

波罗蜜根酚性化学成分研究

翟晓晓, 钟国跃, 姚鹏程, 林沁华, 元文君, 任刚*

江西中医药大学 中药资源与民族药研究中心, 江西 南昌 330004

摘要:目的 研究桑科植物波罗蜜 *Artocarpus heterophyllus* 根酚性化学成分。方法 运用 ODS、MCI CHP-20P、Sephadex LH-20 等柱色谱和高效液相色谱技术从波罗蜜根中分离化合物, 并根据理化性质和 NMR、MS 波谱数据鉴定化合物结构。

结果 从波罗蜜根 95%乙醇提取物中分离得到 17 个酚性化合物, 分别鉴定为 1-O-阿魏酰甘油 (1)、hypargystilbene A (2)、氧化白藜芦醇 (3)、2',3,4',5,5'-五羟基-顺式-均二苯代乙烯 (4)、白藜芦醇 (5)、2,4-二羟基苯甲酸乙酯 (6)、原儿茶酸乙酯 (7)、伞形花内酯 (8)、8-(3,3-二甲基烯丙基)-6,7-二羟基香豆素 (9)、桑查耳酮 A (10)、桂木二氢黄酮 (11)、styracifolin C (12)、柘树黄酮 C (13)、异叶波罗蜜素 (14)、环异叶波罗蜜素 (15)、artonin A (16) 和 artionin B (17)。**结论** 化合物 9 为首次从天然产物中分离得到, 化合物 1、4 和 6 为首次从桑科植物中分离得到, 化合物 8 为首次从波罗蜜属植物中分离得到, 化合物 3、5、10、11、14 和 15 为首次从波罗蜜中分离得到。

关键词: 波罗蜜根; 1-O-阿魏酰甘油; 2',3,4',5,5'-五羟基-顺式-均二苯代乙烯; 2,4-二羟基苯甲酸乙酯; 伞形花内酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2016)22-3959-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.22.005

Phenolic constituents from roots of *Artocarpus heterophyllus*

ZHAI Xiao-xiao, ZHONG Guo-yue, YAO Peng-cheng, LIN Qin-hua, YUAN Wen-Jun, REN Gang

Research Center of Natural Resources of Chinese Medicinal Materials and Ethnic Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract: Objective To investigate the phenolic constituents from the roots of *Artocarpus heterophyllus*. **Methods** Compounds were isolated from the roots of the plant by column chromatography over ODS, MCI GEL CHP-20P, Sephadex LH-20 and by preparative HPLC. Their structures were identified by the analysis of their physicochemical properties and the spectral data of NMR and MS. **Results** Seventeen phenolic compounds were isolated from the roots of the plant, namely 1-O-feruloylglycerol (1), hypargystilbene A (2), oxyresveratrol (3), 2',3,4',5,5'-pentahydroxy-cis-stilbene (4), resveratrol (5), ethyl 2,4-dihydroxybenzoate (6), ethyl 3,4-dihydroxybenzoate (7), umbelliferone (8), 8-(3,3-dimethylallyl)-6,7-dihydroxycoumarin (9), morachalcone A (10), artocarpanone (11), styracifolin C (12), cudraflavone C (13), heterophyllin (14), cycloheterophyllin (15), artionin A (16), and artionin B (17). **Conclusion** It is the first report of the occurrence of compound 9 as a natural product. Compounds 1, 4, and 6 are isolated from the plants of Moraceae family for the first time. Compound 8 is first obtained from the plants of *Artocarpus* J. R. et G. Forst., while compounds 3, 5, 10, 11, 14, and 15 are first found in *A. heterophyllus*.

Key words: roots of *Artocarpus heterophyllus*; 1-O-feruloylglycerol; 2',3,4',5,5'-pentahydroxy-cis-stilbene; ethyl 2,4-dihydroxybenzoate; umbelliferone

波罗蜜 *Artocarpus heterophyllus* Lam. 为桑科 (Moraceae) 波罗蜜属 *Artocarpus* J. R. et G. Forst. 的一种乔木, 又称“木波罗”“树波罗”“蜜冬瓜”“牛肚子果”, 是世界著名的热带果树, 素有“热带珍果”之称。波罗蜜原产于印度, 目前印度尼西亚、斯里

兰卡、泰国、缅甸、菲律宾、孟加拉、澳大利亚等热带国家均有栽培。波罗蜜的不同部位有不同的药用作用^[1-2], 其中, 根具有治疗腹泻和发烧的作用; 种子具有滋补和镇静的作用; 木质部具有缓解抽搐的作用; 叶子具有抗梅毒和驱虫的作用; 叶灰具有

收稿日期: 2016-06-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81160509, 81360475); 江西省青年科学家培养对象计划 (20142BCB23024); 江西省自然科学基金资助项目 (20151BAB205074); 江西省教育厅科学技术研究项目 (GJJ14614); 江西省卫生计生厅中医药科研计划 (2013A029)

作者简介: 翟晓晓 (1991—), 女, 在读硕士研究生, 专业方向为药物化学。E-mail: 861315457@qq.com

***通信作者** 任刚 (1976—), 男, 博士, 教授, 研究方向为中药药效物质基础。Tel: (0791)87119067 E-mail: firmblue@163.com

缓解溃疡的作用。已有研究表明,波罗蜜根皮、茎皮及心材中富含酚性成分,具有抗疟疾、抗氧化及广谱抗菌活性^[3-7]。本课题组在前期研究中发现,波罗蜜根 95%乙醇提取物的氯仿萃取部位对人源组织蛋白酶 K 具有较强的抑制作用,为了寻找其中的活性物质,本实验对该部位进行了化学成分研究,从中分离了 17 个化合物,分别鉴定为 1-O-阿魏酰甘油 (1-O-feruloylglycerol, **1**)、hypargystilbene A (**2**)、氧化白藜芦醇 (oxyresveratrol, **3**)、2',3,4',5,5'-五羟基-顺式-均二苯代乙烯 (2',3,4',5,5'-pentahydroxy-cis-stilbene, **4**)、白藜芦醇 (resveratrol, **5**)、2,4-二羟基苯甲酸乙酯 (ethyl 2,4-dihydroxybenzoate, **6**)、原儿茶酸乙酯 (ethyl 3,4-dihydroxybenzoate, **7**)、伞形花内酯 (umbelliferone, **8**)、8-(3,3-二甲基烯丙基)-6,7-二羟基香豆素 [8-(3,3-dimethylallyl)-6,7-dihydroxycoumarin, **9**]、桑查耳酮 A (morachalcone A, **10**)、桂木二氢黄素 (artocarpanone, **11**)、styracifolin C (**12**)、柘树黄酮 C (cudraflavone C, **13**)、异叶波罗蜜素 (heterophyllin, **14**)、环异叶波罗蜜素 (cycloheterophyllin, **15**)、artonin A (**16**) 和 artionin B (**17**)。其中,化合物 **9** 为首次从天然产物中分离得到,化合物 **1**、**4** 和 **6** 为首次从桑科植物中分离得到,化合物 **8** 为首次从波罗蜜属植物中分离得到,化合物 **3**、**5**、**10**、**11**、**14** 和 **15** 为首次从波罗蜜中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AX-600 型核磁共振波谱仪 (瑞士布鲁克公司); Finnigan TSQ 700 型质谱仪 (美国 Finnigan); Sephadex LH-20 (瑞士 Pharmacia 公司); Agilent 1260 分析型高效液相色谱仪 (美国安捷伦科技有限公司); LC-3000 高效液相色谱仪 (北京创新通恒科技有限公司); YMC-pack ODS 半制备柱 (250 mm×10 mm, 5 μm); MCI CHP-20P 树脂、HP-20 大孔树脂 (日本三菱化学公司); 薄层色谱硅胶板 (烟台江友硅胶开发有限公司); 色谱纯甲醇、乙腈 (美国天地有限公司); 其他所用试剂均为分析纯 (西陇化工股份有限公司)。

波罗蜜根于 2013 年 3 月采自广西壮族自治区南宁市,由江西中医药大学中药资源与民族药研究中心慕泽泾讲师鉴定为桑科波罗蜜属波罗蜜 *Artocarpus heterophyllus* Lam. 的根,凭证标本 (TCM01-01-2013) 保存于江西中医药大学中药资源与民族药研究中心标本室。

2 提取与分离

取干燥波罗蜜根 17.0 kg,粉碎,过筛,室温下用 95%乙醇浸提 3 次,每次 140 L,得浸泡液,滤过合并,滤液减压浓缩得总浸膏 1.5 kg。将总浸膏加适量水混悬,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取,得到石油醚部位 213.3 g,氯仿部位 574.0 g、醋酸乙酯部位 382.0 g、正丁醇部位 152.4 g。氯仿部位经大孔树脂柱色谱,用乙醇-水 (0:100→100:0) 梯度洗脱得组分 Fr. 1~11。Fr. 4 经 MCI CHP-20P 树脂柱色谱,用乙醇-水 (10:100→100:0) 梯度洗脱,并结合 Sephadex LH-20 柱色谱 (60% 甲醇) 和半制备高效液相色谱 (20% 甲醇) 得到化合物 **1** (10.0 mg)、**3** (17.0 mg)。Fr. 5 经 ODS 反相硅胶柱色谱,用乙醇-水 (30:100→100:0) 梯度洗脱,并结合 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 和半制备高效液相色谱 (40% 乙腈) 得到化合物 **4** (92.6 mg)、**8** (2.2 mg)、**5** (8.9 mg)、**7** (2.4 mg)、**2** (5.4 mg)、**12** (8.0 mg)。Fr. 6 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 洗脱并结合薄层制备色谱得到化合物 **6** (4.0 mg)、**9** (4.0 mg)。Fr. 7 经 ODS 反相硅胶柱色谱,用乙醇-水 (40:100→100:0) 梯度洗脱,并结合 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 和半制备高效液相色谱 (60% 乙腈) 得到化合物 **10** (4.0 mg)、**13** (10.0 mg)、**11** (60.0 mg)、**14** (2.2 mg)、**15** (12.0 mg)、**16** (17.0 mg)、**17** (34.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 浅黄色粉末, ESI-MS m/z : 269.1 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{13}H_{16}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.64 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.18 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 7.07 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.38 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 4.26 (1H, dd, $J = 11.4, 4.0$ Hz, H-1' α), 4.21 (1H, dd, $J = 11.4, 6.0$ Hz, H-1' β), 4.13 (1H, m, H-2'), 3.89 (3H, s, 2-OMe), 3.57 (2H, dd, $J = 6.0, 2.3$ Hz, H-3'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 127.7 (C-1), 111.7 (C-2), 150.6 (C-3), 149.5 (C-4), 116.5 (C-5), 124.1 (C-6), 147.0 (C-7), 115.3 (C-8), 169.2 (C-9), 61.6 (C-1'), 71.3 (C-2'), 64.1 (C-3')。以上数据与文献对照^[8]后基本一致,故鉴定化合物 **1** 为 1-O-阿魏酰甘油。

化合物 **2**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 381.2 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{24}H_{28}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.98 (1H, s, H-7), 6.13 (1H, dd, $J = 17.4, 10.6$ Hz, H-24), 6.12 (1H, s, H-10), 6.11 (1H, s, H-4),

6.05 (1H, s, H-2), 5.28 (1H, d, $J = 17.6$ Hz, H-25 α), 5.21 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-25 β), 3.35 (1H, m, H-6), 3.25 (1H, m, H-5a), 2.93 (1H, m, H-5b), 2.71 (1H, m, H-14a), 2.17 (1H, m, H-14b), 1.97 (1H, m, H-13), 1.42 (3H, s, H-20), 1.36 (3H, s, H-23), 1.35 (3H, s, H-22), 1.34 (3H, s, H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 21.4 (C-14), 26.6 (C-20), 26.9 (C-22), 27.5 (C-23), 27.6 (C-19), 30.6 (C-6), 33.5 (C-5), 39.8 (C-13), 41.1 (C-21), 77.9 (C-12), 100.9 (C-2), 105.1 (C-10), 107.4 (C-4), 110.0 (C-25), 113.3 (C-17), 115.1 (C-15), 126.3 (C-7), 127.4 (C-8), 137.2 (C-16), 149.9 (C-24), 154.3 (C-18), 155.9 (C-9), 156.3 (C-3), 156.6 (C-1)。以上数据与文献对照^[9]后基本一致, 故鉴定化合物 **2** 为 hypargystilbene A。

化合物 **3**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 245.3 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.34 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6'), 7.28 (1H, d, $J = 16.5$ Hz, H-8), 6.82 (1H, d, $J = 16.5$ Hz, H-7), 6.46 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 6), 6.33 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'), 6.32 (1H, dd, $J = 9.0, 2.0$ Hz, H-5'), 6.15 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 142.2 (C-1), 105.6 (C-2, 6), 159.5 (C-3, 5), 102.3 (C-4), 126.4 (C-7), 124.8 (C-8), 117.8 (C-1'), 157.3 (C-2'), 103.5 (C-3'), 159.2 (C-4'), 108.4 (C-5'), 128.4 (C-6')。以上数据与文献对照^[10]后基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为氧化白藜芦醇。

化合物 **4**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 261.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.32 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H- β), 6.92 (1H, s, H-6'), 6.89 (1H, s, H-3'), 6.80 (2H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2, 6), 6.74 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H- α), 6.30 (1H, s, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 98.4 (C-3'), 102.3 (C-6'), 103.5 (C-4), 104.0 (C-2, 6), 113.2 (C- β), 122.0 (C- α), 123.0 (C-1'), 133.8 (C-1), 156.0 (C-2'), 156.6 (C-4'), 157.3 (C-5'), 159.7 (C-3, 5)。以上数据与文献对照^[11]后基本一致, 故鉴定化合物 **4** 为 2',3,4',5,5'-五羟基-顺式-均二苯代乙烯。

化合物 **5**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 229.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.35 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-2, 6), 6.96 (1H, d, $J = 16.5$ Hz, H- β), 6.78 (1H, d, $J = 16.5$ Hz, H- α), 6.76 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-3', 5'), 6.45 (2H, s, H-2', 6'), 6.16 (1H, s, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ :

102.6 (C-4'), 105.8 (C-2', 6'), 116.5 (C-3, 5), 127.0 (C- α), 128.8 (C- β), 129.4 (C-2, 6), 130.4 (C-1), 141.3 (C-1'), 158.3 (C-4), 159.6 (C-3', 5')。以上数据与文献对照^[12]后基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为白藜芦醇。

化合物 **6**: 浅黄色粉末, ESI-MS m/z : 183.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.69 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 6.35 (1H, dd, $J = 8.8, 2.3$ Hz, H-5), 6.30 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3), 4.35 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-8), 1.36 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 105.7 (C-1), 165.0 (C-2), 103.4 (C-3), 165.6 (C-4), 109.0 (C-5), 132.6 (C-6), 171.4 (C-7), 62.0 (C-8), 14.6 (C-9)。以上数据与文献对照^[13]后基本一致, 故鉴定为化合物 **6** 为 2,4-二羟基苯甲酸乙酯。

化合物 **7**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 183.3 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.89 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.84 (1H, dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, H-6), 6.32 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 4.30 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-8), 1.35 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 14.6 (C-9), 61.7 (C-8), 115.8 (C-2), 117.4 (C-5), 122.8 (C-1), 123.5 (C-6), 146.2 (C-3), 151.5 (C-4), 168.4 (C-7)。以上数据与文献对照^[14]后基本一致, 故鉴定化合物 **7** 为原儿茶酸乙酯。

化合物 **8**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 163.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.85 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.45 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.90 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6), 6.71 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 103.4 (C-8), 112.3 (C-10), 113.1 (C-3), 114.6 (C-6), 130.7 (C-5), 146.1 (C-4), 157.2 (C-9), 163.2 (C-2), 163.8 (C-7)。以上数据与文献对照^[15]后基本一致, 故鉴定化合物 **8** 为伞形花内酯。

化合物 **9**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 247.3 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.76 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-4), 6.83 (1H, s, H-5), 6.18 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3), 5.27 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-2''), 3.52 (2H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 1.85 (3H, s, H-4''), 1.68 (3H, s, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 164.6 (C-2), 112.0 (C-3), 146.5 (C-4), 110.0 (C-5), 143.8 (C-6), 150.0 (C-7), 117.2 (C-8), 148.6 (C-9), 112.5 (C-10), 23.0 (C-1'), 122.6 (C-2'),

133.1 (C-3'), 18.0 (C-4'), 26.0 (C-5')。以上数据与文献对照^[16]后基本一致, 故鉴定化合物 **9** 为 8-(3,3-二甲基烯丙基)-6,7-二羟基香豆素。

化合物 **10**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 341.4 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{20}H_{20}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.10 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H- β), 7.77 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-6), 7.73 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H- α), 7.52 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 6.42 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-5), 6.38 (1H, dd, $J = 8.5, 2.3$ Hz, H-5'), 6.36 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3'), 5.25 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-2''), 3.34 (2H, d, $J = 14.5$ Hz, H-1''), 1.80 (3H, s, H-4''), 1.68 (3H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 114.6 (C-1'), 162.8 (C-2'), 115.6 (C-3'), 165.1 (C-4'), 108.1 (C-5'), 132.3 (C-6'), 141.8 (C- α), 117.8 (C- β), 116.5 (C-1), 160.8 (C-2), 103.6 (C-3), 162.8 (C-4), 109.1 (C-5), 130.2 (C-6), 22.5 (C-1''), 123.7 (C-2''), 132.3 (C-3''), 17.9 (C-4''), 26.0 (C-5'')。以上数据与文献报道^[17]一致, 故鉴定化合物 **10** 为桑蚕耳酮 A。

化合物 **11**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 301.2 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{16}H_{14}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.25 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 6.36 (1H, dd, $J = 8.1, 2.3$ Hz, H-5'), 6.34 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3'), 6.07 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 6.04 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 5.64 (1H, dd, $J = 13.2, 2.9$ Hz, H-2), 3.82 (3H, s, 7-OMe), 2.73 (2H, dd, $J = 17.2, 2.9$ Hz, H-3ax), 3.12 (2H, dd, $J = 17.2, 13.2$ Hz, H-3eq); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 76.6 (C-2), 43.1 (C-3), 198.9 (C-4), 165.2 (C-5), 94.8 (C-6), 169.4 (C-7), 95.6 (C-8), 165.2 (C-9), 104.0 (C-10), 56.6 (MeO-7), 117.7 (C-1'), 156.8 (C-2'), 103.4 (C-3'), 159.8 (C-4'), 107.8 (C-5'), 128.9 (C-6')。以上数据与文献对照^[18]后基本一致, 故鉴定化合物 **11** 为桂木二氢黄酮。

化合物 **12**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 423.2 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{25}H_{26}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.49 (1H, dd, $J = 8.3, 2.1$ Hz, H-6'), 7.04 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.58 (1H, s, H-3), 6.40 (1H, s, H-6), 5.32 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2''), 5.03 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-6''), 3.57 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 2.07 (2H, m, H-5''), 1.98 (2H, m, H-4''), 1.84 (3H, s, H-10''), 1.55 (3H, s, H-8''), 1.49 (3H, s, H-9''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 165.2 (C-2), 103.7 (C-3), 183.4 (C-4), 160.7 (C-5), 99.2 (C-6), 162.5 (C-7), 107.4 (C-8), 155.9 (C-9),

105.1 (C-10), 125.0 (C-1'), 114.1 (C-2'), 146.7 (C-3'), 150.4 (C-4'), 116.5 (C-5'), 119.8 (C-6'), 22.2 (C-1''), 123.5 (C-2''), 135.7 (C-3''), 40.3 (C-4''), 27.2 (C-5''), 123.7 (C-6''), 131.6 (C-7''), 17.6 (C-8''), 25.7 (C-9''), 16.5 (C-10'')。以上数据与文献对照^[19]后基本一致, 故鉴定化合物 **12** 为 styracifolin C。

化合物 **13**: 浅黄色粉末, ESI-MS m/z : 423.2 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{25}H_{26}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.06 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6'), 6.42 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.40 (1H, dd, $J = 8.3, 2.2$ Hz, H-5'), 6.32 (1H, s, H-8), 5.26 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-17), 5.10 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-12), 3.35 (2H, d, $J = 18.3$ Hz, H-16), 3.10 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-11), 1.80 (3H, s, H-20), 1.69 (3H, s, H-19), 1.60 (3H, s, H-15), 1.40 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 163.2 (C-2), 121.7 (C-3), 183.6 (C-4), 159.9 (C-5), 112.4 (C-6), 163.3 (C-7), 93.6 (C-8), 157.7 (C-9), 105.2 (C-10), 24.9 (C-11), 122.9 (C-12), 132 (C-13), 25.9 (C-14), 17.9 (C-15), 22.3 (C-16), 123.6 (C-17), 131.9 (C-18), 26.0 (C-19), 17.6 (C-20), 113.5 (C-1'), 157.8 (C-2'), 103.7 (C-3'), 161.8 (C-4'), 107.9 (C-5'), 132.6 (C-6')。以上数据与文献对照^[20]后基本一致, 故鉴定化合物 **13** 为柘树黄酮 C。

化合物 **14**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 505.3 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{30}H_{32}O_7$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 3.33 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-11), 5.15 (1H, m, H-12), 1.63 (3H, s, H-14), 1.44 (3H, s, H-15), 6.69 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-16), 5.67 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-17), 1.45 (6H, s, H-19, 20), 3.13 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 5.13 (1H, m, H-2''), 1.45 (3H, s, H-4''), 1.64 (3H, s, H-5''), 6.71 (1H, s, H-3'), 6.49 (1H, s, H-6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 163.4 (C-2), 121.6 (C-3), 184.2 (C-4), 155.1 (C-5), 105.9 (C-6), 157.5 (C-7), 108.5 (C-8), 156.3 (C-9), 105.8 (C-10), 22.2 (C-11), 123.2 (C-12), 132.8 (C-13), 18.0 (C-14), 25.9 (C-15), 116.7 (C-16), 129.0 (C-17), 78.7 (C-18), 28.4 (C-19, 20), 112.0 (C-1'), 149.8 (C-2'), 104.6 (C-3'), 150.1 (C-4'), 139.3 (C-5'), 117.4 (C-6'), 24.9 (C-1''), 122.8 (C-2''), 132.2 (C-3''), 25.9 (C-4''), 17.6 (C-5'')。以上数据与文献对照^[21]后基本一致, 故鉴定化合物 **14** 为异叶波罗蜜素。

化合物 **15**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 503.2 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{30}H_{30}O_7$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO-

d_6) δ : 7.18 (1H, s, H-5'), 6.65 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-16), 6.37 (1H, s, H-2'), 6.11 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-11), 5.66 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-17), 5.46 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-12), 5.24 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-2''), 3.52 (1H, dd, $J = 14.4, 7.2$ Hz, H_b-1''), 3.46 (1H, dd, $J = 14.2, 6.8$ Hz, H_a-1''), 1.95 (3H, s, H-15), 1.87 (3H, s, H-5''), 1.71 (6H, s, H-19, 20), 1.46 (3H, s, H-14), 1.45 (3H, s, H-4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.6 (C-2), 109.0 (C-3), 179.9 (C-4), 154.8 (C-5), 106.4 (C-6), 157.5 (C-7), 109.0 (C-8), 155.4 (C-9), 106.1 (C-10), 71.3 (C-11), 122.4 (C-12), 139.6 (C-13), 26.0 (C-14), 18.7 (C-15), 116.6 (C-16), 129.2 (C-17), 79.0 (C-18), 28.5 (C-19), 28.5 (C-20), 22.3 (C-1''), 123.3 (C-2''), 132.7 (C-3''), 25.9 (C-4''), 18.3 (C-5''), 107.9 (C-1'), 153.2 (C-2'), 105.5 (C-3'), 152.6 (C-4'), 142.0 (C-5'), 110.0 (C-6''). 以上数据与文献对照^[22-23]后基本一致, 故鉴定化合物 **15** 为环异叶波罗蜜素。

化合物 **16**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 503.2 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_7$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 6.77 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-16), 6.50 (1H, s, H-3'), 5.82 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-17), 5.41 (1H, t, $J = 6.7$ Hz, H-2''), 3.70, 3.54 (各 1H, dd, $J = 14.0, 8.0$ Hz, H-1''), 3.49, 3.30 (各 1H, dd, $J = 15.0, 7.0$ Hz, H-11), 2.45 (1H, t, $J = 15$ Hz, H-12), 1.90 (3H, s, H-5''), 1.75 (3H, s, H-15), 1.72 (3H, s, H-4''), 1.56 (3H, s, H-19, 20), 1.42 (3H, s, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 162.3 (C-2), 113.3 (C-3), 182.5 (C-4), 155.2 (C-5), 106.6 (C-6), 157.8 (C-7), 109.0 (C-8), 156.0 (C-9), 105.8 (C-10), 21.2 (C-11), 48.3 (C-12), 94.5 (C-13), 29.1 (C-14), 23.7 (C-15), 117.2 (C-16), 129.7 (C-17), 79.2 (C-18), 29.1 (C-19), 29.1 (C-20), 22.8 (C-1''), 124.4 (C-2''), 132.4 (C-3''), 26.7 (C-4''), 19.0 (C-5''), 106.0 (C-1'), 152.3 (C-2'), 106.0 (C-3'), 147.8 (C-4'), 138.7 (C-5'), 134.5 (C-6''). 以上数据与文献对照^[23]后基本一致, 故鉴定化合物 **16** 为 artonin A。

化合物 **17**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 503.2 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_7$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.68 (1H, s, H-2'), 6.67 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-16), 5.65 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-17), 5.27 (1H, m, H-2''), 4.68, 4.28 (各 1H, s, H-15), 3.96 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, H-12), 3.64, 3.41 (各 1H, dd, $J = 14.0, 8.0$ Hz, H-1''), 3.37 (1H, dd, $J = 16.0, 2.0$ Hz, H-11 α), 2.43 (1H, dd, $J = 16.0, 7.0$ Hz, H-11 β), 1.80 (6H, s, H-4'', 5''), 1.66

(3H, s, H-14), 1.44 (各 3H, s, H-19, 20); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 162.4 (C-2), 112.0 (C-3), 182.1 (C-4), 155.1 (C-5), 106.1 (C-6), 157.4 (C-7), 109.1 (C-8), 154.8 (C-9), 109.1 (C-10), 22.8 (C-11), 38.6 (C-12), 145.7 (C-13), 22.0 (C-14), 112.0 (C-15), 116.8 (C-16), 129.1 (C-17), 78.6 (C-18), 28.3 (C-19), 28.4 (C-20), 107.2 (C-1'), 152.4 (C-2'), 105.5 (C-3'), 152.0 (C-4'), 136.7 (C-5'), 130.6 (C-6'), 22.3 (C-1''), 124.0 (C-2''), 132.0 (C-3''), 26.0 (C-4''), 18.2 (C-5'')。以上数据与文献对照^[23]后基本一致, 故鉴定化合物 **17** 为 artonin B。

参考文献

- [1] Jagtap U B, Bapat V A. *Artocarpus*: A review of its traditional uses, phytochemistry and pharmacology [J]. *J Ethnopharmacol*, 2010, 129(2): 142-166.
- [2] Khan M R, Omoloso A D, Kihara M. Antibacterial activity of *Artocarpus heterophyllus* [J]. *Fitoterapia*, 2003, 74(5): 501-505.
- [3] 胡占嵩. 波罗蜜中两个新的异戊二烯基化黄酮类化合物及其体外抗疟活性 [J]. 国外医药: 植物药分册, 2008, 23(6): 270.
- [4] Ko F N, Cheng Z J, Lin C N, et al. Scavenger and antioxidant properties of prenylflavones isolated from *Artocarpus heterophyllus* [J]. *Free Radic Biol Med*, 1998, 25(2): 160-168.
- [5] Khan M R, Omoloso A D, Kihara M. Antibacterial activity of *Artocarpus heterophyllus* [J]. *Fitoterapia*, 2003, 74(5): 501-505.
- [6] Masaru S, Shuu F, Hironori T, et al. Flavones with antibacterial activity against cariogenic bacteria [J]. *J Ethnopharmacol*, 1996, 54(2/3): 171-176.
- [7] Ren G, Peng J B, Liu A H, et al. Structure elucidation and NMR assignments of two new flavanones from the roots of *Artocarpus heterophyllus* [J]. *Magn Reson Chem*, 2015, 53(10): 872-874.
- [8] Shimomura H, Sashida Y, Mimaki Y. Phenolic glycerides from *Lilium auratum* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(3): 844-845.
- [9] Yua M H, Zhao T, Yan G R, et al. New isoprenylated flavones and stilbene derivative from *Artocarpus hypargyreus* [J]. *Chem Biodivers*, 2012, 9(2): 394-402.
- [10] 赵伟杰, 郭永田, 手冢康弘, 等. 乌苏里黎芦中芪类化合物的化学研究 [J]. 中国药物化学杂志, 1998, 8(1): 35-37.
- [11] Abbas G M, Fatma M, Hany N, et al. A new antioxidant stilbene and other constituents from the stem bark of

- Morus nigra* L. [J]. *Nat Prod Res*, 2014, 28(13): 952-959.
- [12] Wang L Q, Zhao Y X, Miao H, *et al.* Stilbene derivatives from *Gnetum montanum* Markgr. f. *megalocarpum* Markgr [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(1): 159-164.
- [13] Cidade H M, Nascimento M S, Pinto M M, *et al.* Artelastocarpin and carpelastofuran, two new flavones, and cytotoxicities of prenyl flavonoids from *Artocarpus elasticus* against three cancer cell lines [J]. *Planta Med*, 2002, 67(9): 867-870.
- [14] 项昭保, 徐一新, 陈海生, 等. 橄榄中酚类化学成分研究 [J]. *中成药*, 2009, 31(6): 917-918.
- [15] 刘 斌, 石任兵. 苦参汤有效部位化学成分研究 (I) [J]. *中草药*, 2006, 37(11): 1637-1706.
- [16] Dean F M. The structure and synthesis of (+)-obliquin [J]. *J Chem Soc C*, 1969, 4(4): 526-531.
- [17] Monache G D, Rosa M C D, Scurria R, *et al.* Comparison between metabolite productions in cell culture and in whole plant of *Maclura pomifera* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(3): 575-580.
- [18] Lin C N, Lu C M, Huang P L. Flavonoids from *Artocarpus heterophyllus* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(6): 1447-1451.
- [19] Ren G, Xiang H Y, Hu Z C, *et al.* A new isoprenylated flavone from the root bark of *Artocarpus styracifolius* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2013, 46(2): 97-100.
- [20] Nomura T, Hano Y, Matsumoto Y, *et al.* Cudraflavones C and D, two new prenylflavones from the root bark of *Cudrania tricuspidata* (Carr.) Bur [J]. *Heterocycles*, 1990, 31(7): 1339-1344.
- [21] Chung M I, Lu C M, Huang P L, *et al.* Prenylflavonoids of *Artocarpus heterophyllus* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(4): 1279-1282.
- [22] Rao A V R, Varadan M, Venkataraman K. Colouring matters of the wood of *Artocarpus heterophyllus*: part VI-cycloheterophyllin, a flavone linked to three isoprenoid groups [J]. *Indian J Chem*, 1971, 9(1): 7-13.
- [23] Nomura T, Hano Y, Aida M, *et al.* Artonins A and B, two new prenylflavonoids from the root bark of *Artocarpus heterophyllus* L. [J]. *Heterocycles*, 1989, 29(8): 1447-1453.