

及己根的化学成分研究

陈芳有^{1,2}, 陈俊杰¹, 周 健², 张东明², 张雪莲¹, 罗永明^{1*}

1. 江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004

2. 中国医学科学院 北京协和医学院药物研究所 天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 北京 100050

摘要: 目的 对金粟兰属植物及己 *Chloranthus serratus* 根乙醇提取物的化学成分进行研究。方法 利用多种色谱技术从及己根的氯仿萃取物中分离得到 15 个化合物。结果 通过理化性质和波谱数据鉴定其结构为 1 α ,9 α -二羟基-8,12-环氧桉叶-4,7,11-三烯-6-酮 (1)、1 β ,5 α -愈创木-4 β ,10 α -二醇-6-酮 (2)、zedoalactone A (3)、multistalactone C (4)、1 β ,8 β -二羟基-桉叶-3,7(11)-二烯-8 α ,12-内酯 (5)、1 β ,8 β -二羟基-桉叶-4(15),7(11)-二烯-8 α ,12-内酯 (6)、水合菝葜醇 (7)、伞形花内酯 (8)、异嗪皮啶 (9)、5-甲氧基-6,7-二甲氧基香豆素 (10)、*N-p*-香豆酰酪胺 (11)、*N*-反式-阿魏酰基酪胺 (12)、*N*-顺式-阿魏酰基酪胺 (13)、儿茶素 (14)、7-羟基-5,8-二甲氧基二氢黄酮 (15)。结论 化合物 2、5~7、10、14、15 为首次从金粟兰属植物中分离得到, 化合物 1、3、4 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 及己; 金粟兰属; 1 β ,5 α -愈创木-4 β ,10 α -二醇-6-酮; 水合菝葜醇; 儿茶素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2015)20-3004-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.20.007

Chemical constituents from roots of *Chloranthus serratus*

CHEN Fang-you^{1,2}, CHEN Jun-jie¹, ZHOU Jian², ZHANG Dong-ming², ZHANG Xue-lian¹, LUO Yong-ming¹

1. School of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. State Key Laboratory of Bioactive Substance and Function of Natural Medicines, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Beijing 100050, China

Abstract: Objective To study chemical constituents contained in the ethanol extracts from the roots of *Chloranthus serratus*. **Methods** Fifteen compounds were separated from the roots of *M. serratus* by using various chromatographic techniques. **Results** Their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectral data as 1 α ,9 α -dihydroxy-8,12-expoxy-eudesma-4,7,11-trien-6-one (1), 1 β ,5 α -guaiane-4 β ,10 α -diol-6-one (2), zedoalactone E (3), multistalactone C (4), 1 β ,8 β -dihydroxy-eudesman-3,7(11)-dien-8 α ,12-olide (5), 1 β ,8 β -dihydroxy-eudesman-4(15),7(11)-dien-8 α ,12 olide (6), sobrerol (7), umbelliferone (8), isofraxidin (9), 5-methoxy-6,7-methylene-dioxy coumarin (10), *trans-N-p*-coumaroyl tyramine (11), *N-trans*-feruloyl tyramin (12), *N-cis*-feruloyl tyramin (13), catechin (14), and 7-hydroxy-5,8-dimethoxyflavanone (15). **Conclusion** Compounds 2, 5—7, 10, 14 and 15 are obtained from the plants of *Chloranthus* Sw. for the first time, and compounds 1, 3, and 4 are isolated from *C. serratus* for the first time.

Key words: *Chloranthus serratus* (Thunb.) Roem et Schult; *Chloranthus* Sw.; 1 β ,5 α -guaiane-4 β ,10 α -diol-6-one; sobrerol; catechin

及己 *Chloranthus serratus* (Thunb.) Roem et Schult 为金粟兰科 (Chloranthaceae) 金粟兰属 *Chloranthus* Sw. 植物, 以根或全草入药, 生长于海拔 280~1 800 m 的山地林下湿润处和山谷溪边草丛中, 分布于我国安徽、浙江、湖南及华南等地^[1]。其具有舒筋活络、祛风止痛、消肿解毒等功效, 常用于治疗跌打损伤、风湿腰腿痛、疮疡肿毒、毒蛇

咬伤^[2]。已有研究显示金粟兰属植物富含倍半萜类、二萜类、倍半萜二聚体类、香豆素类、酰胺类等结构多样的代谢产物^[3]。本研究从及己根氯仿萃取物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 1 α ,9 α -二羟基-8,12-环氧桉叶-4,7,11-三烯-6-酮 (1 α ,9 α -dihydroxy-8,12-expoxy-eudesma-4,7,11-trien-6-one, 1)、1 β ,5 α -愈创木-4 β ,10 α -二醇-6-酮 (1 β ,5 α -guaiane-4 β ,10 α -

收稿日期: 2015-06-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21262019); 江西省高等学校科技落地计划项目 (KJLD13064)

*通信作者 罗永明 Tel: (0791)87118850 E-mail: loym999@163.com

diol-6-one, **2**)、zedoalactone A (**3**)、multistalactone C (**4**)、1 β ,8 β -二羟基-桉叶-3,7(11)-二烯-8 α ,12-内酯 [1 β ,8 β -dihydroxy-eudesman-3,7(11)-dien-8 α ,12-olide, **5**]、1 β ,8 β -二羟基-桉叶-4(15),7(11)-二烯-8 α ,12-内酯 [1 β ,8 β -dihydroxy-eudesman-4(15),7(11)-dien-8 α ,12-olide, **6**]、水合蒎醇 (sobrerol, **7**)、伞形花内酯 (umbelliferone, **8**)、异嗪皮啉 (isofraxidin, **9**)、5-甲氧基-6,7-亚甲二氧基香豆素 (5-methoxy-6,7-methylene-dioxycoumarin, **10**)、*N-p*-香豆酰酪胺 (*trans-N-p*-coumaroyl tyramine, **11**)、*N*-反式-阿魏酰基酪胺 (*N-trans*-feruloyl tyramine, **12**)、*N*-顺式-阿魏酰基酪胺 (*N-cis*-feruloyl tyramine, **13**)、儿茶素 (catechin, **14**)、7-羟基-5,8-二甲氧基二氢黄酮 (7-hydroxy-5,8-dimethoxyflavanone, **15**)。化合物 **2**、**5**~**7**、**10**、**14**、**15** 为首次从金粟兰属植物中分离得到, 化合物 **1**、**3**、**4** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Agilent 1100 系列 LC/MSD Trap-SL 型质谱仪; INOVA-400、INOVA-500 核磁共振仪 (美国 Varian 公司); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品; D101 型大孔吸附树脂为天津海光化工有限公司生产; 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; Buchi R-205 型旋转蒸发器; 中压液相色谱仪 (Buchi Gradient Former B-687, RP C₁₈, 43~60 μ m, Pharmacia 公司) Agilent 1100 和 Shimadzu LC-6AD 高效液相色谱仪 (YMC 公司 PackODS-A C₁₈ 制备柱, 250 mm $\times$ 20 mm, 5 μ m); 所用试剂均为分析纯或色谱纯。

药材于 2012 年 10 月采自江西修水, 由江西中医药大学赖学文教授鉴定为金粟兰科金粟兰属植物及已 *Chloranthus serratus* (Thunb.) Roem et Schult, 凭证标本 (20121016) 保存于江西中医药大学标本室。

2 提取与分离

干燥的及已根 4 kg, 粉碎 95%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h。提取液减压回收溶剂得到浸膏 268 g。取浸膏分散于 1 L 水中, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取 4 次, 每次 500 mL, 减压回收溶剂后得到石油醚萃取物 (18.5 g)、氯仿萃取物 (153 g)、醋酸乙酯萃取物 (15.3 g), 正丁醇萃取物 (32.3 g) 和水相部位 (57.2 g)。

氯仿萃取物 (153 g) 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (20:1 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱, 得到 10 个组分 A~J。组分 F (15.6 g) 经 D101 型大孔树脂 (30%、

50%、70%、100% 甲醇) 洗脱, 得到 4 个亚组分 F₁~F₄, F₃ (4.5 g) 经 ODS 分别用甲醇-水 (40%、50%、60%、70% 和 100%), 得到 F_{3a}~F_{3e}。F_{3b} (1.65 g) 经中压液相制备 (甲醇-水为流动相), 得到 F_{3b1}~F_{3b8}。F_{3b3} 经制备液相色谱 (25% 乙腈) 分离, 得到化合物 **1** (5.2 mg)、**2** (2.2 mg)、**3** (1.3 mg); F_{3b5} 经制备液相色谱 (45% 甲醇) 分离, 得到化合物 **4** (10.2 mg) 和 **5** (3.5 mg), F_{3b7} 经制备液相色谱 (25% 乙腈) 分离, 得到化合物 **6** (3.3 mg)、**7** (2.5 mg)。组分 H (12.3 g) 经 D101 型大孔树脂 (甲醇-水 30%、50%、70%、100%) 洗脱, 得到 4 个亚组分 H₁~H₄。H₂ (4.32 g) 经中压液相制备 (甲醇-水为流动相), 得到 H_{2a}~H_{2f}。H_{2e} (1.21 g) 经 Sephadex LH-20, 得到组分 H_{2e1}~H_{2e3}; H_{2e2} 经制备液相色谱 (18% 乙腈) 分离, 得到化合物 **8** (3 mg)、**9** (1.8 mg)、**10** (2.2 mg); H_{2e3} 经制备液相色谱 (35% 甲醇) 分离, 得到化合物 **11** (24 mg)、**12** (6.3 mg) 和 **13** (3.5 mg), H_{2d} 经制备液相色谱 (18% 乙腈) 分离, 得到化合物 **14** (3.5 mg)、**15** (1.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, 分子式为 C₁₅H₁₈O₄, ESI-MS *m/z*: 285 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 4.22 (1H, m, H-1), 2.25 (1H, m, H-2 α), 2.20 (1H, m, H-2 β), 1.55 (1H, m, H-3 α), 1.63 (1H, m, H-3 β), 4.42 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, H-9), 7.48 (1H, s, H-12), 2.14 (3H, s, 13-CH₃), 1.97 (3H, s, 14-CH₃), 0.85 (3H, s, 15-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 66.2 (C-1), 33.6 (C-2), 25.9 (C-3), 148.3 (C-4), 132.6 (C-5), 186.7 (C-6), 119.4 (C-7), 165.2 (C-8), 65.5 (C-9), 47.0 (C-10), 118.6 (C-11), 140.5 (C-12), 9.1 (C-13), 22.5 (C-14), 19.5 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为 1 α ,9 α -二羟基-8,12-环氧桉叶-4,7,11-三烯-6-酮。

化合物 **2**: 白色粉末, 分子式为 C₁₅H₂₆O₃, ESI-MS *m/z*: 277 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 2.71 (1H, m, H-1), 1.13 (1H, m, H-2 α), 1.60 (1H, m, H-2 β), 1.86 (1H, m, H-3 α), 1.50 (1H, m, H-3 β), 2.96 (1H, brd, *J* = 8.0 Hz, H-5), 2.66 (1H, dd, *J* = 10.4, 8.8 Hz, H-7), 1.74 (1H, m, H-8 α), 0.92 (1H, m, H-8 β), 1.37 (2H, m, H-9), 1.73 (1H, m, H-11), 0.74 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, 12-CH₃), 0.81 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, 13-CH₃), 1.01 (3H, s, 14-CH₃), 1.20 (3H, s, 15-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 50.7 (C-1), 25.6

(C-2), 38.3 (C-3), 79.6 (C-4), 67.5 (C-5), 215.6 (C-6), 57.9 (C-7), 25.2 (C-8), 32.8 (C-9), 72.6 (C-10), 31.1 (C-11), 22.1 (C-12), 19.9 (C-13), 31.7 (C-14), 24.4 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为 1 β ,5 α -愈创木-4 β ,10 α -二醇-6-酮。

化合物 **3**: 白色粉末, 分子式为 $C_{15}H_{22}O_4$, ESI-MS m/z : 289 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.05 (1H, m, H-1), 1.73 (2H, m, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.75 (1H, m, H-5), 2.55 (1H, m, H-6 α), 2.48 (1H, m, H-6 β), 5.02 (1H, m, H-8), 1.23 (1H, m, H-9 α), 2.40 (1H, m, H-9 β), 1.65 (3H, s, 13-CH₃), 1.11 (3H, s, 14-CH₃), 1.09 (3H, s, 15-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 50.0 (C-1), 25.1 (C-2), 40.3 (C-3), 79.6 (C-4), 49.3 (C-5), 30.7 (C-6), 165.9 (C-7), 80.5 (C-8), 46.4 (C-9), 70.5 (C-10), 119.3 (C-11), 174.1 (C-12), 7.6 (C-13), 23.7 (C-14), 23.5 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 zedoalactone A。

化合物 **4**: 白色粉末, 分子式为 $C_{15}H_{20}O_4$, ESI-MS m/z : 287 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.37 (1H, m, H-2 α), 2.68 (1H, m, H-2 β), 1.74 (1H, m, H-3 α), 1.91 (1H, m, H-3 β), 1.68 (1H, m, H-5), 2.21 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-6 α), 2.99 (1H, dd, $J = 14.0, 3.2$ Hz, H-6 β), 4.89 (1H, m, H-8), 2.48 (1H, m, H-9), 1.69 (3H, s, 13-CH₃), 1.45 (3H, s, 14-CH₃), 1.20 (3H, s, 15-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 212.4 (C-1), 34.7 (C-2), 40.1 (C-3), 69.2 (C-4), 52.9 (C-5), 22.1 (C-6), 163.3 (C-7), 77.7 (C-8), 42.5 (C-9), 46.5 (C-10), 118.4 (C-11), 173.9 (C-12), 8.0 (C-13), 22.8 (C-14), 17.7 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 multistalactone C。

化合物 **5**: 白色结晶 (甲醇), 分子式为 $C_{15}H_{20}O_4$, mp 178~180 °C, ESI-MS m/z : 287 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.27 (1H, m, H-1), 2.03 (1H, m, H-2 α), 2.10 (1H, m, H-2 β), 5.30 (1H, brs, H-3), 1.92 (1H, brd, $J = 13.2$ Hz, H-5), 2.16 (1H, dd, $J = 13.2, 2.4$ Hz, H-6 α), 2.45 (1H, brt, $J = 13.2$ Hz, H-6 β), 1.22 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-9 α), 2.76 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-9 β), 1.74 (3H, s, 13-CH₃), 1.67 (3H, s, 14-CH₃), 0.95 (3H, s, 15-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 74.0 (C-1), 32.4 (C-2), 121.1 (C-3), 133.1 (C-4), 48.3 (C-5), 23.6 (C-6), 161.3 (C-7), 104.2 (C-8), 46.8 (C-9), 38.3 (C-10), 120.7 (C-11), 171.8

(C-12), 8.0 (C-13), 9.9 (C-14), 20.8 (C-15)。以上数据与文献报道对照基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为 1 β ,8 β -二羟基-桉叶-3,7(11)-二烯-8 α ,12-内酯。

化合物 **6**: 白色结晶 (甲醇), 分子式为 $C_{15}H_{20}O_4$, mp 178~180 °C, ESI-MS m/z : 265 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.20 (1H, m, H-1), 1.42 (1H, m, H-2 α), 1.62 (1H, m, H-2 β), 2.01 (1H, m, H-3 α), 2.24 (1H, brdd, $J = 13.8, 5.2$ Hz, H-3 β), 1.80 (1H, m, H-5), 2.32 (1H, m, H-6 α), 2.69 (1H, m, H-6 β), 1.27 (1H, d, $J = 13.4$ Hz, H-9 α), 2.53 (1H, d, $J = 13.4$ Hz, H-9 β), 1.71 (3H, s, 13-CH₃), 0.84 (3H, s, 14-CH₃), 4.63 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-15a), 4.84 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-15b); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 76.8 (C-1), 30.6 (C-2), 33.4 (C-3), 147.8 (C-4), 49.0 (C-5), 23.8 (C-6), 161.0 (C-7), 104.1 (C-8), 47.9 (C-9), 41.0 (C-10), 120.6 (C-11), 171.8 (C-12), 8.0 (C-13), 10.6 (C-14), 107.4 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为 1 β ,8 β -二羟基-桉叶-4(15),7(11)-二烯-8 α ,12-内酯。

化合物 **7**: 白色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 193 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.42 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2), 1.98 (1H, m, H-3 α), 1.82 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-3 β), 1.37 (1H, m, H-4), 1.77 (1H, m, H-5 α), 1.60 (1H, m, H-5 β), 4.48 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 1.67 (3H, s, H-7), 1.03 (6H, s, H-9, 10); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 134.9 (C-1), 123.8 (C-2), 27.3 (C-3), 38.2 (C-4), 33.1 (C-5), 66.7 (C-6), 21.1 (C-7), 70.3 (C-8), 27.2 (C-9), 26.7 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为水合蒎醇。

化合物 **8**: 黄色针状结晶 (氯仿), ESI-MS m/z : 161 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.15 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 7.89 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.49 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.74 (1H, dd, $J = 1.8, 8.4$ Hz, H-6), 6.70 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 160.5 (C-2), 111.0 (C-3), 144.6 (C-4), 129.7 (C-5), 113.4 (C-6), 161.8 (C-7), 102.2 (C-8), 155.6 (C-9), 111.8 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为伞形花内酯。

化合物 **9**: 黄色针状结晶 (氯仿), ESI-MS m/z : 221 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.25 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 7.92 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4),

7.04 (1H, s, H-5), 3.84 (3H, s, 8-OCH₃), 3.83 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 160.7 (C-2), 112.5 (C-3), 145.3 (C-4), 104.9 (C-5), 146.1 (C-6), 143.5 (C-7), 135.1 (C-8), 144.4 (C-9), 110.7 (C-10), 61.2 (8-OCH₃), 56.6 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为异嗟皮啉。

化合物 **10**: 黄色柱状结晶 (氯仿), ESI-MS *m/z*: 219 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.32 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-3), 7.94 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4), 7.05 (1H, s, H-8), 3.86 (3H, s, 5-OCH₃), 6.22 (2H, s, -OCH₂O-); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 159.1 (C-2), 113.5 (C-3), 145.2 (C-4), 139.3 (C-5), 134.2 (C-6), 133.1 (C-7), 103.6 (C-8), 140.6 (C-9), 114.2 (C-10), 56.5 (5-OCH₃), 105.9 (-OCH₂O-)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为 5-甲氧基-6,7-亚甲二氧基香豆素。

化合物 **11**: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 282.1 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.37 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-2), 7.28 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-3), 6.99 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5, 9), 6.67 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6, 8), 3.32 (2H, m, H-1'), 2.64 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-2'), 7.36 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-4', 8'), 6.77 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5', 7'), 7.99 (1H, d, *J* = 5.6 Hz, -NH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 165.3 (C-1), 118.7 (C-2), 138.6 (C-3), 129.6 (C-4), 129.5 (C-5, 9), 115.8 (C-6, 8), 158.8 (C-7), 40.7 (C-1'), 34.5 (C-2'), 125.9 (C-3'), 129.2 (C-4', 8'), 115.1 (C-5', 7'), 155.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为 *N-p*-香豆酰酪胺。

化合物 **12**: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 282.1 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.38 (1H, d, *J* = 13.2 Hz, H-2), 7.27 (1H, d, *J* = 13.2 Hz, H-3), 7.08 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-5), 6.74 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-8), 7.00 (1H, dd, *J* = 1.5, 8.0 Hz, H-9), 3.26 (2H, m, H-1'), 2.62 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-2'), 7.02 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-4', 8'), 6.66 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5', 7'), 3.79 (3H, s, 6-OCH₃), 7.96 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, NH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 165.3 (C-1), 119.0 (C-2), 138.9 (C-3), 126.9 (C-4), 121.1 (C-5), 148.3 (C-6), 147.4 (C-7), 115.7 (C-8), 124.1 (C-9), 40.6 (C-1'), 34.3 (C-2'), 129.6 (C-3'), 129.5 (C-4', 8'), 115.1 (C-5', 7'), 155.7 (C-6'), 55.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **12** 为 *N*-反式-

阿魏酰基酪胺。

化合物 **13**: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 282.1 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.77 (1H, d, *J* = 13.2 Hz, H-2), 6.47 (1H, d, *J* = 13.2 Hz, H-3), 7.08 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-5), 6.70 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-8), 6.96 (1H, dd, *J* = 1.5, 8.0 Hz, H-9), 3.26 (2H, m, H-1'), 2.62 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-2'), 7.02 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-4', 8'), 6.65 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5', 7'), 3.79 (3H, s, 6-OCH₃), 7.96 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, NH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 166.3 (C-1), 114.3 (C-2), 136.9 (C-3), 126.9 (C-4), 121.1 (C-5), 147.4 (C-6), 146.9 (C-7), 114.9 (C-8), 124.1 (C-9), 40.6 (C-1'), 34.3 (C-2'), 129.6 (C-3'), 129.5 (C-4', 8'), 115.2 (C-5', 7'), 155.7 (C-6'), 55.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **13** 为 *N*-顺式-阿魏酰基酪胺。

化合物 **14**: 白色粉末, 分子式为 C₁₅H₁₄O₆, ESI-MS *m/z*: 313 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 4.46 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2), 3.80 (1H, m, H-3), 2.62 (1H, dd, *J* = 16.0, 8.0 Hz, H-4a), 2.31 (1H, dd, *J* = 16.0, 8.0 Hz, H-4b), 5.88 (1H, s, H-6), 5.69 (1H, s, H-8), 6.71 (1H, s, H-2'), 6.67 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6'), 6.58 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 81.4 (C-2), 66.7 (C-3), 28.3 (C-4), 156.6 (C-5), 95.5 (C-6), 156.9 (C-7), 94.3 (C-8), 155.8 (C-9), 99.5 (C-10), 131.0 (C-1'), 114.9 (C-2'), 145.3 (C-3', 4'), 115.5 (C-5'), 118.9 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **14** 为儿茶素。

化合物 **15**: 无色针晶, 分子式为 C₁₇H₁₆O₅, ESI-MS *m/z*: 323 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.53 (1H, dd, *J* = 12.4, 3.2 Hz, H-2), 2.99 (1H, m, H-3a), 2.67 (1H, dd, *J* = 16.4, 3.2 Hz, H-3b), 6.15 (1H, s, H-6), 7.53 (2H, d, *J* = 7.2 Hz, H-2', 6'), 7.43 (2H, d, *J* = 7.2 Hz, H-3', 5'), 7.36 (1H, m, H-4'), 3.71 (3H, s, 5-OCH₃), 3.64 (3H, s, 8-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 78.8 (C-2), 45.2 (C-3), 188.1 (C-4), 157.5 (C-5), 93.8 (C-6), 156.7 (C-7), 129.6 (C-8), 156.3 (C-9), 105.3 (C-10), 139.7 (C-1), 126.8 (C-2', 6'), 129.0 (C-3', 5'), 128.8 (C-4'), 55.2 (5-OCH₃), 61.3 (8-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **15** 为 7-羟基-5,8-二甲氧基二氢黄酮。

参考文献

- [1] Wu Z Y, Raven P H. *Flora of China* (Vol. 4) [M]. Beijing: Science Press; St. Louis: Missouri Botanical Garden Press, 1999.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (20卷 1分册) [M]. 北京: 科学出版社. 1982.
- [3] Xu Y J. Phytochemical and biological studies of *Chloranthus* medicinal plants [J]. *Chem Biodivers*, 2013, 10(10): 1754-1773.
- [4] 那仁满都拉, 吴 斌. 一种倍半萜化合物及其制备方法和应用: 中国, 201110390347. 8 [P]. 2011-11-30.
- [5] Zhou C X, Qiao D, Yan Y Y, *et al.* A new anti-diabetic sesquiterpenoid from *Acorus calamus* [J]. *Chin Chem Lett*, 2012, 23(10): 1165-1168.
- [6] Liu H Y, Ran X H, Gong N B, *et al.* Sesquiterpenoids from *Chloranthus multistachys* [J]. *Phytochemistry*, 2013, 88: 112-118.
- [7] Chen M, Lou Y, Wu Y, *et al.* Characterization of *in vivo* and *in vitro* metabolites of furanodiene in rats by high performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectra [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2013, 86: 161-168.
- [8] Wang Q, Li Y L, Chen Q Q. A convenient, large scale synthesis of *trans*-(+)-sobrerol [J]. *Synth Commun*, 2003, 33(12): 2125.
- [9] 王延亮, 段松冷, 张庆英, 等. 岩木瓜茎干的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(3): 333-336.
- [10] 龚婧如, 王书芳. 刺五加化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(12): 2337-2341.
- [11] Tashenov E O, Dzhamalhanbetova R I, Smagulova F M, *et al.* Cirsilineol and cubreuva lactone from *Artemisia umbrosa* and their biological activity [J]. *Chem Nat Compd*, 2013, 49(1): 97-98.
- [12] 李勇军, 何 讯, 刘志宝, 等. 荳草花水溶性化学成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(1): 14-15.
- [13] 李 倩, 王学贵, 莫廷星, 等. 光叶铁仔根和茎化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(20): 2904-2907.
- [14] 曹聪梅. 中国金粟兰科植物药用亲缘学研究 [D]. 北京: 中国协和医科大学, 2009.