2), 3.82 (6H, s, 3'', 5''-OMe), 3.63 (6H, s, 3', 5'-OMe), 3.60 (3H, s, 4'-OMe), 3.56 (1H, m, H-3), 3.51 (1H, m, H-5), 3.49 (1H, m, H-4); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 166.6 (C-7''), 155.0 (C-3', 5'), 154.5 (C-1'), 148.3 (C-3'', 5''), 141.7 (C-4''), 134.3

(C-4'), 121.1 (C-1''), 107.9 (C-2'', 6''), 102.0 (C-1), 95.4 (C-2', 6'), 77.6 (C-3), 75.1 (C-5), 74.5 (C-2), 71.4 (C-4), 64.9 (C-6), 60.5 (4'-OMe), 56.6 (3''-OMe), 56.6 (5''-OMe), 56.1 (3'-OMe), 56.1 (5'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为 3,4,5-三甲氧基苯基-6-*O*-紫丁香酰基- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 无色针晶(丙酮)。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 6.69 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.70 (2H, d, J = 4.0 Hz, H-7, 7'), 4.25 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.87 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.81 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OMe), 3.69 (6H, s, 4, 4'-OMe), 3.09 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 154.3 (C-3, 5, 3', 5'), 138.5 (C-4, 4'), 138.2 (C-1, 1'), 103.9 (C-6, 2, 6', 2'), 86.5 (C-7, 7'), 72.5 (C-9, 9'), 60.4 (4, 4'-OMe), 56.3 (3, 5, 3', 5'-OCH₃), 55.3 (C-8, 8')。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为鹅掌揪树脂酚 B 二甲醚。

化合物 **6**: 黄色油状物。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 6.69 (2H, s, H-2, 6), 6.65 (1H, s, H-6'), 6.57 (1H, s, H-2'), 5.94 (2H, s, OCH₂O), 4.67 (2H, dd, J = 13.3, 5.1 Hz, H-7, 7'), 4.23 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.86 (3H, s, 5'-OMe), 3.84 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.81 (6H, s, 3, 5-OMe), 3.69 (3H, s, 4-OMe), 3.07 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 154.3 (C-3, 5), 149.9 (C-3'), 144.5 (C-5'), 138.4 (C-4), 138.2 (C-1), 137.6 (C-1'), 135.2 (C-4'), 106.6 (C-6'), 103.9 (C-2, 6), 102.1 (OCH₂O), 100.6 (C-2'), 86.5 (C-7'), 86.4 (C-7), 72.4 (C-9, 9'), 60.4 (4-OMe), 56.8 (5'-OMe), 56.3 (3, 5-OMe), 55.3 (C-8), 55.2 (C-8')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为 sesartemin。

化合物 **7**: 淡黄色油状物。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.52 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7''), 7.27 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2''), 7.12 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6''), 6.87 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5''), 6.68 (2H, s, H-2', 6'), 6.55 (2H, s, H-2, 6), 6.38 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8''), 4.81 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-7'), 4.53 (1H, dd, J = 11.2, 6.6 Hz, H-9'a), 4.30 (1H, dd, J = 11.2, 7.7 Hz, H-9'b), 4.04 (1H, dd, J = 8.3, 6.7 Hz, H-9a), 3.90 (3H, s, 3''-OMe), 3.78 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OMe), 3.75 (1H, dd, J = 8.3, 6.9 Hz, H-9b), 2.90 (1H, dd, J = 13.6, 5.0 Hz, H-7), 2.81 (1H, m, H-8), 2.62 (1H, m, H-8'), 2.57 (1H, dd, J = 13.6, 11.1 Hz, H-7); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 167.3 (C-9''), 150.0 (C-4''),

148.6 (C-3''), 148.6 (C-3', 5'), 148.5 (C-3, 5), 145.9 (C-7''), 135.9 (C-4'), 135.0 (C-1'), 134.6 (C-4), 131.8 (C-1), 127.2 (C-1''), 123.8 (C-6''), 116.0 (C-8''), 115.5 (C-5''), 111.2 (C-2''), 106.7 (C-2, 6), 104.1 (C-2', 6'), 84.3 (C-7'), 73.1 (C-9), 63.3 (C-9'), 56.5 (3, 5, 3', 5'-OMe), 56.2 (3''-OMe), 50.3 (C-8'), 43.5 (C-8), 34.1 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为 (+)-9'-*O*-(*E*)-阿魏酰基-5,5'-二甲氧基落叶松脂醇。

化合物 **8**: 无色针晶(丙酮)。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 5.29 (1H, m, H-8), 3.21 (1H, m, H-1), 1.13 (3H, s, H-14), 1.00 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-12), 0.99 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-13), 0.96 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 142.9 (C-7), 117.0 (C-8), 79.9 (C-1), 70.5 (C-4), 47.3 (C-5), 41.6 (C-2), 40.5 (C-3), 38.6 (C-10), 35.8 (C-11), 30.2 (C-14), 27.9 (C-6), 23.8 (C-9), 22.1 (C-12), 21.5 (C-13), 12.0 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为 oplodiol。

化合物 **9**: 白色粉末。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 1.13 (3H, s, H-12), 1.12 (3H, s, H-13), 1.04 (3H, s, H-14), 0.86 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 72.0 (C-11), 71.5 (C-4), 55.5 (C-5), 50.9 (C-7), 45.8 (C-9), 44.3 (C-3), 42.1 (C-1), 35.1 (C-10), 27.9 (C-13), 27.5 (C-12), 23.2 (C-8), 22.9 (C-14), 22.2 (C-6), 20.9 (C-2), 19.1 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为柳杉二醇。

化合物 **10**: 无色块状结晶(丙酮)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 1.21 (6H, s, H-12, 13), 1.17 (3H, s, H-14), 1.02 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 73.2 (C-11), 72.3 (C-4), 51.8 (C-5), 50.1 (C-7), 44.0 (C-3), 41.7 (C-9), 41.5 (C-1), 33.8 (C-10), 30.4 (C-14), 27.6 (C-13), 27.0 (C-12), 22.6 (C-8), 21.5 (C-6), 18.8 (C-15), 18.2 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为 4-表柳杉二醇。

化合物 **11**: 白色粉末。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 1.11 (3H, s, H-15), 1.10 (3H, s, H-13), 1.09 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 152.5 (C-1), 108.6 (C-14), 81.3 (C-7), 73.2 (C-11), 49.9 (C-5), 46.7 (C-10), 45.6 (C-4), 40.9 (C-6), 36.2 (C-2), 27.8 (C-13), 27.5 (C-12), 26.8 (C-9), 26.5 (C-8), 25.7 (C-3), 24.2 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为 7 α ,11-二羟基-10(14)-杜松烯。

化合物 **12**: 无色针晶 (丙酮)。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 3.71 (1H, m, H-2), 3.22 (1H, m, H-9), 1.01 (3H, s, H-14), 0.91 (3H, s, H-15), 0.85 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 80.8 (C-2), 74.9 (C-9), 51.4 (C-5), 48.5 (C-3), 45.3 (C-1), 37.6 (C-4), 36.4 (C-12), 35.4 (C-8), 34.1 (C-6), 31.9 (C-14), 29.2 (C-15), 27.5 (C-11), 27.2 (C-10), 25.8 (C-13), 21.5 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为 (-)-2,9-丁香烷二醇。

化合物 **13**: 白色片状结晶 (丙酮)。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 8.17 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-4), 6.65 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-5), 5.77 (1H, s, H-2), 3.92 (1H, dd, J = 7.6, 2.9 Hz, H-8'a), 3.63 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-8'b), 2.81 (1H, d, J = 17.6 Hz, H-3'a), 2.72 (1H, dd, J = 17.8, 2.5 Hz, H-5'a), 2.39 (1H, dd, J = 17.6, 2.4 Hz, H-3'b), 2.32 (1H, dd, J = 17.8, 2.5 Hz, H-5'b), 2.09 (3 H, d, J = 0.8 Hz, H-6), 1.18 (3H, s, H-7'), 1.00 (3H, s, H-9'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 208.0 (C-4'), 167.2 (C-1), 151.2 (C-3), 134.3 (C-5), 131.8 (C-4), 118.6 (C-2), 86.9 (C-2'), 82.8 (C-1'), 77.9 (C-8'), 53.7 (C-3'), 52.8 (C-5'), 49.3 (C-6'), 21.2 (C-6), 19.5 (C-7'), 15.8 (C-9')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为菜豆酸。

化合物 **14**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.81 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 6.74 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.68 (1H, dd, J = 8.1, 1.6 Hz, H-6'), 5.90 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 5.83 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 4.54 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-2), 3.95 (1H, m, H-3), 2.82 (1H, dd, J = 16.2, 5.4 Hz, H-4a), 2.48 (1H, dd, J = 16.2, 8.2 Hz, H-4b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 157.8 (C-7), 157.6 (C-5), 156.9 (C-9), 146.2 (C-4'), 146.2 (C-3'), 132.2 (C-1'), 120.1 (C-6'), 116.1 (C-5'), 115.2 (C-2'), 100.8 (C-10), 96.3 (C-6), 95.5 (C-8), 82.8 (C-2), 68.8 (C-3), 28.5 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为儿茶素。

化合物 **15**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.94 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 6.76 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.72 (1H, dd, J = 8.1, 1.6 Hz, H-6'), 5.91 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 5.89 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 4.77 (1H, s, H-2), 4.13 (1H, m, H-3), 2.83 (1H, dd, J = 16.8, 4.4 Hz, H-4a), 2.70 (1H, dd, J = 16.6, 1.9 Hz, H-4b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 158.0

(C-7), 157.6 (C-5), 157.4 (C-9), 145.9 (C-4'), 145.7 (C-3'), 132.3 (C-1'), 119.4 (C-6'), 115.9 (C-5'), 115.3 (C-2'), 100.1 (C-10), 96.4 (C-6), 95.9 (C-8), 79.8 (C-2), 67.5 (C-3), 29.3 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **15** 为表儿茶素。

化合物 **16**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.06 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.90 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 5.98, 5.93 (各 1H, d, J = 2.1 Hz, H-6, 8), 5.01 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-2), 4.61 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 198.1 (C-4), 167.8 (C-7), 164.9 (C-5), 164.0 (C-8a), 146.5, 145.7 (C-3', 4'), 129.7 (C-1'), 120.8 (C-6'), 115.8 (C-5'), 115.7 (C-2'), 101.4 (C-4a), 97.0 (C-6), 95.9 (C-8), 84.4 (C-2), 73.1 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **16** 为反式-二氢槲皮素。

化合物 **17**: 白色粉末。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 1.14 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.84 (3H, d, J = 7.4 Hz, H-29), 0.83 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-26), 0.80 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 75.1 (C-6), 74.7 (C-5), 66.6 (C-3), 55.6 (C-14), 55.5 (C-17), 45.3 (C-24), 44.7 (C-9), 42.1 (C-13), 39.6 (C-4), 39.5 (C-12), 37.5 (C-10), 35.6 (C-20), 33.4 (C-7), 33.3 (C-22), 31.7 (C-2), 29.8 (C-1), 29.8 (C-8), 28.5 (C-25), 27.6 (C-16), 25.3 (C-23), 23.5 (C-15), 22.4 (C-28), 20.5 (C-11), 18.7 (C-27), 17.9 (C-26), 17.8 (C-21), 15.7 (C-19), 11.1 (C-29), 10.9 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **17** 为 (24S)-24-乙基胆甾-3 β ,5 α ,6 β -三醇。

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31卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [3] 温鸣章, 任维俭, 伍岳宗, 等. 少官桂精油化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1990, 2(3): 54-58..
- [4] Chang J M, Shen C C, Huang Y L, *et al.* Two new glycosides from *Leonurus japonicus* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2010, 12(9): 740-744.
- [5] Pan H F, Lundgren L N. Rhododendrol glycosides and phenyl glucoside esters from inner bark of *Betula pubescens* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(1): 79-83.
- [6] Lee D H, Kwon S Y, Woo M H, *et al.* Phytochemical

- studies on *Magnoliae Flos* (I) isolation of lignans from the flower buds of *Magnolia biondii* [J]. *Nat Prod Sci*, 2013, 19(2): 160-165.
- [7] Tulake A J, Jiang Y, Tu P F. Nine lignans from *Artemisia absinthium* L [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2012, 21(4): 360-364.
- [8] Chen J J, Wang T Y, Hwang T L. Neolignans, a coumarinolignan, lignan derivatives, and a chromene: Anti-inflammatory constituents from *Zanthoxylum avicennae* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(2): 212-217.
- [9] Xie W D, Miao Y L, Lai P X, *et al.* Sesquiterpenoids from *Petasites tatewakianus* [J]. *Chem Nat Compd*, 2011, 47(5): 850-851.
- [10] Zhu W M, Zhao Q, Li S L, *et al.* Sesquiterpenoids from *Hedychium yunnanense* and *Porana discifera*, and the structural revision of two sesquiterpenoids from *Laggera pterodonta* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(3): 277-283.
- [11] 钟艳霞, 黄日明, 周孝君, 等. 交趾黄檀心材化学成分的
研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(11): 1515-1518.
- [12] El-Askary H I, Meselhy M R, Galal A M. Sesquiterpenes from *Cymbopogon proximus* [J]. *Molecules*, 2003, 8(9): 670-677.
- [13] Xu Y, Zhang H W, Yu C Y, *et al.* Norcyperone, a novel skeleton norsesquiterpene from *Cyperus rotundus* L. [J]. *Molecules*, 2008, 13(10): 2474-2481.
- [14] 杨晓波, 杨盛鑫, 李敏一, 等. 印度红树植物木果楝种子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 846-851.
- [15] 万春鹏, 周寿然. 红槭树枝条酚类成分及其抗氧化和抑制 α -葡萄糖苷酶活性研究 [J]. 中草药, 2013, 44(11): 1391-1396.
- [16] Kiehlmann E, Li E P M. Isomerization of dihydroquercetin [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(3): 450-455.
- [17] Das B, Srinivas K. Studies on marine chemicals. 4. Isolation of cholesterol derivatives from the marine sponge *Spirastrella inconstans* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(9): 1310-1312.