

柳叶绣线菊化学成分研究

颜世达¹, 姚慧丽¹, 张英华², 高 华¹, 刘 坤¹, 刘 洋¹, 董方言², 王 威^{1*}

1. 青岛大学药学院, 山东 青岛 266021

2. 吉林省中医药科学院植物化学研究所, 吉林 长春 130012

摘要: 目的 研究柳叶绣线菊 *Spiraea salicifolia* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱和制备 HPLC 等方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从柳叶绣线菊乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 7*S*,8*R*-3,5-二甲氧基-4',7-环氧-8,5'-新木脂烷-3',4,9,9'-四醇 (1)、3β-乙酰基熊果酸甲酯 (2)、3β-乙酰基齐墩果酸甲酯 (3)、羽扇豆醇 (4)、β-香树脂醇 (5)、(7*R*,8*S*)-5-甲氧基二氢脱氢双松柏醇 (6)、8-羟基-7'-表松柏醇 (7)、8-羟基松脂醇 (8)、fraxiresinol (9)、(+)-africannol (10)、(+)-南烛木树脂酚 (11)、5-甲氧基-(+)-异落叶松脂素 (12)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为柳叶绣线菊新木脂醇; 化合物 6、7 为首次从绣线菊属植物中分离得到, 化合物 4、5、8~12 为首次从该植物中分离得到, 化合物 2、3 为分离过程中产生的熊果酸和齐墩果酸人工产物。

关键词: 柳叶绣线菊; 三萜; 木脂素; 7*S*,8*R*-3,5-二甲氧基-4',7-环氧-8,5'-新木脂烷-3',4,9,9'-四醇; 柳叶绣线菊新木脂醇

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2016)16-2806-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.16.004

Chemical constituents from *Spiraea salicifolia*

YAN Shi-da¹, YAO Hui-li¹, ZHANG Ying-hua², GAO Hua¹, LIU Kun¹, LIU Yang¹, DONG Fang-yan², WANG Wei¹

1. College of Pharmacy, Qingdao University, Qingdao 266021, China

2. Institute of Phytochemistry, Jilin Academy of Chinese Medicine Sciences, Changchun 130012, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the ethanol extract of *Spiraea salicifolia*. **Methods** The compounds were isolated and purified by chromatography on silica gel, ODS, and preparative HPLC methods. Their structures were elucidated on the basis of chemical and spectral data. **Results** Twelve compounds were isolated and identified as 7*S*,8*R*-3,5-dimethoxy-4',7-epoxy-8,5'-neolignan-3',4,9,9'-tetraol (1, salicifoneoliganol), 3β-acetylsalicylic acid methyl ester (2), 3β-acetyloleanolic acid methyl ester (3), lupeol (4), β-amyrin (5), (7*R*,8*S*)-5-methoxydihydrodehydroconiferyl alcohol (6), 8-hydroxy-7'-epipinoresinol (7), 8-hydroxypinoresinol (8), fraxiresinol (9), (+)-africannol (10), (+)-lyoniresinol (11), and 5-methoxy-(+)-isolariciresinol (12). **Conclusion** Compound 1 is a new lignan named salicifoneoliganol. Compounds 6 and 7 are isolated from the plants of *Spiraea* L. for the first time, and compounds 4, 5, and 8—12 are firstly obtained from this plant. Compounds 2 and 3 are artifacts of isolation from ursolic acid and oleanolic acid.

Key words: *Spiraea salicifolia* L.; triterpene; lignan; 7*S*,8*R*-3,5-dimethoxy-4',7-epoxy-8,5'-neolignan-3',4,9,9'-tetraol; salicifoneoliganol

蔷薇科 (Rosaceae) 绣线菊属 *Spiraea* L. 植物全世界约有 145 种, 间断分布于欧亚和北美地区^[1]。现代药理研究结果表明该属植物具有抗肿瘤^[2]、抗血栓^[3]、抗血小板聚集^[4]、抗疲劳^[5]、抗氧化^[6]、保肝^[7]、神经保护^[8]等作用, 已从中分离得到二萜生物碱^[9-10]、黄酮、木脂素、甾体^[11]、糖苷^[12]和萜

类^[13]化合物。柳叶绣线菊 *Spiraea salicifolia* L. 在我国主要分布于黑龙江、吉林、辽宁、内蒙古、河北等省, 本课题组前期研究表明, 柳叶绣线菊乙醇提取物对佐剂关节炎模型大鼠继发性炎症有明显抑制作用, 为进一步寻找其抗类风湿性关节炎活性成分, 本研究采用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱和制备

收稿日期: 2016-02-22

基金项目: 吉林省科技发展规划资助项目 (201105081)

作者简介: 颜世达 (1990—), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然产物活性成分研究。

*通信作者 王 威 (1972—), 男, 教授, 博士生导师。Tel: (0532)82991172 E-mail: w.w.wangwei@263.net, qddxwangwei@qdu.edu.cn

HPLC 等手段对其化学成分进行研究, 从中分离鉴定了 12 个化合物, 分别为 7*S*,8*R*-3,5-二甲氧基-4',7-环氧-8,5'-新木脂烷-3',4,9,9'-四醇 (7*S*,8*R*-3,5-dimethoxy-4',7-epoxy-8,5'-neolignan-3',4,9,9'-tetraol, **1**)、3 β -乙酰基熊果酸甲酯 (3 β -acetylursolic acid methyl ester, **2**)、3 β -乙酰基齐墩果酸甲酯 (3 β -acetyloleanolic acid methyl ester, **3**)、羽扇豆醇 (lupeol, **4**)、 β -香树脂醇 (β -amyrin, **5**)、(7*R*,8*S*)-5-甲氧基二氢脱氢双松柏醇 [(7*R*,8*S*)-5-methoxydihydrodehydroconiferyl alcohol, **6**]、8-羟基-7'-表松脂醇 (8-hydroxy-7'-epipinoresinol, **7**)、8-羟基松脂醇 (8-hydroxypinoresinol, **8**)、fraxiresinol (**9**)、(+)-africannal (**10**)、(+)-南烛木树脂酚 [(+)-lyoniresinol, **11**]、5-甲氧基-(+)-异落叶松脂素 [5-methoxy-(+)-isolariciresinol, **12**]。化合物 **1** 为新化合物, 命名为柳叶绣线菊新木脂醇; 化合物 **6**、**7** 为首次从绣线菊属植物中分离得到, 化合物 **4**、**5**、**8**~**12** 为首次从该植物中分离得到, 化合物 **2**、**3** 为分离过程中产生的熊果酸和齐墩果酸人工产物。

1 仪器与材料

Bruker AV-500 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); Bruker micro TOFQ 飞行时间质谱仪 (德国 Bruker 公司); JEOL JMS-700 型质谱仪 (日本电子株式会社); JASCO J-1500 型圆二色光谱仪 (日本分光株式会社); Shimadzu LC-6AD 制备液相色谱输液泵; Shodex RI-102 制备液相色谱示差折光检测器 (日本昭光电工株式会社)。Shim pack-ODS 色谱柱 (250 mm $\times$ 21.2 mm, 10 μ m, 日本岛津制作所); Kromasil 100-5-sil 色谱柱 (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m, 瑞典阿克苏诺贝尔公司); Kromasil 100-10-18C 色谱柱 (250 mm $\times$ 20 mm, 10 μ m, 瑞典阿克苏诺贝尔公司)。柱色谱用硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工产); 柱色谱用 ODS (日本 Senshu 科学株式会社); RP₁₈F₂₅₄ 薄层色谱用 ODS 板 (德国默克公司); 色谱用甲醇 (美国天地公司); 水为重蒸馏水; 其他试剂均为分析纯。

柳叶绣线菊药材 2007 年 9 月采集于吉林省吉林市旺起镇凤凰山, 经吉林省中医药科学院徐国经副主任药师鉴定为蔷薇科绣线菊属植物柳叶绣线菊 *Spiraea salicifolia* L., 标本 (LYSS-2007-6-1008) 存放于吉林省中医药科学院植物化学研究所。

2 提取与分离

取柳叶绣线菊根粗粉 15 kg, 加 8 倍量 60% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 分次滤过, 合并滤液,

减压回收乙醇得乙醇提取物 750 g。取乙醇提取物 700 g, 加水 4 L 使溶解, 依次用石油醚、氯仿和正丁醇分别振摇提取 5 次, 每次 4 L, 提取液减压回收, 得石油醚部位 8 g、氯仿部位 30 g、正丁醇部位 157 g 和水部位 450 g。

取氯仿部位 25 g, 经硅胶柱色谱, 以石油醚-氯仿 (1:1), 氯仿, 氯仿-甲醇 (49:1、19:1) 梯度洗脱得 12 个分离组分 Fr. LYSSC-I (2.56 g)、LYSSC-II (0.17 g)、LYSSC-III (0.37 g)、LYSSC-IV (0.20 g)、LYSSC-V (1.19 g)、LYSSC-VI (1.13 g)、LYSSC-VII (8.95 g)、LYSSC-VIII (0.91 g)、LYSSC-IX (0.64 g)、LYSSC-X (0.30 g)、LYSSC-XI (2.79 g)、LYSSC-XII (2.94 g)。Fr. LYSSC-II 经制备 HPLC (色谱柱 Kromasil 100-5-sil, 流动相为正己烷-醋酸乙酯 50:1) 得化合物 **2** (14.2 mg) 和 **3** (11.6 mg)。Fr. LYSSC-III 经制备 HPLC (色谱柱 Shimpack-ODS, 流动相为甲醇) 得化合物 **4** (139.5 mg) 和 **5** (9.0 mg)。Fr. LYSSC-VI 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (4:6、6:4) 和甲醇洗脱得 6 个分离组分 Fr. LYSSC-VI-A (0.09 g)、LYSSC-VI-B (0.45 g)、LYSSC-VI-C (0.12 g)、LYSSC-VI-D (0.07 g)、LYSSC-VI-E (0.28 g)、LYSSC-VI-F (0.12 g); Fr. LYSSC-VI-D 经制备 HPLC (色谱柱 Kromasil 100-10-18C, 流动相为甲醇-水 35:65) 得化合物 **6** (3.6 mg)。Fr. LYSSC-VII 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (4:6、6:4) 和甲醇洗脱得 9 个分离组分 Fr. LYSSC-VII-1 (0.28 g)、LYSSC-VII-2 (0.24 g)、LYSSC-VII-3 (0.11 g)、LYSSC-VII-4 (0.42 g)、LYSSC-VII-5 (0.22 g)、LYSSC-VII-6 (0.64 g)、LYSSC-VII-7 (0.21 g)、LYSSC-VII-8 (0.15 g)、LYSSC-VII-9 (0.67 g); Fr. LYSSC-VII-5 经制备 HPLC (色谱柱 Kromasil 100-10-18C, 流动相为甲醇-水 3:7) 得化合物 **7** (31.6 mg); Fr. LYSSC-VII-6 经制备 HPLC (色谱柱 Kromasil 100-10-18C, 流动相为甲醇-水 3:7) 得化合物 **8** (52.0 mg) 和 **9** (6.1 mg)。LYSSC-VIII 经 ODS 柱色谱分离, 以甲醇-水 (4:6、7:3) 和甲醇洗脱得 8 个分离组分 LYSSC-VIII-1 (0.11 g)、LYSSC-VIII-2 (0.02 g)、LYSSC-VIII-3 (0.05 g)、LYSSC-VIII-4 (0.16 g)、LYSSC-VIII-5 (0.03 g)、LYSSC-VIII-6 (0.08 g)、LYSSC-VIII-7 (0.22 g)、LYSSC-VIII-8 (0.19 g); LYSSC-VIII-2 经制备 HPLC (色谱柱 Kromasil 100-10-18C, 流动相为甲醇-水 3:7) 得化合物 **10**

(16.1 mg); LYSSC-VIII-3 经制备 HPLC (色谱柱 Kromasil 100-10-18C, 流动相为甲醇-水 3:7) 得化合物 **11** (30.6 mg); LYSSC-VIII-4 经制备 HPLC (色谱柱 Kromasil 100-10-18C, 流动相为甲醇-水 3:7) 得化合物 **12** (30.8 mg)。Fr. LYSSC-X 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (3:7、5:5、7:3) 洗脱得 3 个分离组分 Fr. LYSSC-X-1 (0.05 g)、LYSSC-X-2 (0.08 g)、LYSSC-X-3 (0.04 g); Fr. LYSSC-X-3 经制备 HPLC (色谱柱 Shimpack-ODS, 流动相为甲醇-水 3:7) 得化合物 **1** (12.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色油状物。HR-ESI-MS 谱显示准分子离子峰 m/z 399.139 5 $[M+Na]^+$, 结合 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_{20}H_{24}O_7$ (计算值 $C_{20}H_{24}O_7Na$ 相对分子质量 399.142 0)。 1H -NMR 谱示有对称结构苯环芳香质子单峰信号 δ 6.71 (2H, s); 2 个芳香质子单峰信号 δ 6.60 (1H, brs) 和 6.58 (1H, brs); ^{13}C -NMR 谱示有 12 个芳香碳信号, 推测结构中存在两个苯环。 1H -NMR 谱示有 1 个与氧相连的次甲基质子信号 δ 5.50 (1H, d, $J = 6.2$ Hz); 1 个次甲基质子信号 δ 3.45 (1H, m); 1 组羟甲基质子信号 δ 3.85 (1H, dd, $J = 11.0, 5.2$ Hz), 3.76 (1H, dd, $J = 11.0, 7.6$ Hz); 1 组羟丙基质子信号 δ 3.56 (2H, t, $J = 6.6$ Hz), 2.56 (2H, t, $J = 7.4$ Hz), 1.79 (2H, m); 2 个甲氧基质子信号 δ 3.82 (6H, s)。 ^{13}C -NMR 谱示有 1 个与氧相连的次甲基碳信号 δ 88.8; 1 个次甲基碳信号 δ 55.9; 1 个羟甲基碳信号 δ 65.2; 1 组羟丙基碳信号 δ 62.3, 35.8, 32.7。综合解析以上数据, 推测化合物 **1** 为二氢苯并呋喃木脂素类化合物。HMBC 谱显示 δ_H 6.58/ δ_C 141.9 远程相关信号, 推测苯环 3'位羟基取代; δ_H 3.85, 3.76 与 δ_C 129.7, 88.8, 55.9, δ_H 5.50, 3.45 与 δ_C 65.2 存在远程相关信号, 推测 8 位羟甲基取代; δ_H 2.56 与 δ_C 117.0, 116.7, δ_H 6.60, 6.58 与 δ_C 32.7 有远程相关信号, 推测 1'位羟丙基取代。根据 C-8 位化学位移, 推测结构中 7 位和 8 位为反式构型; CD 谱示有 287 nm 正 Cotton 效应, 推测结构中 8 位 *R* 构型^[14]。综合解析以上数据, 鉴定化合物 **1** 为 7*S*, 8*R*-3,5-二甲氧基-4',7'-环氧-8,5'-新木脂烷-3',4,9,9'-四醇 (图 1)。该化合物未见文献报道, 为新化合物, 命名为柳叶绣线菊新木脂醇。化合物 **1** 的数据归属见表 1。

化合物 **2**: 白色粉末 (甲醇), Libermann-Burchard 反应阳性, EI-MS m/z : 512 $[M]^+$, 结合

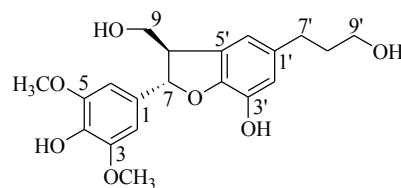


图 1 化合物 **1** 的结构

Fig. 1 Structure of compound **1**

表 1 化合物 **1** 的 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据

Table 1 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) and ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) data of compound **1**

碳位	δ_H	δ_C
1		134.4
2	6.71 (1H, s)	104.1
3		149.3
4		136.2
5		149.3
6	6.71 (1H, s)	104.1
7	5.50 (1H, d, $J = 6.2$ Hz)	88.8
8	3.45 (1H, m)	55.9
9	3.76 (1H, dd, $J = 11.0, 7.6$ Hz) 3.85 (1H, dd, $J = 11.0, 5.2$ Hz)	65.2
1'		136.8
2'	6.58 (1H, brs)	116.7
3'		141.9
4'		146.5
5'		129.7
6'	6.60 (1H, brs)	117.0
7'	2.56 (2H, t, $J = 7.4$ Hz)	32.7
8'	1.79 (2H, m)	35.8
9'	3.56 (2H, t, $J = 6.6$ Hz)	62.3
3-OCH ₃	3.82 (3H, s)	56.8
5-OCH ₃	3.82 (3H, s)	56.8

1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_{33}H_{52}O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.24 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 4.50 (1H, dd, $J = 10.6, 5.6$ Hz, H-3), 3.60 (3H, s, $COOCH_3$), 2.04 (3H, s, CH_3COO), 1.07 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, d, $J = 4.6$ Hz, H-30), 0.89 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-29), 0.87 (3H, s, H-23), 0.86 (3H, s, H-26), 0.75 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 178.0 (C-28), 171.0 (CH_3COO), 138.2 (C-13), 125.5 (C-12), 81.0 (C-3), 55.4 (C-5), 52.9 (C-18), 51.4 ($COOCH_3$), 48.1 (C-17),

47.5 (C-9), 42.0 (C-14), 39.6 (C-8), 39.1 (C-19), 38.9 (C-20), 38.4 (C-1), 37.7 (C-4), 36.9 (C-10), 36.7 (C-22), 33.0 (C-7), 30.7 (C-21), 28.1 (C-15), 28.1 (C-23), 24.3 (C-16), 23.6 (C-2, 27), 23.3 (C-11), 21.3 (CH₃COO), 21.2 (C-30), 18.2 (C-6), 17.1 (C-29), 17.0 (C-24), 16.7 (C-26), 15.5 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **2** 为 3 β -乙酰基熊果酸甲酯。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇), Libermann-Burchard 反应阳性, EI-MS m/z : 512 [M]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₃₃H₅₂O₄。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.28 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-12), 4.49 (1H, dd, J = 10.1, 5.8 Hz, H-3), 3.62 (3H, s, COOCH₃), 2.86 (1H, dd, J = 14.2, 4.4 Hz, H-18), 2.04 (3H, s, CH₃COO), 1.13 (3H, s, H-27), 0.93 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, s, H-29), 0.86 (3H, s, H-23), 0.85 (3H, s, H-26), 0.72 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 178.3 (C-28), 171.0 (CH₃COO), 143.8 (C-13), 122.3 (C-12), 81.0 (C-3), 55.4 (C-5), 51.5 (COOCH₃), 47.6 (C-9), 46.8 (C-17), 45.9 (C-19), 41.7 (C-14), 41.4 (C-18), 39.4 (C-8), 38.2 (C-1), 37.7 (C-4), 37.0 (C-10), 33.9 (C-21), 33.1 (C-29), 32.7 (C-7), 32.4 (C-22), 30.7 (C-20), 28.1 (C-23), 27.5 (C-15), 25.9 (C-27), 23.7 (C-30), 23.6 (C-11), 23.4 (C-2), 23.1 (C-16), 21.3 (CH₃COO), 18.27 (C-6), 16.9 (C-24), 16.7 (C-26), 15.4 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **3** 为 3 β -乙酰基齐墩果酸甲酯。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇), Libermann-Burchard 反应阳性, EI-MS m/z : 426 [M]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₃₀H₅₀O。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.69 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-29a), 4.57 (1H, m, H-29b), 3.19 (1H, m, H-3), 2.38 (1H, ddd, J = 11.1, 11.1, 5.8 Hz, H-19), 1.68 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-27), 0.83 (3H, s, H-23), 0.79 (3H, s, H-28), 0.76 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 151.0 (C-20), 109.3 (C-29), 79.0 (C-3), 55.4 (C-5), 50.5 (C-9), 48.4 (C-18), 48.0 (C-19), 43.0 (C-17), 42.9 (C-14), 40.9 (C-8), 40.0 (C-22), 38.9 (C-4), 38.8 (C-1), 38.1 (C-13), 37.2 (C-10), 35.6 (C-16), 34.3 (C-7), 29.9 (C-21), 28.0 (C-23), 27.5 (C-2), 27.5 (C-15), 25.2 (C-12), 21.0 (C-11),

19.3 (C-30), 18.4 (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基本一致^[16], 故鉴定化合物 **4** 为羽扇豆醇。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇), Libermann-Burchard 反应阳性, ESI-MS m/z : 426 [M+H]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₃₀H₅₀O。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.18 (1H, t, J = 3.8 Hz, H-12), 3.22 (1H, brd, H-3), 1.14 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, s, H-23), 0.87 (6H, s, H-28, 29), 0.82 (3H, s, H-30), 0.79 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 145.2 (C-13), 121.8 (C-12), 79.1 (C-3), 55.2 (C-5), 47.7 (C-9), 47.3 (C-18), 46.9 (C-19), 41.8 (C-14), 39.9 (C-8), 38.8 (C-4), 38.6 (C-1), 37.2 (C-22), 37.0 (C-10), 34.8 (C-21), 33.4 (C-29), 32.7 (C-7), 32.5 (C-17), 31.1 (C-20), 28.4 (C-28), 28.1 (C-23), 27.3 (C-2), 27.0 (C-16), 26.2 (C-15), 26.0 (C-27), 23.7 (C-30), 23.6 (C-11), 18.4 (C-6), 16.8 (C-26), 15.6 (C-25), 15.5 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **5** 为 β -香树脂醇。

化合物 **6**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 413 [M+Na]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₂₁H₂₆O₇。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.73 (2H, s, H-2, 6), 6.68 (2H, s, H-2', 6'), 5.50 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-7), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.84 (1H, dd, J = 11.0, 5.8 Hz, H-9a), 3.81 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.76 (1H, dd, J = 11.1, 7.3 Hz, H-9b), 3.57 (2H, t, J = 6.4 Hz, H-9'), 3.47 (1H, dt, J = 6.2, 6.0 Hz, H-8), 2.63 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-7'), 1.82 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.4 (C-3, 5), 147.6 (C-3'), 145.2 (C-4'), 137.0 (C-1'), 136.5 (C-4), 134.0 (C-1), 129.9 (C-5'), 118.0 (C-6'), 114.2 (C-2'), 104.2 (C-2, 6), 89.1 (C-7), 65.0 (C-9), 62.2 (C-9'), 56.8 (C-8), 56.8 (3, 5-OCH₃), 55.6 (3'-CH₃), 35.8 (C-8'), 32.9 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **6** 为 (7R,8S)-5-甲氧基二氢脱氢双松柏醇。

化合物 **7**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 397 [M+Na]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₂₀H₂₂O₇。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.04 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2), 6.94 (1H, brs, H-2'), 6.85 (1H, dd, J = 8.1, 1.7 Hz, H-6), 6.78 (3H, overlap, H-5, 5', 6'), 5.17 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-7'), 4.39 (1H, s, H-7), 4.19 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-9a), 3.90 (1H, dd, J =

9.2, 9.1 Hz, H-9'a), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.61 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-9b), 3.22 (1H, dd, $J = 9.2, 9.1$ Hz, H-9'b), 3.09 (1H, ddd, $J = 9.1, 9.1, 6.4$ Hz, H-8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 148.9 (C-3'), 148.7 (C-3), 147.5 (C-4), 146.7 (C-4'), 131.1 (C-1'), 129.0 (C-1), 121.6 (C-6), 119.3 (C-6'), 116.1 (C-5'), 115.7 (C-5), 112.9 (C-2), 110.5 (C-2'), 91.6 (C-8), 90.7 (C-7), 82.8 (C-7'), 76.8 (C-9), 69.0 (C-9'), 58.7 (C-8'), 56.46 (3-OCH₃), 56.42 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **7** 为 8-羟基-7'-表松脂醇。

化合物 **8**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 397 [M+Na]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₂₀H₂₂O₇。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.05 (1H, s, H-2'), 7.04 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-2), 6.86 (1H, dd, $J = 8.5, 1.8$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, dd, $J = 8.6, 1.8$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.79 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 4.83 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-7'), 4.67 (1H, s, H-7), 4.45 (1H, dd, $J = 9.2, 8.6$ Hz, H-9'a), 4.03 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-9a), 3.86 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-9b), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.75 (1H, dd, $J = 9.2, 6.2$ Hz, H-9'b), 3.04 (1H, ddd, $J = 8.6, 6.2, 5.4$ Hz, H-8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.1 (C-3'), 148.7 (C-3), 147.5 (C-4), 147.4 (C-4'), 133.6 (C-1'), 129.1 (C-1), 121.5 (C-6), 120.5 (C-6'), 116.1 (C-5'), 115.7 (C-5), 112.8 (C-2), 111.4 (C-2'), 92.8 (C-8), 89.2 (C-7), 87.8 (C-7'), 76.1 (C-9), 72.0 (C-9'), 62.4 (C-8'), 56.4 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **8** 为 8-羟基松脂醇。

化合物 **9**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 427 [M+Na]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₂₁H₂₄O₈。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.05 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5'), 6.72 (2H, s, H-2, 6), 4.85 (1H, overlap, H-7'), 4.69 (1H, s, H-7), 4.47 (1H, dd, $J = 9.2, 7.8$ Hz, H-9'a), 4.07 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-9a), 3.89 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-9b), 3.86 (9H, s, 3, 3', 5-OCH₃), 3.77 (1H, dd, $J = 9.2, 6.2$ Hz, H-9'b), 3.05 (1H, ddd, $J = 7.8, 6.2, 5.9$ Hz, H-8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.2 (C-3'), 149.0 (C-3, 5), 147.5 (C-4'), 136.6 (C-4), 133.6 (C-1'), 128.2 (C-1), 120.5 (C-6'), 116.1 (C-5'), 111.4 (C-2'), 106.3

(C-2, 6), 92.9 (C-8), 89.4 (C-7), 87.8 (C-7'), 76.1 (C-9), 72.0 (C-9'), 62.4 (C-8'), 56.8 (3, 5-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **9** 为 fraxiresinol。

化合物 **10**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{25} +180.6^\circ$ (c 0.22, CH₃OH), ESI-MS m/z : 375 [M+H]⁺, 结合 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₂₀H₂₂O₇。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.71 (1H, s, H-2'), 6.69 (1H, brs, H-2), 6.65 (1H, dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, H-6), 6.26 (1H, s, H-5'), 5.16 (1H, s, H-9'), 3.90 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-7), 3.82 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.78 (1H, s, 3-OCH₃), 3.74 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-9a), 3.72 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-9b), 3.30 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7'a), 2.84 (1H, d, $J = 16.6$ Hz, H-7'b), 2.57 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.3 (C-3), 147.8 (C-3'), 146.4 (C-4), 145.4 (C-4'), 137.4 (C-1), 133.4 (C-6'), 127.2 (C-1'), 122.5 (C-6), 116.8 (C-5'), 116.2 (C-5), 114.0 (C-2), 113.0 (C-2'), 104.3 (C-9'), 79.8 (C-8'), 71.2 (C-9), 56.5 (3-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 48.5 (C-8), 45.4 (C-7), 37.0 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **10** 为 (+)-africannal。

化合物 **11**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{25} +62.90^\circ$ (c 0.28, CH₃OH), ESI-MS m/z : 421 [M+H]⁺, 结合 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₂₂H₂₈O₈。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.58 (1H, s, H-2'), 6.38 (2H, s, H-2, 6), 4.31 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-7), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.74 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.59 (1H, dd, $J = 10.8, 5.1$ Hz, H-9'a), 3.50 (3H, m, H-9, 9'b), 3.38 (3H, s, 5'-OCH₃), 2.70 (1H, dd, $J = 15.0, 4.8$ Hz, H-7'a), 2.57 (1H, dd, $J = 14.8, 11.4$ Hz, H-7'b), 1.97 (1H, m, H-8), 1.63 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.0 (C-3, 5), 148.7 (C-3'), 147.7 (C-5'), 139.3 (C-4'), 138.9 (C-1), 134.6 (C-4), 130.2 (C-1'), 126.3 (C-6'), 107.8 (C-2'), 107.0 (C-2, 6), 66.8 (C-9'), 64.3 (C-9), 60.2 (5'-OCH₃), 56.8 (3, 5-OCH₃), 56.6 (3'-OCH₃), 49.0 (C-8), 42.3 (C-7), 40.9 (C-8'), 33.6 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **11** 为 (+)-南烛木树脂酚。

化合物 **12**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{25} +38.20^\circ$ (c 0.25, CH₃OH), ESI-MS m/z : 391 [M+H]⁺, 结合 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₂₁H₂₆O₇。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.66 (1H, s, H-2'), 6.43 (2H, s, H-2, 6),

6.21 (1H, s, H-5'), 3.81 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.78 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, H-7), 3.78 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.69 (3H, m, H-9', 9a), 3.41 (1H, dd, $J = 11.2, 4.0$ Hz, H-9b), 2.78 (2H, d, $J = 7.7$ Hz, H-7'), 2.01 (1H, m, H-8'), 1.79 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.3 (C-3, 5), 147.3 (C-3'), 145.4 (C-4'), 137.8 (C-1), 135.2 (C-4), 134.0 (C-6'), 129.0 (C-1'), 117.3 (C-5'), 112.5 (C-2'), 107.8 (C-2, 6), 66.0 (C-9'), 62.3 (C-9), 56.8 (3, 5-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 48.5 (C-7), 47.9 (C-8), 40.0 (C-8'), 33.6 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **12** 为 5-甲氧基-(+)-异落叶松脂素。

参考文献

- [1] 谢华辉, 杨莉莉, 包志毅. 绣线菊属植物资源及其在园林中的应用前景 [J]. 林业科学, 2006, 42(7): 104-112.
- [2] Yan C, Huang L, Liu H C, *et al.* Spiramine derivatives induce apoptosis of Bax^{-/-}/Bak^{-/-} cell and cancer cells [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2014, 24(8): 1884-1888.
- [3] Shen Z Q, Chen Z H, Li L, *et al.* Antiplatelet and antithrombotic effects of the diterpene spiramine Q from *Spiraea japonica* var. *incise* [J]. *Planta Med*, 2000, 66(3): 287-289.
- [4] 李玲, 李民, 沈月毛, 等. 华北绣线菊二萜生物碱抗血小板聚集活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(3): 7-10.
- [5] 韩咏梅, 刘红微, 赵丽芹. 土庄绣线菊水浸液对小鼠抗疲劳作用的试验研究 [J]. 内蒙古农业大学学报: 自然科学版, 2014, 35(2): 9-12.
- [6] 孔祥密, 王金梅, 魏金凤, 等. 疏毛绣线菊的抗氧化活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(8): 1308-1310.
- [7] 刘红微, 赵丽芹, 张田田, 等. 土庄绣线菊水浸液对小鼠急性酒精肝损伤保护作用的研究 [J]. 中国畜牧兽医, 2012, 39(4): 166-169.
- [8] Li L, Nie J L, Shen Z Q, *et al.* Neroroprotective effects in gerbils of spiramine T from *Spiraea japonica* var. *acuta* [J]. *Planta Med*, 2001, 67(2): 142-145.
- [9] Zuo G Y, He H P, Hong X, *et al.* New spiramines from *Spiraea japonica* var. *ovalifolia* [J]. *Heterocycles*, 2001, 55(3): 487-493.
- [10] Liu H Y, Ni W, Chen C X, *et al.* Two new diterpenoid lactams from *Spiraea japonica* var. *ovalifolia* [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(6): 1198-1202.
- [11] Wu T S, Hwang C C, Kuo P C, *et al.* New neolignans from *Spiraea formosana* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2004, 52(10): 1227-1230.
- [12] Choudhary M I, Naheed N, Abbaskhan A, *et al.* Hemiterpene glucosides and other constituents from *Spiraea canescens* [J]. *Phytochemistry*, 2009, 70(11/12): 1467-1473.
- [13] Hao X J, Nie J L. Diterpenes from *Spiraea japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(7): 1213-1215.
- [14] Wang Y H, Sun Q Y, Yang F M, *et al.* Neolignans and caffeoyl derivatives from *Selaginella moellendorffii* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 93(12): 2467-2477.
- [15] Niesen A, Barthel A, Kluge R, *et al.* Antitumoractive endoperoxides from *Triterpenes* [J]. *Archiv Der Pharmazie*, 2009, 342(10): 569-576.
- [16] Zhang N, Li N, Sun Y N, *et al.* Diacylglycerol compounds from barks of *Betula platyphylla* with inhibitory activity against acyltransferase [J]. *Chin Herb Med*, 2014, 6(2): 164-167.
- [17] Zhang T, Ye Q, Feng C, *et al.* Chemical study on *Gladiolus gandavensis* [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2007, 13(5): 635-640.
- [18] Meng J X, Jiang T, Bhatti H A, *et al.* Synthesis of dihydrodehydrodiconiferyl alcohol: the revised structure of lawsonicin [J]. *Org Biomol Chem*, 2010, 8(1): 107-113.
- [19] Tsukamoto H, Hisada S, Nishibe S. Lignans from bark of the *Olea* plants. II [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(3): 1232-1241.
- [20] Yeo H, Chin Y W, Park S Y, *et al.* Lignans of *Rosa multiflora* roots [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(3): 287-290.
- [21] Tsukamoto H, Hisada S, Nishide S. Lignans from bark of *Fraxinus mandshurica* var. *japonica* and *F. japonica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(11): 4482-4489.
- [22] Viviers P M, Ferreira D, Roux G D. (+)-Africanal, a new lignan of the aryltetrahydronaphthalene class [J]. *Tetrahedron Lett*, 1979, 20(39): 3773-3776.
- [23] Ouyang M A, Wein Y S, Su R K, *et al.* Rhusemialins A-C, new cyclolignan esters from the roots of *Rhus javanica* var. *roxburghiana* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(5): 804-807.
- [24] Zhang Z, Li C J, Koike K, *et al.* Gaultherins A and B, two lignans from *Gaultheria yunnanensis* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(3): 469-472.