

裸蒴化学成分研究

肖世基¹, 郭大乐², 徐德林¹, 张茂生¹, 陈放³, 丁立生², 周燕²

1. 遵义医学院药学院, 贵州 遵义 563000

2. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041

3. 四川大学生命科学学院, 四川 成都 610064

摘要: 目的 研究裸蒴 *Gymnotheca chinensis* 的化学成分。方法 采用多种柱色谱及制备液相色谱分离纯化, 经理化性质和波谱数据鉴定结构。结果 从裸蒴的甲醇提取物中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 2-(1-羟基-4-羰基环己-2,5-二烯基)乙腈 (1)、*N*-苯甲酰-2-羟基酪胺 (2)、*N*-苯甲酰酪胺 (3)、*N*-苯甲酰基-2-苯基乙胺 (4)、7,4'-二甲氧基山柰酚 (5)、蜜桔黄素 (6)、桔皮晶 (7)、姜黄酮 A (8)、6-羟基大柱香波龙-4,7-二烯-3,9-二酮 (9)、5,6-环氧-3-羟基大柱香波龙-7-烯-9-酮 (10)、9-羟基大柱香波龙-4-烯-3-酮 (11)、9-羟基大柱香波龙-4,7-二烯-3-酮 (12)、黑燕麦内酯 (13)、6 β -羟基-豆甾-4-烯-3-酮 (14)、6 β -羟基-豆甾-4,22-二烯-3-酮 (15)、3 β -羟基-豆甾-5-烯-7-酮 (16)。结论 化合物 1 和 2 为新的天然产物, 其余化合物为首次从该特有属植物中分离得到。

关键词: 裸蒴; 含氮化合物; 多甲氧基黄酮; 倍半萜; 豆甾酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)10-1665-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.10.007

Chemical constituents of *Gymnotheca chinensis*

XIAO Shi-ji¹, GUO Da-le², XU De-lin¹, ZHANG Mao-sheng¹, CHEN Fang³, DING Li-sheng², ZHOU Yan²

1. School of Pharmacy, Zunyi Medical University, Zunyi 563000, China

2. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China

3. College of Life Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China

Abstract: Objective To further study the chemical constituents of *Gymnotheca chinensis*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography and preparative HPLC, and their structures were elucidated by spectral analysis. **Results** Sixteen compounds were isolated and identified as 2-(1-hydroxy-4-oxo-cyclohexa-2,5-dienyl)-acetonitrile (1), *N*-benzoyl-2-hydroxytyramine (2), *N*-benzoyltyramine (3), *N*-benzoyl-2-phenylethylamine (4), 7,4'-dimethoxykaemferol (5), nobiletin (6), tangeretin (7), curculonone A (8), 6-hydroxy-4,7-megastigmadien-3,9-dione (9), 5,6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one (10), 9-hydroxy-4-megastigmen-3-one (11), 9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (12), loliolide (13), 6 β -hydroxy-stigmasta-4-en-3-one (14), 6 β -hydroxy-stigmasta-4,22-dien-3-one (15), and 3 β -hydroxy-stigmasta-5-ene-7-one (16). **Conclusion** Compounds 1 and 2 are new natural products, and the others are isolated from this genus for the first time.

Key words: *Gymnotheca chinensis* Decne.; nitrogen compound; polymethoxy flavonoid; sesquiterpene; stigmasteryl

裸蒴 *Gymnotheca chinensis* Decne. 为三白草科我国特有属裸蒴属 *Gymnotheca* Decne. 草本植物, 又名水百步还魂草, 主要产于湖北、湖南、广东、广西、云南、贵州及四川等省区, 全草可以药用, 有消食积和解毒排脓等功效^[1]。《中国中药资源志要》记载裸蒴全草辛、温, 清热利湿、消肿利尿、止带, 用于肺虚久咳、劳伤咳嗽、小便淋痛、水肿、带下病, 外用于

跌打损伤^[2]。初步化学成分研究表明其含有木脂素类^[3-8]、酚酸类^[9]和甾体类化合物^[10]。为了进一步阐明裸蒴的化学成分, 指导民间科学用药, 本课题组对其全草的甲醇提取物进行了更加深入的分离纯化, 从中分离得到 16 个化合物, 通过波谱分析鉴定了它们的结构, 包括 4 个含氮化合物: 2-(1-羟基-4-羰基环己-2,5-二烯基)乙腈 [2-(1-hydroxy-4-oxo-

收稿日期: 2015-11-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31560102); 贵州省教育厅自然科学研究项目 (黔教合 KY 字 [2015] 362)

作者简介: 肖世基, 男, 博士, 主要从事天然药物化学研究。E-mail: sjxiao@zmc.edu.cn

cyclohexa-2,5-dienyl)-acetonitril, 1]、*N*-苯甲酰-2-羟基酪胺 (*N*-benzoyl-2-hydroxytyramine, 2)、*N*-苯甲酰酪胺 (*N*-benzoyltyramine, 3)、*N*-苯甲酰基-2-苯基乙胺 (*N*-benzoyl-2-phenylethylamine, 4); 3个多甲氧基黄酮类化合物: 7,4'-二甲氧基山柰酚 (7,4'-dimethoxykaemferol, 5)、蜜桔黄素 (nobiletin, 6)、桔皮晶 (tangeretin, 7); 6个倍半萜类化合物: 姜黄酮 A (curculonone A, 8)、6-羟基大柱香波龙-4,7-二烯-3,9-二酮 (6-hydroxy-4,7-megastigmadien-3,9-dione, 9)、5,6-环氧-3-羟基大柱香波龙-7-烯-9-酮 (5,6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one, 10)、9-羟基大柱香波龙-4-烯-3-酮 (9-hydroxy-4-megastigmen-3-one, 11)、9-羟基大柱香波龙-4,7-二烯-3-酮 (9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one, 12)、黑燕麦内酯 (loliolide, 13); 3个豆甾酮类化合物: 6 β -羟基-豆甾-4-烯-3-酮 (6 β -hydroxy-stigmasta-4-en-3-one, 14)、6 β -羟基-豆甾-4,22-二烯-3-酮 (6 β -hydroxy-stigmasta-4,22-dien-3-one, 15)、3 β -羟基-豆甾-5-烯-7-酮 (3 β -hydroxy-stigmasta-5-ene-7-one, 16)。化合物 1 和 2 为新的天然产物, 其余化合物为首次从裸蒴属植物中分离得到。

1 仪器及材料

Finnigan LCQ^{DECA} 型质谱仪 (美国 Thermo 公司); Bruker MicrO TOF-QII 型高分辨质谱仪 (德国 Bruker 公司); Bruker AV-400 型核磁共振仪, TMS 为内标 (德国 Bruker 公司); LC3000 型高效液相色谱仪 (中国北京创新通恒公司); Daisogel C₁₈ HPLC 制备柱 (250 mm×30 mm, 10 μ m); Kromasil C₁₈ HPLC 半制备柱 (250 mm×10 mm, 5 μ m); 薄层色谱硅胶 GF 254 和柱色谱硅胶 (200~300 目, 中国青岛海洋化工); MCI 树脂 (日本 Mitsubishi 公司); Sephadex LH-20 凝胶 (德国 Merck 公司)。

裸蒴采自重庆市南川金佛山, 样品标本 (20130125) 由重庆市药物种植研究所易思荣研究员鉴定为三白草科裸蒴属植物裸蒴 *Gymnotheca chinensis* Decne. 的干燥全草。

2 提取分离

取干燥裸蒴全草 1.45 kg, 粉碎后用甲醇室温提取, 减压浓缩提取液得甲醇提取物 152 g, 将甲醇提取物分散于热水, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取。得到的石油醚萃取物 (8 g) 和醋酸乙酯萃取物 (19 g) 合并, 过 MCI 柱 (90%甲醇-水洗脱), 脱去叶绿素后得到混合物 15 g。该混合物经

中压硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 (50:1、20:1、10:1、5:1、1:1) 梯度洗脱, 得到 12 个组分 Fr. 1~12。Fr. 6 经 ODS 柱 (60%~100%甲醇-水) 分为 7 个部分: Fr. 6.1~6.7。Fr. 6.2 经半制备 HPLC 分离 (45%乙腈-水, 体积流量 4.5 mL/min) 得到化合物 2 (8 mg)。Fr. 6.7 经中压硅胶柱反复分离得到化合物 5 (15 mg) 和 16 (22 mg)。Fr. 7 经制备 HPLC (甲醇-水) 分为 3 个部分 Fr. 7.1~7.3。Fr. 7.1 经半制备 HPLC 分离 (66%甲醇-水, 体积流量 3 mL/min) 得到化合物 8 (30 mg, t_R =15.9 min)。Fr. 7.3 经半制备 HPLC (95%乙腈-水, 体积流量 4.5 mL/min) 反复分离得到化合物 14 (8 mg) 和 15 (14 mg)。Fr. 8 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 分为 2 个部分: Fr. 8A~8B。Fr. 8A 经制备 HPLC 分离 (70%甲醇-水) 为 4 个亚组分: Fr. 8AA~8AD; Fr. 8AB 进一步经半制备 HPLC 分离 (40%甲醇-水, 体积流量 3 mL/min) 得到化合物 3 (6 mg, t_R =35.9 min) 和 4 (11 mg, t_R =38.7 min)。Fr. 9 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 分为 2 个部分: Fr. 9A~9B。Fr. 9A 经制备 HPLC 分离 (甲醇-水梯度) 为 4 个亚组分: Fr. 9AA~9AD; Fr. 9AA 进一步经半制备 HPLC 分离得到化合物 1 (5 mg)、5 (8 mg)、7 (4 mg)、9 (5 mg)、10 (13 mg)、11 (15 mg)、12 (3 mg)、13 (7 mg)。Fr. 11 经制备 HPLC (甲醇-水) 分为 4 个部分: Fr. 11A~11D。Fr. 11A 经半制备 HPLC 分离得到化合物 6 (7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末, ESI-MS m/z : 148 [$M-H$]⁻, 172 [$M+Na$]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.91 (2H, d, J = 10.0 Hz, H-3, 5), 6.26 (2H, d, J = 10.0 Hz, H-2, 6), 3.73 (1H, s, OH), 2.77 (2H, s, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 184.9 (C-1), 149.6 (C-3, 5), 129.4 (C-2, 6), 116.8 (C-8), 67.5 (C-7)。波谱数据和文献对照一致^[11], 故将化合物 1 鉴定为 4-羟基-4-乙腈基-环己-2,4-二烯-1-酮, 其为新的天然产物。

化合物 2: 白色粉末, C₁₅H₁₅NO₃, ESI-MS m/z : 256 [$M-H$]⁻, 280 [$M+Na$]⁺; HR-ESI-MS m/z : 280.094 6 [$M+Na$]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.28 (1H, s, 6-OH), 8.44 (1H, t, J = 5.4 Hz, CONH), 7.83 (2H, d, J = 7.2 Hz, H-3', 7'), 7.51 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-5'), 7.44 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-4', 6'), 7.16 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-4, 8), 6.72 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-5, 7), 5.33 (1H, d, J = 2.9 Hz, 2-OH), 4.67 (1H,

brs, H-2), 3.43 (1H, m, H-1), 3.29 (1H, m, H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166.3 (C-1'), 156.4 (C-6), 134.6 (C-2'), 134.1 (C-3), 131.0 (C-5'), 128.2 (C-4', 6'), 127.2 (C-4, 8), 127.1 (C-3', 7'), 114.8 (C-5, 7), 70.9 (C-2), 47.7 (C-1)。通过 HMBC 谱及参考文献鉴定化合物 **2** 为 *N*-苯甲酰-2-羟基酪胺^[12], 其为新的天然产物。

化合物 **3**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 240 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 242 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 264 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.13 (1H, s, 6-OH), 7.86 (2H, d, $J = 7.4$ Hz, H-3', 7'), 7.74 (1H, brs, CONH), 7.50 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-5'), 7.43 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4', 6'), 7.08 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-4, 8), 6.76 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5, 7), 3.57 (2H, dd, $J = 14.5, 6.2$ Hz, H-1), 2.83 (2H, m, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 167.2 (C-1'), 156.7 (C-6), 136.2 (C-3), 131.7 (C-5'), 131.2 (C-2'), 130.5 (C-4, 8), 129.1 (C-4', 6'), 127.9 (C-3', 7'), 116.1 (C-5, 7), 42.4 (C-1), 35.6 (C-2)。化合物的波谱数据和文献对照一致^[13], 故鉴定化合物 **3** 为 *N*-苯甲酰酪胺。

化合物 **4**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 224 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 226 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 248 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.86 (2H, d, $J = 7.4$ Hz, H-3', 7'), 7.50 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4', 6'), 7.43 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-5'), 7.35~7.13 (5H, m, H-4~8), 3.63 (2H, dd, $J = 14.2, 6.5$ Hz, H-1), 2.93 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 167.2 (C-1'), 140.6 (C-2'), 136.1 (C-3), 131.8 (C-5'), 129.6 (C-5, 7), 129.2 (C-4, 8), 129.1 (C-4', 6'), 127.9 (C-3', 7'), 126.9 (C-6), 42.1 (C-1), 36.45 (C-2)。波谱数据和文献对照一致^[14], 故鉴定化合物 **4** 为 *N*-苯甲酰基-2-苯基乙胺。

化合物 **5**: 黄色针状晶体 (石油醚-丙酮), mp 178~180 $^{\circ}\text{C}$ 。EI-MS m/z : 314 $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.19 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 7.05 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.50 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.39 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 3.91, 3.92 ($2 \times 3\text{H}$, s, $2 \times \text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 175.2 (C-4), 165.7 (C-7), 161.1 (C-4'), 160.8 (C-5), 156.8 (C-9), 145.7 (C-2), 135.7 (C-3), 129.4 (C-2', 6'), 123.2 (C-1'), 114.1 (C-3', 5'), 103.9 (C-10), 97.9 (C-6), 92.2 (C-8), 55.8, 55.4 ($2 \times \text{OCH}_3$)。波谱数据和文献对照一致^[15], 故鉴定化合物 **5** 为 7,4'-二甲氧基山柰酚。

化合物 **6**: 浅黄色针状晶体 (石油醚-丙酮), mp 150~152 $^{\circ}\text{C}$ 。ESI-MS m/z : 403 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 425 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.67 (1H, dd, $J = 8.5, 2.1$ Hz, H-6'), 7.59 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.14 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.62 (1H, s, H-3), 4.08, 4.04, 3.96, 3.92, 3.89, 3.85 ($6 \times 3\text{H}$, s, $6 \times \text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 176.6 (C-4), 161.5 (C-2), 153.2 (C-4'), 152.3 (C-7), 150.6 (C-3'), 149.1 (C-5), 148.5 (C-9), 145.0 (C-6), 139.1 (C-8), 124.7 (C-1'), 120.2 (C-6'), 115.8 (C-10), 112.5 (C-5'), 109.8 (C-2'), 107.2 (C-3), 62.3, 62.2, 61.9, 61.9, 56.2, 56.2 ($6 \times \text{OCH}_3$)。波谱数据和文献对照基本一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为蜜桔黄素。

化合物 **7**: 浅黄色针状晶体 (石油醚-丙酮), mp 135~137 $^{\circ}\text{C}$ 。ESI-MS m/z : 373 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.04 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.16 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.58 (1H, s, H-3), 4.09, 4.05, 3.93, 3.91, 3.88 ($5 \times 3\text{H}$, s, $5 \times \text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 176.7 (C-4), 163.3 (C-4'), 161.7 (C-2), 152.3 (C-7), 149.1 (C-5), 148.5 (C-9), 144.4 (C-6), 137.5 (C-8), 128.6 (C-2', 6'), 124.6 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 106.9 (C-10), 106.9 (C-3), 62.3, 62.3, 61.9, 61.9, 55.9 ($5 \times \text{OCH}_3$)。波谱数据和文献对照基本一致^[17], 故鉴定化合物 **7** 为桔皮晶。

化合物 **8**: 无色油状物, ESI-MS: m/z 259 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 5.75 (1H, s, H-3), 5.64 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-10), 5.57 (1H, dt, $J = 15.5, 6.4$ Hz, H-9), 3.46 (1H, s, 11-OH), 1.92 (3H, s, 15- CH_3), 1.23 (6H, s, 12, 13- CH_3), 0.75 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, 14- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 200.2 (C-2), 161.8 (C-4), 141.6 (C-10), 127.3 (C-3), 125.2 (C-9), 70.0 (C-11), 49.4 (C-1), 37.8 (C-8), 31.5 (C-7), 31.3 (C-5), 30.4 (C-12), 30.4 (C-13), 23.9 (C-15), 22.9 (C-6), 15.8 (C-14)。波谱数据和文献对照一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为姜黄酮 A。

化合物 **9**: 淡黄色油状物, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.04 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 6.42 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 5.86 (1H, s, H-4), 2.60 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-2), 2.28 (3H, s, 10- CH_3), 2.22 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-2), 1.88 (3H, d, $J = 1.2$ Hz, 13- CH_3), 1.08 (3H, s, 12- CH_3), 1.03 (3H, s, 11- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 197.1 (C-3), 196.2 (C-9), 160.8 (C-5), 146.2 (C-7), 130.7 (C-8), 127.0 (C-4), 78.8 (C-6),

49.3 (C-2), 41.2 (C-1), 26.6 (C-10), 23.8 (C-12), 22.6 (C-11), 18.0 (C-13)。波谱数据和文献对照一致^[19], 故鉴定化合物 **9** 为 6-羟基大柱香波龙-4,7-二烯-3,9-二酮。

化合物 **10**: 淡黄色油状物, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.13 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 6.13 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 3.76 (1H, m, H-3), 2.32 (1H, m, H-4), 2.26 (3H, s, 10-CH₃), 1.66 (1H, dd, J = 12.8, 8.7 Hz, H-2), 1.56 (1H, ddd, J = 12.9, 3.3, 1.6 Hz, H-4), 1.26 (1H, dd, J = 12.8, 10.5 Hz, H-2), 1.19 (3H, s, CH₃), 1.15 (3H, s, CH₃), 0.93 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 62.6 (C-3), 196.4 (C-9), 66.9 (C-5), 142.9 (C-7), 132.7 (C-8), 46.7 (C-4), 69.1 (C-6), 40.6 (C-2), 34.7 (C-1), 26.5 (C-10), 24.4 (C-12), 28.7 (C-11), 19.2 (C-13)。波谱数据和文献对照一致^[20], 故鉴定化合物 **10** 为 5,6-环氧-3-羟基大柱香波龙-7-烯-9-酮。

化合物 **11**: 无色油状物, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.82 (1H, s, H-4), 3.75 (1H, m, H-9), 1.99 (3H, s, CH₃), 1.20 (3H, d, J = 6.2 Hz, CH₃), 1.06 (3H, s, CH₃), 1.01 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 199.5 (C-3), 68.1 (C-9), 165.5 (C-5), 26.2 (C-7), 38.7 (C-8), 125.1 (C-4), 51.0 (C-6), 47.1 (C-2), 36.3 (C-1), 24.7 (C-10), 28.8 (C-12), 27.2 (C-11), 23.8 (C-13)。波谱数据和文献对照一致^[20], 故鉴定化合物 **11** 为 9-羟基大柱香波龙-4-烯-3-酮。

化合物 **12**: 无色油状物, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.89 (1H, s, H-3), 5.67 (1H, dd, J = 15.3, 5.9 Hz, H-7), 5.55 (1H, dd, J = 15.4, 9.0 Hz, H-8), 4.34 (1H, p, J = 6.2 Hz, H-9), 2.52 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-6), 2.33 (1H, d, J = 16.7 Hz, H-2), 2.08 (1H, d, J = 16.7 Hz, H-2), 1.89 (3H, s, 13-CH₃), 1.28 (3H, d, J = 6.4 Hz, 10-CH₃), 1.03 (3H, s, 11-CH₃), 0.97 (3H, s, 12-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 199.2 (C-3), 68.3 (C-9), 161.8 (C-5), 126.6 (C-7), 138.4 (C-8), 125.9 (C-4), 55.4 (C-6), 47.4 (C-2), 36.1 (C-1), 23.5 (C-10), 27.9 (C-12), 27.1 (C-11), 23.5 (C-13)。波谱数据和文献对照一致^[20], 故鉴定化合物 **12** 为 9-羟基大柱香波龙-4,7-二烯-3-酮。

化合物 **13**: 白色粉末, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 5.68 (1H, s, H-7), 4.29 (1H, m, H-3), 2.39 (1H, dt, J = 13.4, 2.5 Hz, H-4), 1.98 (1H, dt, J = 13.4, 2.6 Hz, H-2), 1.71 (1H, dd, J = 14.3, 3.6 Hz,

H-4), 1.74 (3H, s, 11-CH₃), 1.54 (1H, dd, J = 14.3, 3.6 Hz, H-2), 1.47 (3H, s, 9-CH₃), 1.26 (3H, s, 10-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 36.6 (C-1), 47.8 (C-2), 66.8 (C-3), 46.4 (C-4), 87.0 (C-5), 183.4 (C-6), 113.3 (C-7), 171.6 (C-8), 31.0 (C-9), 26.8 (C-10), 27.5 (C-11)。波谱数据和文献对照一致^[21], 故鉴定化合物 **13** 为黑燕麦内酯。

化合物 **14**: 白色粉末, mp 206~208 °C。ESI-MS m/z : 451 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.81 (1H, s, H-4), 4.35 (1H, m, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.1 (C-1), 34.3 (C-2), 200.4 (C-3), 126.3 (C-4), 168.5 (C-5), 73.3 (C-6), 38.5 (C-7), 29.7 (C-8), 53.6 (C-9), 38.0 (C-10), 21.1 (C-11), 39.6 (C-12), 42.5 (C-13), 55.9 (C-14), 24.2 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 12.0 (C-18), 19.5 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.6 (C-22), 25.4 (C-23), 45.1 (C-24), 29.2 (C-25), 20.2 (C-26), 19.0 (C-27), 22.7 (C-28), 12.0 (C-29)。波谱数据和文献对照一致^[22-23], 故鉴定化合物 **14** 为 6 β -羟基-豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **15**: 白色粉末, mp 209~211 °C。ESI-MS m/z : 449 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.81 (1H, s, H-4), 5.15 (1H, dd, J = 15.1, 8.6 Hz, H-22), 5.03 (1H, dd, J = 15.1, 8.5 Hz, H-23), 4.35 (1H, m, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.1 (C-1), 34.3 (C-2), 200.4 (C-3), 126.3 (C-4), 168.4 (C-5), 73.3 (C-6), 38.5 (C-7), 29.7 (C-8), 53.6 (C-9), 38.0 (C-10), 21.1 (C-11), 39.5 (C-12), 40.5 (C-13), 55.9 (C-14), 24.1 (C-15), 28.8 (C-16), 56.0 (C-17), 12.2 (C-18), 19.0 (C-19), 39.5 (C-20), 21.2 (C-21), 138.1 (C-22), 129.5 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 19.5 (C-26), 19.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.2 (C-29)。波谱数据和文献对照一致^[22-23], 故鉴定化合物 **15** 为 6 β -羟基-豆甾-4,22-二烯-3-酮。

化合物 **16**: 白色粉末, mp 203~205 °C。ESI-MS m/z : 451 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.19 (1H, brs, H-6), 4.35 (1H, ddd, J = 12.0, 5.4, 1.5 Hz, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 36.3 (C-1), 33.8 (C-2), 68.7 (C-3), 42.5 (C-4), 171.5 (C-5), 119.6 (C-6), 199.5 (C-7), 34.1 (C-8), 53.7 (C-9), 39.0 (C-10), 21.0 (C-11), 39.4 (C-12), 42.4 (C-13), 55.9 (C-14), 24.2 (C-15), 28.1 (C-16), 55.5 (C-17), 11.9 (C-18), 18.3 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 33.8 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8

(C-26), 19.0 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。波谱数据和文献对照一致^[24], 故鉴定化合物 **16** 为 3 β -羟基-豆甾-5-烯-7-酮。

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 [M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [2] 张惠源, 张志英. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [3] He D H, Ding L S, Xu H X, *et al.* Gymnothelignans A-O: conformation and absolute configuration analyses of lignans bearing tetrahydrofuran from *Gymnotheca chinensis* [J]. *J Org Chem*, 2012, 77(19): 8435-8443.
- [4] Xiao S J, Lei X X, Xia B, *et al.* Two novel norlignans from *Gymnotheca chinensis* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2014, 55(17): 2869-2871.
- [5] Xiao S J, Chen F, Ding L S, *et al.* Two new eupodienone lignans from *Gymnotheca chinensis* [J]. *Chin Chem Lett*, 2014, 25(3): 463-464.
- [6] 肖世基, 方冬梅, 夏兵, 等. 裸蒴中四个新的联苯四氢呋喃型木脂素 [J]. 有机化学, 2014, 34(8): 1677-1681.
- [7] Xiao S J, Lao Y Z, Chen F, *et al.* Two new lignans from *Gymnotheca chinensis* [J]. *Phytochem Lett*, 2014, 8: 38-40.
- [8] Xiao S J, He D H, Fang D M, *et al.* Further biphenyl lignans with a tetrahydrofuran substituent from *Gymnotheca chinensis* [J]. *Helv Chim Acta*, 2014, 97(4): 499-506.
- [9] 何达海, 肖世基, 李金蓉, 等. 裸蒴中一个新苯酚衍生物 [J]. 中草药, 2013, 44(3): 257-259.
- [10] 张晓喻, 梁健, 李宇飞, 等. 裸蒴根的化学成分 [J]. 应用与环境生物学报, 2012, 18(6): 1014-1016.
- [11] Tr  n-Huu-D  u M E, Wartchow R, Winterfeldt E, *et al.* New cyclohexadienone derivatives: preparation and chiral discrimination in high-pressure Diels-Alder cycloadditions [J]. *Chem-Eur J*, 2001, 7(11): 2349-2369.
- [12] Yadav J S, Reddy P T, Nada S, *et al.* Stereoselective synthesis of (R)-(-)-denopamine, (R)-(-)-tembamide and (R)-(-)-aegeline via asymmetric reduction of azidoketones by *Daucus carota* in aqueous medium [J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2002, 12(24): 3381-3385.
- [13] Ghosh P, Sil P, Das S, *et al.* Tyramine derivatives from the fruit of *Limonia acidissima* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(5): 1389-1393.
- [14] 姚淑英, 马云保, 唐亚, 等. 镰形棘豆的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(12): 1418-1421.
- [15] 张媛, 屠鹏飞. 多枝柞柳化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(12): 1764-1768.
- [16] 李坤平, 陈艳芬, 岳春华, 等. 布渣叶保护急性心肌梗死损伤有效部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(23): 3373-3376.
- [17] 韩金旦, 王奎武, 沈莲清. 枳实中多甲氧基黄酮类化合物的研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(10): 2469-2470.
- [18] Chen J J, Tsai C S, Hwang T L, *et al.* Sesquiterpenes from the rhizome of *Curcuma longa* with inhibitory activity on superoxide generation and elastase release by neutrophils [J]. *Food Chem*, 2010, 119(3): 974-980.
- [19] Bennett R D, Norman S M, Maier V P. Intermediate steps in the biosynthesis of abscisic acid from farnesyl pyrophosphate in *Cercospora rosicola* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(11): 3473-3477.
- [20] Brigida D, Marina D G, Antonio F, *et al.* Structure elucidation and phytotoxicity of C13 nor-isoprenoids from *Cestrum parqui* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(4): 497-505.
- [21] He Z, Zhang A, Ding L, *et al.* Chemical composition of the green alga *Codium divaricatum* Holmes [J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(8): 1125-1128.
- [22] Kontiza I, Abatis D, Malakate K, *et al.* 3-Keto steroids from the marine organisms *Dendrophyllia cornigera* and *Cymodocea nodosa* [J]. *Steroids*, 2006, 71(2): 177-181.
- [23] 贾陆, 郭明明, 李东, 等. 黄秋葵石油醚部位化学成分的研究 II [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(7): 891-895.
- [24] Arai Y, Nakagawa T, Hitosugi M. Chemical constituents of aquatic fern *Azolla nilotica* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(3): 471-474.