

古城玫瑰树中非生物碱类化学成分研究(II)

陈阿虹^{1,2}, 柳庆龙^{1,2}, 马延蕾^{1,2}, 蒋芝华^{1,2}, 刘艳萍², 付艳辉^{1,2*}, 徐伟^{1*}

1. 福建中医药大学药学院, 福建 福州 350122

2. 海南师范大学 热带药用植物化学教育部重点实验室, 海南 海口 571158

摘要: 目的 研究玫瑰树属植物古城玫瑰树 *Ochrosia elliptica* 枝叶中的非生物碱类化学成分。方法 综合运用硅胶柱色谱、反相硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及制备型高效液相色谱等方法进行系统分离, 根据理化性质及波谱学数据鉴定化合物结构。结果 从古城玫瑰树 90%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位中分离鉴定了 15 个非生物碱类化合物, 分别鉴定为 hedyotisol A (1)、(-)-(7*R*,7'*R*,7''*S*,8*S*,8'*S*,8''*S*)-4',4''-dihydroxy-3,3',3'',5-tetramethoxy-7,9',9''-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesquieolignan-7'',9''-diol (2)、8-羟基松脂素 (3)、lyoniresinol (4)、蛇菰脂醛素 (5)、刺芒柄花素 (6)、vestitol (7)、3',7-二羟基-2',4-二甲氧基异黄烷 (8)、(3*R*)-violanone (9)、6-羟基-2-(2-苯乙基) 色酮 (10)、6-羟基-2-[2-(4'-甲氧基苯基) 乙基] 色酮 (11)、对羟基苯乙酮 (12)、去氢催吐萝芙木醇 (13)、黑麦草内酯 (14) 和 4,5-dihydroblumenol A (15)。其中化合物 1~5 为木脂素类化合物, 化合物 6~9 为异黄酮类化合物, 化合物 10 和 11 为色原酮类化合物, 化合物 12 为酚酸类化合物, 化合物 13~15 为倍半萜类化合物。结论 所有化合物均为首次从玫瑰树属植物中分离得到。

关键词: 古城玫瑰树; 木脂素; 异黄酮; 色原酮; 酚酸; 倍半萜

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)05-0863-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.05.004

Studies on non-alkaloid constituents from *Ochrosia elliptica* (II)CHEN A-hong^{1,2}, LIU Qing-long^{1,2}, MA Yan-lei^{1,2}, JIANG Zhi-hua^{1,2}, LIU Yan-ping², FU Yan-hui^{1,2}, XU Wei¹

1. School of Pharmacy, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350122, China

2. Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

Abstract: Objective To study the non-alkaloid constituents from stems and leaves of *Ochrosia elliptica*. **Methods** The chemical constituents from *O. elliptica* were separated and purified by silica gel, ODS, Sephadex LH-20 gel column chromatography, and preparative HPLC. Their structures were identified by physicochemical properties, spectroscopic analysis, as well as comparisons with the data in literature. **Results** Fifteen compounds were isolated from the ethyl acetate fraction of 90% ethanol extract from *O. elliptica*, which were identified as hedyotisol A (1), (-)-(7*R*,7'*R*,7''*S*,8*S*,8'*S*,8''*S*)-4',4''-dihydroxy-3,3',3'',5-tetramethoxy-7,9',9''-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesquieolignan-7'',9''-diol (2), 8-hydroxypinoresinol (3), lyoniresinol (4), balanophonin (5), formononetin (6), vestitol (7), mucronulatol (8), (3*R*)-violanone (9), 6-hydroxy-2-(2-phenylethyl) chromone (10), 6-hydroxy-2-[2-(4'-methoxyphenyl) ethyl] chromone (11), 4-hydroxyacetophenone (12), dehydrovomifoliol (13), lolilide (14), and 4,5-dihydroblumenol A (15). **Conclusion** All compounds are isolated from the genus *Ochrosia* Juss. for the first time.

Key words: *Ochrosia elliptica* Labill; lignans; isoflavones; chromones; phenolic acids; sesquiterpenes

夹竹桃科 (Apocynaceae) 玫瑰树属 *Ochrosia* Juss. 植物全世界有 39 种, 分布于马达加斯加到大洋洲的波利尼西亚。作为观赏植物, 我国引种栽培了玫瑰树 *Ochrosia borbonica* Gmelin 和古城玫瑰树

Ochrosia elliptica Labill 2 种^[1]。玫瑰树属植物不仅为观赏植物, 而且大多为民间药用植物, 在抗肿瘤方面疗效显著。古城玫瑰树为玫瑰树属植物中著名的抗癌植物, 现代药理学研究发现古城玫瑰树中分离得

收稿日期: 2016-09-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21302181); 海南省应用技术研发与示范推广专项 (ZDXM2015063); 海南省重点研发专项 (ZDYF2016221); 海南省自然科学基金项目 (20162021, 20162024)

作者简介: 陈阿虹, 女, 在读硕士, 主要从事活性天然产物的发现与应用研究。E-mail: 18250178205@163.com

*通信作者 徐伟, 副教授, 硕士生导师, 主要从事活性天然产物的发现与应用研究。E-mail: xwfjtc@sina.com

付艳辉, 副教授, 硕士生导师, 主要从事活性天然产物的发现与应用研究。E-mail: fuyanhui80@163.com

到生物碱类化学成分具有显著的抗肿瘤功效^[2-4],一直是国外科研工作者的研究热点之一。基于此,本课题组在前期研究中对我国引种栽培的古城玫瑰树枝叶90%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位的抗肿瘤活性进行了评价,结果表明其具有显著的抗肿瘤活性。截至目前为止,仅本课题组对我国引种栽培的古城玫瑰树中的化学成分进行过一定的研究^[5],为了更合理利用该植物资源,充分发挥该植物的药用价值,本实验对其化学成分进行了系统的研究,从古城玫瑰树枝叶90%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位中分离得到了15个非生物碱类化合物,分别鉴定为hedyotisol A (**1**)、(-)-(7*R*,7'*R*,7''*S*,8*S*,8'*S*,8''*S*)-4',4''-dihydroxy-3,3',3'',5-tetramethoxy-7,9',9''-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesquieolignan-7'',9''-diol (**2**)、8-羟基松脂素(8-hydroxypinoresinol, **3**)、lyoniresinol (**4**)、蛇菰脂醛素(balanophonin, **5**)、刺芒柄花素(formononetin, **6**)、vestisol (**7**)、3',7-二羟基-2',4,-二甲氧基异黄烷(mucronulatol, **8**)、(3*R*)-violanone (**9**)、6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮[6-hydroxy-2-(2-phenylethyl) chromone, **10**]、6-羟基-2-[2-(4'-甲氧基苯基)乙基]色酮{6-hydroxy-2-[2-(4'-(methoxyphenyl) ethyl)] chromone **11**}、对羟基苯乙酮(4-hydroxy-acetophenone, **12**)、去氢催吐萝芙木醇(dehydrovomifoliol, **13**)、黑麦草内酯(lolilide, **14**)和4,5-dihydroblumenol A (**15**)。其中化合物**1**~**5**为木脂素类化合物,**6**~**9**为异黄酮类化合物,**10**和**11**为色原酮类化合物,**12**为酚酸类化合物,**13**~**15**为倍半萜类化合物。所有化合物均为首次从夹竹桃科玫瑰树属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-400 型超导核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Dionex 制备型高效液相色谱仪(美国戴安公司); Cosmosil C₁₈ 制备型色谱柱(250 mm×20 mm, 5 μm); Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪(美国热电公司); 中低压制备色谱(瑞士 Buchi 公司); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (美国 Amersham Biosciences 公司); ODS C₁₈ 柱色谱材料(10~40 μm, Merck 公司); 4001N 电子天平(上海民桥精密科技仪器有限公司); YOKO-ZX 紫外分析暗箱(武汉药科新技术开发有限公司); N-1001 型旋转蒸发仪(日本 EYELA 公司); 所用试剂均为分析纯试剂(西陇化工股份有限公司)。

古城玫瑰树枝叶于2014年7月采集于广东省广州市,经中国科学院华南植物园刘东明副研究员鉴定为夹竹桃科玫瑰树属植物古城玫瑰树 *Ochrosia elliptica* Labill 的枝叶,凭证标本(20140718)保存于海南师范大学热带药用植物化学教育部重点实验室标本室。

2 提取与分离

将阴干的古城玫瑰树枝叶 10.0 kg 粉碎后用90%乙醇室温浸泡提取4次,每次7 d,合并提取液,减压浓缩得总浸膏1.2 kg。浸膏加水混悬,依次用石油醚和醋酸乙酯萃取,减压浓缩后得石油醚萃取部位168.2 g 和醋酸乙酯萃取部位240.8 g。醋酸乙酯萃取部位经硅胶(100~200 目)柱色谱分离,三氯甲烷-甲醇(100:0→50:50)梯度洗脱,得到6个流分 Fr. 1~6。Fr. 2 (18.8 g) 经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(20:1→20:20)梯度洗脱,再经制备型 HPLC (甲醇-水 55:45) 制备得到化合物 **1** (15.5 mg)、**3** (268.3 mg) 和 **8** (26.3 mg)。Fr. 3 (20.3 g) 经反相硅胶柱色谱分离,甲醇-水(20:1→20:0)梯度洗脱,得到5个亚流分 Fr. 3A~3F。其中 Fr. 3B 经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化,再经制备型 HPLC (甲醇-水 50:50) 制备得到化合物 **4** (194.0 mg) 和 **6** (10.0 mg)。Fr. 3C 经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(20:1→20:20)梯度洗脱,再经制备型 HPLC (甲醇-水 55:45) 制备得到化合物 **2** (8.8 mg) 和 **7** (9.5 mg)。Fr. 3D 经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化,再经制备型 HPLC (甲醇-水 50:50) 制备得到化合物 **5** (22.0 mg) 和 **13** (7.9 mg)。Fr. 4 (29.8 g) 经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(20:1→20:20)梯度洗脱,再经制备型 HPLC (甲醇-水 55:45) 制备得化合物 **9** (37.2 mg)、**10** (13.1 mg) 和 **14** (37.5 mg)。Fr. 5 经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(20:1→20:20)梯度洗脱, Sephadex LH-20 柱色谱纯化,再经制备型 HPLC (甲醇-水 50:50) 制备得到化合物 **11** (13.1 mg)、**12** (8.3 mg) 和 **15** (4.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末,三氯化铁反应阴性; C₄₂H₅₀O₁₆, ESI-MS *m/z*: 811 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.98 (2H, brs, H-2'', 2'''), 6.87 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'', 5'''), 6.76 (2H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6'', 6'''), 6.66 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 5.02 (2H, m, H-7'', 7'''), 4.81 (2H, d, *J* = 4.4 Hz, H-7, 7'), 4.36 (2H, m, H-9α, 9α'), 4.15 (2H, m, H-8'', 8'''), 3.95

(2H, m, H-9 β , 9 β'), 3.92 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH₃), 3.91 (6H, s, 3'', 3'''-OCH₃), 3.89 (2H, m, H-9 α'' , 9 α'''), 3.52 (2H, m, H-9 β'' , 9 β'''), 3.16 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 153.6 (C-3, 5, 3', 5'), 146.8 (C-3'', 3'''), 145.1 (C-4'', 4'''), 137.7 (C-1, 1'), 134.5 (C-4, 4'), 131.4 (C-1'', 1'''), 118.9 (C-6'', 6'''), 114.4 (C-5'', 5'''), 108.6 (C-2'', 2'''), 102.9 (C-2, 6, 2', 6'), 87.1 (C-8'', 8'''), 86.0 (C-7, 7'), 72.7 (C-7'', 7'''), 72.1 (C-9, 9'), 60.7 (C-9'', 9'''), 56.4 (3, 3', 5, 5'-OCH₃), 54.6 (C-8, 8'), 56.1 (3'', 3'''-OCH₃)。以上数据与文献报道^[6]基本一致, 故鉴定化合物 **1** 为 hedyotisol A。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性; C₃₁H₃₆O₁₁, ESI-MS m/z : 585 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.99 (1H, brs, H-6''), 6.97 (1H, brs, H-2''), 6.91 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.90 (1H, brs, H-2'), 6.88 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5''), 6.80 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 6.66 (2H, d, J = 2.8 Hz, H-2, 6), 5.05 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-7''), 4.81 (2H, d, J = 4.4 Hz, H-7, 7'), 4.37 (1H, m, H-9 α), 4.35 (1H, m, H-9' α), 4.01 (1H, m, H-9' β), 3.99 (1H, m, H-8''), 3.95 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.92 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.91 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.58 (1H, m, H-9'' α), 3.34 (1H, m, H-9'' β), 3.14 (3H, m, H-8, 8', 9 β); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 153.6 (C-3), 153.3 (C-5), 146.8 (C-3'), 146.6 (C-3''), 145.6 (C-4''), 145.0 (C-4'), 137.8 (C-1), 134.8 (C-4), 131.9 (C-1'), 131.4 (C-1''), 120.4 (C-6''), 118.8 (C-6'), 114.4 (C-5''), 114.3 (C-5'), 109.9 (C-2''), 108.5 (C-2'), 102.9 (C-6), 102.8 (C-2), 89.2 (C-8''), 87.2 (C-7'), 85.8 (C-7), 74.2 (C-7''), 72.6 (C-9), 72.1 (C-9'), 60.7 (C-9''), 56.3 (3, 5-OCH₃), 56.1 (3', 3''-OCH₃), 54.6 (C-8'), 54.5 (C-8)。以上数据与文献报道^[7]基本一致, 故鉴定化合物 **2** 为 (-)-(7*R*,7'*R*,7''*S*,8*S*,8'*S*,8''*S*)-4',4''-dihydroxy-3,3',3'',5-tetramethoxy-7,9',7'',9-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesquieolignan-7'',9''-diol。

化合物 **3**: 无色油状物, 三氯化铁反应阳性; C₂₀H₂₂O₇, ESI-MS m/z : 375 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.06 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-2, 2'), 6.88 (1H, dd, J = 7.6, 2.0 Hz, H-6'), 6.83 (1H, dd, J = 7.6, 2.0 Hz, H-6), 6.80 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-5, 5'), 4.82 (1H, overlapped, H-7'), 4.68 (1H, brs, H-7), 4.66 (1H, dd, J = 8.4, 7.6 Hz, H-9'a), 4.06 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-9 α), 3.88 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.86 (1H, overlapped, H-9 β), 3.74 (1H, dd, J = 8.8, 6.0 Hz,

H-9' β), 3.06 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 148.9 (C-3), 148.6 (C-3'), 147.6 (C-4'), 147.4 (C-4), 133.8 (C-1'), 128.9 (C-1), 121.6 (C-6), 120.6 (C-6'), 115.9 (C-5), 115.7 (C-5'), 112.8 (C-2), 111.1 (C-2'), 92.9 (C-8), 89.4 (C-7), 87.9 (C-7'), 75.8 (C-9), 71.9 (C-9'), 62.5 (C-8'), 56.6 (3-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道^[8]基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为 (+)-8-羟基松脂素。

化合物 **4**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性; C₂₂H₂₈O₈, ESI-MS m/z : 421 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.46 (1H, s, H-2'), 6.35 (2H, s, H-2, 6), 4.04 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-7), 3.88 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.77 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.73 (1H, m, H-9 α), 3.69 (1H, m, H-9' α), 3.62 (1H, m, H-9' β), 3.53 (1H, dd, J = 6.4, 11.6 Hz, H-9 β), 3.30 (3H, s, 5'-OCH₃), 2.60 (2H, m, H-7') 1.90 (1H, m, H-8), 1.72 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 146.9 (C-3), 146.3 (C-3'), 145.6 (C-5'), 138.3 (C-1), 137.1 (C-4'), 132.9 (C-4), 128.8 (C-1'), 125.3 (C-6'), 106.1 (C-2'), 105.5 (C-6), 66.6 (C-9'), 63.8 (C-9), 59.6 (5'-OCH₃), 56.5 (3, 5-OCH₃), 56.1 (3'-OCH₃), 49.5 (C-8), 42.9 (C-7), 40.4 (C-8'), 33.5 (C-7')。以上数据与文献报道^[9]基本一致, 故鉴定化合物 **4** 为 lyoniresinol。

化合物 **5**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性; C₂₀H₂₀O₆, ESI-MS m/z : 357 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.65 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-9'), 7.44 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7'), 7.16 (1H, s, H-6'), 7.06 (1H, s, H-2), 6.92 (3H, m, H-2', 5, 6), 6.63 (1H, dd, J = 16.0, 7.6 Hz, H-8') 5.67 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-7), 3.95 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.90 (2H, m, H-9), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃), 3.70 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 193.8 (C-9'), 153.3 (C-7'), 151.6 (C-4'), 144.8 (C-5'), 146.8 (C-5), 146.0 (C-4), 132.3 (C-1), 129.3 (C-3') 128.2 (C-1'), 126.4 (C-8'), 122.3 (C-6'), 119.5 (C-6), 118.3 (C-2'), 114.6 (C-3), 108.9 (C-2), 89.1 (C-7), 63.9 (C-9), 56.2 (3-OCH₃), 56.1 (5'-OCH₃), 53.1 (C-8)。以上数据与文献报道^[8]基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为蛇菰脂醛素。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性; C₁₆H₁₂O₄, ESI-MS m/z : 267 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.33 (1H, s, H-2), 7.98 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5), 7.52 (2H, dd, J = 6.8, 2.0 Hz, H-2', 6'), 7.00 (2H, dd, J = 6.8, 2.0 Hz, H-3',5'), 6.95 (1H, dd, J =

8.8, 2.2 Hz, H-6), 6.87 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 3.80 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.6 (C-4), 163.0 (C-7), 158.9 (C-4'), 157.5 (C-9), 153.0 (C-2), 130.0 (C-2', 6'), 127.2 (C-5), 124.2 (C-1'), 123.1 (C-3), 116.4 (C-10), 115.3 (C-6), 113.5 (C-3', 5'), 102.1 (C-8), 55.1 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道^[10]基本一致, 故鉴定化合物 **6** 为刺芒柄花素。

化合物 **7**: 棕黄色无定形粉末, 氯化铁反应阳性; C₁₆H₁₆O₄, ESI-MS m/z : 273 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.99 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.45 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-3'), 6.36 (1H, dd, $J = 8.8, 2.8$ Hz, H-5'), 6.30 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6), 6.20 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 4.16 (1H, m, H-2 α), 3.94 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-2 β), 3.68 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.39 (1H, overlapped, H-3), 2.89 (1H, dd, $J = 15.6, 10.8$ Hz, H-4 α), 2.73 (1H, m, H-4 β); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 159.2 (C-4'), 156.9 (C-7), 156.4 (C-2'), 155.0 (C-9), 130.5 (C-5), 128.1 (C-6'), 120.2 (C-1'), 113.2 (C-10), 108.4 (C-6), 103.0 (C-8), 104.7 (C-5'), 101.8 (C-3'), 69.7 (C-2), 55.3 (4'-OCH₃), 31.5 (C-3), 30.2 (C-4)。以上数据与文献报道^[11]基本一致, 故鉴定化合物 **7** 为 vestisol。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 氯化铁反应阳性; C₁₇H₁₈O₅, ESI-MS m/z : 303 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.85 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.67 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.57 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.32 (1H, dd, $J = 8.2, 2.4$ Hz, H-6), 6.24 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 4.16 (1H, m, H-2 α), 3.89 (1H, t, $J = 10.4$ Hz, H-2 β), 3.81 (3H, s, 2'-OCH₃), 3.82 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.42 (1H, m, H-3), 2.86 (1H, dd, $J = 15.6, 11.2$ Hz, H-4 α), 2.74 (1H, m, H-4 β); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 157.5 (C-7), 156.2 (C-9), 149.0 (C-4'), 147.2 (C-2'), 140.6 (C-3'), 131.5 (C-5), 128.5 (C-1'), 117.7 (C-6'), 114.7 (C-10), 109.1 (C-6), 108.4 (C-5'), 103.8 (C-8), 71.5 (C-2), 61.2 (2'-CH₃), 56.6 (4'-OCH₃), 33.1 (C-3), 32.4 (C-4)。以上数据与文献报道^[12]基本一致, 故鉴定化合物 **8** 为 3',7-二羟基-2',4-二甲氧基异黄烷。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, 氯化铁反应阳性; C₁₇H₁₆O₆, ESI-MS m/z : 317 [M+H]⁺; ¹H-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.67 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 6.68 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.56 (1H, d, $J = 8.4$ Hz,

H-6'), 6.50 (1H, dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, H-6), 6.31 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 4.49 (1H, t, $J = 10.8$ Hz, H-2 β), 4.43 (1H, dd, $J = 10.8, 6.4$ Hz, H-2 α), 4.09 (1H, dd, $J = 10.8, 5.2$ Hz, H-3), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.68 (3H, s, 2'-OCH₃); ¹³C-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 190.9 (C-4), 166.4 (C-7), 163.8 (C-9), 148.9 (C-4), 146.8 (C-2'), 139.7 (C-3'), 129.3 (C-5), 122.4 (C-1'), 119.6 (C-6'), 113.7 (C-10), 111.7 (C-6), 107.6 (C-5'), 102.9 (C-8), 71.2 (C-2), 60.0 (2'-OCH₃), 56.4 (4'-OCH₃), 47.7 (C-3)。以上数据与文献报道^[13]基本一致, 故鉴定化合物 **9** 为 (3*R*)-violanone。

化合物 **10**: 淡黄色无定形粉末, 氯化铁反应阳性; C₁₇H₁₄O₃, ESI-MS m/z : 267 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.35 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-8), 7.26 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-5), 7.12 (1H, m, H-7), 7.11 (2H, m, H-2', 6'), 7.10 (2H, m, H-3', 5'), 7.00 (1H, m, H-4'), 6.00 (1H, s, H-3), 2.96 (2H, m, H-7'), 2.90 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 180.5 (C-4), 171.2 (C-2), 156.4 (C-6), 152.0 (C-9), 141.3 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 129.4 (C-3', 5'), 127.4 (C-4'), 125.1 (C-10), 124.5 (C-7), 120.4 (C-8), 109.7 (C-3), 108.7 (C-5), 37.0 (C-8'), 34.0 (C-7)。以上数据与文献报道^[14]基本一致, 故鉴定化合物 **10** 为 6-羟基-2-(2-苯乙基) 色酮。

化合物 **11**: 淡黄色无定形粉末, 氯化铁反应阳性; C₁₈H₁₆O₄, ESI-MS m/z : 297 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.47 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-8), 7.39 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-5), 7.26 (1H, dd, $J = 9.0, 3.2$ Hz, H-7), 7.13 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.10 (1H, s, H-3), 3.76 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.02 (2H, m, H-7'), 2.96 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 180.5 (C-4), 171.3 (C-2), 159.7 (C-4'), 156.4 (C-6), 152.0 (C-9), 133.2 (C-1'), 130.3 (C-2', 6'), 125.1 (C-10), 124.5 (C-7), 120.4 (C-8), 114.9 (C-3'), 109.7 (C-3), 108.7 (C-5), 55.6 (4'-OCH₃), 37.3 (C-8'), 33.1 (C-7')。以上数据与文献报道^[15]基本一致, 故鉴定化合物 **11** 为 6-羟基-2-[2-(4'-甲氧基苯基) 乙基] 色酮。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, 氯化铁反应阳性; C₈H₈O₂, ESI-MS m/z : 137 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.88 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3, 5), 2.52 (3H, s, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 199.5 (C-7), 163.9 (C-4), 132.1 (C-2, 6), 130.1 (C-1), 116.2 (C-3, 5), 26.2

(C-8)。以上数据与文献报道^[16]基本一致,故鉴定化合物 **12** 为对 4,5-dihydroblumenol A。

化合物 **13**: 淡黄色油状物; $C_{13}H_{18}O_3$, ESI-MS m/z : 223 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.98 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 6.30 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 5.88 (1H, s, H-4), 2.65 (1H, d, J = 16.8 Hz, H-2 α), 2.28 (3H, s, H-10), 2.18 (1H, d, J = 16.8 Hz, H-2 β), 1.82 (3H, s, H-11), 0.98 (3H, s, H-12), 0.94 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 198.1 (C-3), 196.9 (C-9), 161.6 (C-5), 147.0 (C-7), 130.4 (C-8), 126.5 (C-4), 78.0 (C-6), 49.2 (C-2), 41.1 (C-1), 27.2 (C-10), 24.1 (C-12), 23.1 (C-13), 18.5 (C-11)。以上数据与文献报道^[17]基本一致,故鉴定化合物 **13** 为去氢催吐萝芙木醇。

化合物 **14**: 白色无定形粉末; $C_{11}H_{16}O_3$, ESI-MS m/z : 197 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.78 (1H, s, H-7), 4.10 (1H, m, H-3), 2.32 (1H, brd, J = 13.4 Hz, H-4 α), 1.89 (1H, brd, J = 15.4 Hz, H-2 α), 1.69 (3H, s, H-11), 1.65 (1H, dd, J = 13.4, 4.0 Hz, H-4 β), 1.43 (1H, dd, J = 15.4, 3.6 Hz, H-2 β), 1.39 (3H, s, H-9), 1.21 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 183.0 (C-6), 171.0 (C-8), 112.0 (C-7), 86.4 (C-5), 64.8 (C-3), 46.6 (C-2), 45.2 (C-4), 35.6 (C-1), 30.4 (C-10), 26.8 (C-11), 26.2 (C-9)。以上数据与文献报道^[18]基本一致,故鉴定化合物 **14** 为黑麦草内酯。

化合物 **15**: 白色无定形粉末; $C_{13}H_{22}O_3$, ESI-MS m/z : 227 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.84 (1H, dd, J = 15.8, 5.6 Hz, H-8), 5.69 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 4.43 (1H, m, H-9), 2.83 (1H, d, J = 13.8 Hz, H-2 α), 2.39 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-4 α), 2.26 (1H, m, H-5), 2.20 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-4 β), 1.91 (1H, d, J = 13.8 Hz, H-2 β), 1.32 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-10), 0.96 (3H, s, H-12), 0.94 (3H, s, H-11), 0.87 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 211.3 (C-3), 135.2 (C-8), 132.0 (C-7), 77.3 (C-6), 68.5 (C-9), 51.6 (C-2), 45.3 (C-4), 42.7 (C-1), 36.5 (C-5), 24.6 (C-12), 24.5 (C-11), 24.0 (C-10), 16.0 (C-13)。以上数据与文献报道^[19]基本一致,故鉴定化合物 **15** 为 4,5-dihydroblumenol A。

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 63 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1977.

- [2] Goodwin S, Smith A F, Horning E C. Alkaloids of *Ochrosia elliptica* Labill. [J]. *J Am Chem Soc*, 1959, 81(8): 1903-1908.
- [3] Kouadio K, Chenieux J C, Rideau M, et al. Antitumor alkaloids in callus cultures of *Ochrosia elliptica* [J]. *J Nat Prod*, 1984, 47(5): 872-874.
- [4] Yu C K, Po L K, Ya L H, et al. Ellipticine induces apoptosis through p53-dependent pathway in human hepatocellular carcinoma HepG2 cells [J]. *Life Sci*, 2006, 78(22): 2550-2557.
- [5] 刘艳萍, 汪小翠, 李小宝, 等. 古城玫瑰树中非生物碱类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(8): 1508-1513.
- [6] 廖金华, 胡旭佳, 苑春茂, 等. 马槟榔果实的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, (11): 1780-1784.
- [7] Xiong L, Zhu C, Li Y, et al. Lignans and neolignans from *Sinocalamus affinis* and their absolute configurations [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(5): 1188-1200.
- [8] 李江玲, 赵云丽, 秦徐杰, 等. 古钩藤茎叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(12): 1677-1681.
- [9] 左国营, 何红平, 洪鑫, 等. 民间草药椭圆叶绣线菊的非生物碱成分 [J]. 植物分类与资源学报, 2005, 27(1): 101-106.
- [10] 顾湘, 杨雪, 葛红娟, 等. 牡荆子的化学成分研究 II [J]. 西北药学杂志, 2015, 30(2): 114-117.
- [11] 肖朝江, 邱琳, 徐伟, 等. 长果颈黄芪化学成分和抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2015, 46(1): 22-27.
- [12] Liu R H, Wen X C, Shao F, et al. Flavonoids from heartwood of *Dalbergia cochinchinensis* [J]. *Chin Herb Med*, 2016, 8(1): 89-93.
- [13] Deesamer S, Kokpol U, Chavasiri W, et al. Synthesis and biological evaluation of isoflavone analogues from *Dalbergia oliveri* [J]. *Tetrahedron*, 2007, 63(52): 12986-12993.
- [14] Shimada Y, Tominaga T, Konishi T J, et al. Studies on the agarwood (Jinko). I. Structures of 2-(2-phenylethyl) chromone derivatives [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(10): 3791-3795.
- [15] 陈亚, 江滨, 曾元儿. 沉香色酮类化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2011, 13(1): 21-22.
- [16] 李艳草, 李春, 王智民, 等. 藏药甘青乌头化学成分研究 (III) [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(7): 1163-1167.
- [17] 朱玲娟, 燕菲, 陈金鹏, 等. 荚果蕨地上部分萜类化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(12): 1737-1741.
- [18] 纪明昌, 肖世基, 蒋舜媛, 等. 石柑子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(1): 28-32.
- [19] Yao D, Jin M, Zhang C, et al. Chemical constituents of the leaves of *Juglans mandshurica* [J]. *Arch Pharm Res*, 2016, 52(1): 93-95.