

云南含笑果实中倍半萜类化学成分研究

丁林芬¹, 程彬¹, 晏通¹, 郭亚东¹, 宋流东¹, 王海垠^{1*}, 吴兴德^{2*}

1. 昆明医科大学药学院 云南省天然药物药理重点实验室, 云南 昆明 650500

2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201

摘要: 目的 对云南含笑 *Michelia yunnanensis* 果实的化学成分进行研究。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 等多种色谱技术进行分离纯化, 根据波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从云南含笑果实甲醇提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 13-甲氧基-11 β ,13-二氢木香烯内酯 (1)、毛叶含笑内酯 (2)、北美鹅掌楸内酯 (3)、鹅掌楸内酯 (4)、木香烯内酯 (5)、小白菊内酯 (6)、11 β ,13-二氢小白菊内酯 (7)、4 α ,5 β -环氧-13-甲氧基-11 β H-吉玛烷-1 (10)-烯-12,6 α -内酯 (8)、长莎草醇 C (9)、香橙烷-4 β ,10 α -二醇 (10)、9-氧代橙花萜醇 (11)、11,13-去氢台湾含笑内酯 (12)。结论 化合物 1 为新天然产物, 并且首次全面报道化合物 1 和 2 的 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据。除化合物 6, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 云南含笑; 毛叶含笑内酯; 木香烯内酯; 小白菊内酯; 9-氧代橙花萜醇; 11,13-去氢台湾含笑内酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)13-2608-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.13.004

Sesquiterpenes constituents from fruits of *Michelia yunnanensis*

DING Lin-fen¹, CHENG Bin¹, YAN Tong¹, GUO Ya-dong¹, SONG Liu-dong¹, WANG Hai-yin¹, WU Xing-de²

1. School of Pharmaceutical Science and Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products, Kunming Medical University, Kunming 650500, China

2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in Western China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from fruits of *Michelia yunnanensis*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatographies on silica gel and Sephadex LH-20. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic data. **Results** Twelve compounds were isolated from methanol extract of the fruits of *M. yunnanensis* and the structures were identified as 13-methoxy-11 β ,13-dihydrocostunolide (1), lanuginolide (2), tulipinolide (3), lipiferolide (4), costunolide (5), parthenolide (6), 11 β ,13-dihydroparthenolide (7), 4 α ,5 β -epoxy-13-methoxy-11 β H-germacra-1 (10)-en-12,6 α -olide (8), cyperusol C (9), aromadendra-4 β ,10 α -diol (10), 9-oxonerolidol (11), and 11,13-dehydrocompressanolide (12). **Conclusion** Compound 1 is isolated as a new natural product. ¹H-NMR and ¹³C-NMR data of compounds 1 and 2 are reported for the first time. Except compound 6, other compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Michelia yunnanensis* Franch. ex Finet et Gagn; lanuginolide; costunolide; parthenolide; 9-oxonerolidol; 11,13-dehydrocompressanolide

云南含笑 *Michelia yunnanensis* Franch. ex Finet et Gagn 为木兰科 (Magnoliaceae) 含笑属 *Michelia* Linn. 常绿灌木, 产于云南中部、南部; 生于海拔 1 100~2 300 m 的山地灌丛中^[1]。云南含笑是一种观赏价值很高的树种, 现已大量栽培用于城市绿化。

其花和叶具有香味, 可提取制作香料; 花蕾和幼果可入药, 具有解热、消炎的功效, 用于治疗喉炎、鼻炎、结膜炎等病症^[2]。目前, 报道了云南含笑枝叶中极少数的倍半萜、木脂素类成分^[3-4], 但是其有关果实的研究未见报道。为了合理开发利用该植物,

收稿日期: 2016-12-09

基金项目: 云南省天然药物药理重点实验室开放研究基金资助项目 (2015G004)

作者简介: 丁林芬 (1985—), 女, 实验师, 从事天然药物化学和药物分析研究。E-mail: dinglinfen2007@163.com

*通信作者 吴兴德 (1984—), 男, 博士, 副研究员, 从事天然药物化学研究。E-mail: wuxingde@mail.kib.ac.cn

王海垠 (1980—), 男, 讲师, 从事天然药物化学研究。E-mail: why.columbus@yeah.net

本实验对采自昆明植物园的云南含笑果实开展深入的研究,从中分离得到12个倍半萜类化合物,结构见图1,通过波谱数据分别鉴定为13-甲氧基-11 β ,13-二氢木香烯内酯(13-methoxy-11 β ,13-dihydrocostunolide, **1**)、毛叶含笑内酯(lanuginolide, **2**)、北美鹅掌楸内酯(tulipinolide, **3**)、鹅掌楸内酯(lipiferolide, **4**)、木香烯内酯(costunolide, **5**)、小白菊内酯(parthenolide, **6**)、11 β ,13-二氢小白菊内酯(11 β ,13-dihydroparthenolide, **7**)、4 α ,5 β -环氧-

13-甲氧基-11 β H-吉玛烷-1(10)-烯-12,6 α -内酯[4 α ,5 β -epoxy-13-methoxy-11 β H-germacra-1(10)-en-12,6 α -olide, **8**]、长莎草醇(cyperusol C, **9**)、香橙烷-4 β ,10 α -二醇(aromadendra-4 β ,10 α -diol, **10**)、9-氧代橙花椒醇(9-oxonerolidol, **11**)、11,13-去氢台湾含笑内酯(11,13-dehydrocompressanolide, **12**)。化合物**1**为新天然产物,并且首次全面报道化合物**1**和**2**的¹H-和¹³C-NMR数据。除化合物**6**,其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

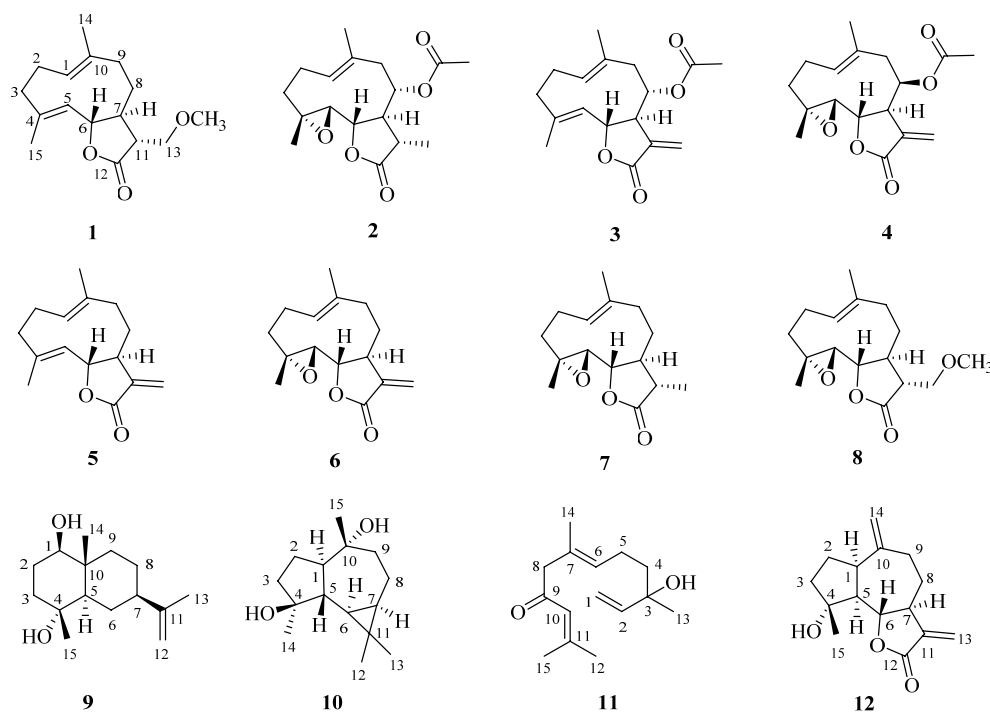


图1 化合物1~12的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—12

1 仪器与材料

Bruker Avance III 500 MHz 核磁共振仪、Bruker Tensor-27 傅里叶变换红外光谱仪(Bruker 公司,德国); Shimadzu UV-2401A 紫外可见分光光度计(Shimadzu 公司,日本); Jasco P-1020 全自动数字旋光仪(Jasco 公司,日本); Agilent 1260 分析和半制备型 HPLC(Agilent 公司,美国),色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μ m, Agilent 公司,美国); 柱色谱硅胶(临沂市海祥化工厂, 100~200、200~300 目); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板(临沂市海祥化工厂,); Sephadex LH-20(Pharmacia 公司,瑞典); 色谱甲醇(北京百灵威科技有限公司); 分析甲醇(天津市风船化学试剂科技有限公司); 石油醚(60~90 $^{\circ}$ C)、三氯甲烷、醋酸乙酯、甲醇、丙酮等均为工业

纯有机试剂(重蒸使用)。

云南含笑于2016年6月采自昆明植物园,经中国科学院昆明植物研究所成晓副研究员鉴定为云南含笑 *Michelia yunnanensis* Franch. ex Finet et Gagn, 标本(20160801m)现存于昆明医科大学药学院。

2 提取与分离

取云南含笑果实3 kg,粉碎后用甲醇超声提取(3次×2 h),合并提取液,减压蒸馏除去有机溶剂后,将提取物分散于水中用醋酸乙酯萃取3次,回收溶剂后,得醋酸乙酯萃取部分33 g,用100 g 硅胶(100~200 目)将其拌样并上硅胶柱(500 g),以石油醚-醋酸乙酯(20:1)洗脱,共得到7个部分A~G。C部分(2.5 g)析出无色针晶,利用甲醇重结晶得到化合物**5**(150 mg)。D部分(1.4 g)

用硅胶拌样,以石油醚-丙酮(20:1)洗脱,TLC监测合并相同部分,分成2段D1和D2。D1部分经反复正相硅胶柱色谱纯化得到化合物**3**(74 mg)、**9**(12 mg)。D2部分经半制备HPLC(58%甲醇-水)得到化合物**2**(13 mg)。E部分(4.5 g)用硅胶拌样,以三氯甲烷-丙酮(300:1)洗脱,TLC监测合并相同部分,分成3段E1~E3。E1部分经反复正相硅胶柱色谱和重结晶得到化合物**6**(200 mg)。E2部分经进一步的正相硅胶和Sephadex LH-20(三氯甲烷-甲醇1:1)柱色谱,得到化合物**7**(12.6 mg)、**10**(8.5 mg);F部分(3.5 g)用硅胶拌样,以三氯甲烷-丙酮(300:1)洗脱,TLC监测合并相同部分,分成2段F1~F2。F1部分经反复正相硅胶和Sephadex LH-20(三氯甲烷-甲醇1:1)柱色谱,得到化合物**1**(3 mg)、**11**(8 mg)。F2部分经反复正

相硅胶柱色谱分离,得到化合物**4**(3.5 mg)、**8**(6 mg)和**12**(3.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:白色粉末,根据ESI-MS m/z : 287 $[M+Na]^+$; HR-ESI-MS m/z 287.162 1(理论值 287.162 3, $C_{16}H_{24}NaO_3$)和 NMR 数据推测该化合物分子式为 $C_{16}H_{24}O_3$, 不饱和度为 5。 $[\alpha]_D^{24.2} +50.9^\circ$ (c 0.18, MeOH); UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 204 (3.72); IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 2 928, 2 733, 1 759, 1 664, 1 446, 1 187, 960; 从 1H -和 ^{13}C -NMR 谱(表1)可知,该化合物含有3个甲基[包括1个甲氧基 δ_H 3.38 (3H, s, -OCH₃), δ_C 59.4 (-OCH₃); 2个与双键相连的甲基 δ_H 1.39 (3H, s, H-14), 1.66 (3H, s, H-15), δ_C 16.1 (C-14), 17.2 (C-15)], 5个亚甲基[含1个氧取代亚甲基 δ_H 3.73 (1H, dd, $J=9.9, 3.9$ Hz, H-13a), 3.64 (1H, dd, $J=9.9,$

表1 化合物**1**和**2**的 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据 (500 MHz, $CDCl_3$)
Table 1 1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compounds **1** and **2** (500 MHz, $CDCl_3$)

碳位	1		2	
	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C
1	4.81 (1H, dd, $J=11.7, 2.8$ Hz)	127.0, CH	5.25 (1H, brd, $J=10.6$ Hz)	128.7, CH
2a	2.24 (1H, m)	26.2, CH ₂	2.38 (1H, m)	24.1, CH ₂
2b	2.15 (1H, m)		2.16 (1H, m)	
3a	2.27 (1H, m)	39.5, CH ₂	2.10 (1H, m)	36.2, CH ₂
3b	1.98 (1H, m)		1.19 (1H, m)	
4		140.5, C		61.9, C
5	4.67 (1H, d, $J=9.6$ Hz)	127.3, CH	2.71 (1H, d, $J=9.1$ Hz)	66.8, CH
6	4.55 (1H, t, $J=9.6$ Hz)	81.5, CH	4.19 (1H, t, $J=9.1$ Hz)	75.9, CH
7	2.14 (1H, m)	48.4, CH	2.14 (1H, m)	53.5, CH
8a	1.94 (1H, m)	28.4, CH ₂	5.30 (1H, brd, $J=5.5$ Hz)	72.7, CH
8b	1.61 (1H, m)			
9a	2.33 (1H, m)	41.0, CH ₂	2.66 (1H, dd, $J=14.3, 5.5$ Hz)	43.9, CH ₂
9b	2.07 (1H, m)		2.18 (1H, d, $J=14.3$ Hz)	
10		137.0, C		131.2, C
11	2.37 (1H, m)	48.3, CH	2.42 (1H, m)	39.6, CH
12		176.2, C		176.6, C
13a	3.73 (1H, dd, $J=9.9, 3.9$ Hz)	68.6, CH ₂	1.25 (3H, d, $J=7.1$ Hz)	13.7, CH ₃
13b	3.64 (1H, dd, $J=9.9, 3.4$ Hz)			
14	1.39 (3H, s)	16.1, CH ₃	1.68 (3H, s)	19.8, CH ₃
15	1.66 (3H, s)	17.2, CH ₃	1.28 (3H, s)	16.9, CH ₃
-COCH ₃				170.1, C
-COCH ₃			2.01 (3H, s)	21.1, CH ₃
-OCH ₃	3.38 (3H, s)	59.4, CH ₃		

3.4 Hz, H-13b); δ_{C} 68.6 (C-13)], 5 个次甲基 [含 1 个氧取代次甲基 δ_{H} 4.55 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-6), δ_{C} 81.5 (C-6); 2 个 sp^2 杂化次甲基 δ_{H} 4.81 (1H, dd, $J = 11.7, 2.8$ Hz, H-1), 4.67 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5), δ_{C} 127.0 (C-1), 127.3 (C-5)], 3 个季碳 [含 2 个 sp^2 杂化季碳 δ_{C} 140.5 (C-4), 137.0 (C-10); 1 个酯羰基 δ_{C} 176.2 (C-12)]. 上述数据可初步推测该化合物为木兰属植物中较为常见的吉玛烷型倍半萜。比较化合物 **1** 和 4 α ,5 β -环氧-13-甲氧基-11 β H-吉玛烷-1(10)-烯-12,6 α -内酯 (**8**) 的 1D NMR 数据, 发现 2 个化合物非常相似, 不同之处在于化合物 **8** 中 C-4、C-5 位环氧在化合物 **1** 中变成双键。HMBC 谱 (图 2) 中 δ_{H} 4.67 (H-5) 与 δ_{C} 39.5 (C-3), 140.5 (C-4), 81.5 (C-6), 48.4 (C-7), 17.2 (C-15) 有远程相关, 及 ^1H - ^1H COSY 谱中 δ_{H} 4.67 (H-5)/4.55 (H-6)/2.14 (H-7) 相关证实上述推论。ROESY 谱中 δ_{H} 4.55 (H-6) 与 1.61 (H-8b), δ_{H} 3.73 (H-13a) 与 1.94 (H-8a), δ_{H} 4.67 (H-5) 与 2.14 (H-7) 相关, 表明 H-7 为 α 取向, H-6 和 H-11 为 β 取向。此外, δ_{H} 1.39 (H-14) 与 2.24 (H-2a) 和 1.66 (H-15) 与 4.55 (H-6) 的 ROESY 相关, 提示 C-1/C-10, C-4/C-5 位双键均为 E 构型。故化合物 **1** 鉴定为 13-甲氧基-11 β ,13-二氢木香烯内酯。Robinson 等^[5]从木香烯内酯通过化学转化的方法得到化合物 **1**, 但未见该化合物的氢谱和碳谱数据报道, 这是首次从天然资源中获得化合物 **1**, 并报道其波谱数据。

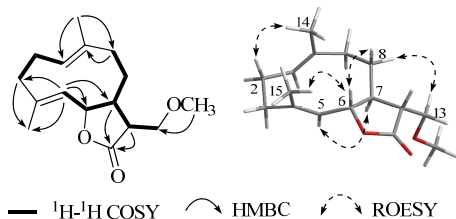


图 2 化合物 **1** 的 ^1H - ^1H COSY、HMBC 及 ROESY 相关
Fig. 2 ^1H - ^1H COSY, HMBC, and ROESY correlations of compound **1**

化合物 **2**: 无色针晶 (甲醇), 根据 ESI-MS m/z : 331 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; HR-ESI-MS m/z 331.151 9 (理论值 $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NaO}_5$, 331.152 1) 和 NMR 数据推算该化合物分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_5$, 不饱和度为 6。 $[\alpha]_{\text{D}}^{24.2} -70.0^\circ$ (c 0.17, MeOH); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 203 (3.46); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 422, 2 929, 1 777, 1 740, 1 642, 1 225, 1 034; 从 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱 (表 1) 可知, 该化

合物含有 3 个甲基、3 个亚甲基、5 个次甲基 (含 3 个氧取代的次甲基)、1 个氧取代的季碳、1 个酯羰基、1 个三取代的双键及 1 个乙酰基。由上述数据可知化合物 **2** 同样为吉玛烷型倍半萜。化合物 **2** 与 11 β ,13-二氢小白菊内酯 (**7**) 的 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱数据相似, 最主要的不同之处在于化合物 **2** 中多了 1 个乙酰氧基。HMBC 谱 (图 3) 中 δ_{H} 5.30 (H-8) 与 δ_{C} 75.9 (C-6), 53.5 (C-7), 43.9 (C-9), 131.2 (C-10), 39.6 (C-11), 170.1 (-COCH₃) 有远程相关, 以及 δ_{H} 2.14 (H-7)/5.30 (H-8)/2.66 (H-9a)/2.18 (H-9b) 的 ^1H - ^1H COSY 相关, 表明化合物 **2** 中乙酰氧基移到 C-8 位。ROESY 谱中 δ_{H} 4.19 (H-6) 与 2.18 (H-9b), δ_{H} 2.18 (H-9b) 与 5.25 (H-1), δ_{H} 4.19 (H-6) 与 2.42 (H-11), δ_{H} 2.42 (H-11) 与 5.30 (H-8) 相关, 说明 H-8 和 H-11 均为 β 取向。故鉴定化合物 **2** 为毛叶含笑内酯。通过查阅文献发现, 化合物 **2** 曾在南亚含笑 *Michelia doltsopa* Buch. -Ham^[6]、台湾含笑 *Michelia compressa* (Maxim.) Sarg^[7]等植物中分离得到, 但目前没有完整的 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 数据报道, 本实验首次全面报道化合物 **2** 的氢谱和碳谱数据。

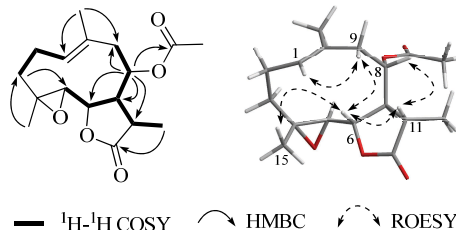


图 3 化合物 **2** 的 ^1H - ^1H COSY、HMBC 及 ROESY 相关
Fig. 3 ^1H - ^1H COSY, HMBC, and ROESY correlations of compound **2**

化合物 **3**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 313 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $[\alpha]_{\text{D}}^{24.2} -12.9^\circ$ (c 0.16, MeOH); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 207 (3.78); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 433, 2 940, 1 769, 1 742, 1 635, 1 239, 1 038。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.23 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-13a), 5.65 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-8), 5.53 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-13b), 5.06 (1H, dd, $J = 9.6, 8.8$ Hz, H-6), 4.82 (1H, dd, $J = 11.7, 3.9$ Hz, H-1), 4.71 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-5), 2.86 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-7), 2.00 (3H, s, -COCH₃), 1.68 (3H, s, H-15), 1.44 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 130.6 (C-1), 43.8 (C-2), 26.2 (C-3), 142.4 (C-4), 127.2 (C-5), 75.5 (C-6), 52.4 (C-7), 71.5 (C-8), 39.3 (C-9), 134.2

(C-10), 136.8 (C-11), 169.6 (C-12), 120.9 (C-13), 18.8 (C-14), 17.4 (C-15), 20.9 (-COCH₃), 169.8 (-COCH₃)。上述数据和文献报道基本一致^[8], 本实验通过 2D NMR 数据得到证实, 故鉴定化合物 **3** 为北美鹅掌楸内酯。

化合物 **4**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 329 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.34 (1H, d, J = 3.2 Hz, H-13a), 5.69 (1H, d, J = 3.2 Hz, H-13b), 5.66 (1H, d, J = 4.6 Hz, H-8), 5.29 (1H, dd, J = 12.1, 2.4 Hz, H-1), 4.37 (1H, t, J = 8.7 Hz, H-6), 3.14 (1H, m, H-7), 2.81 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 2.05 (3H, s, -COCH₃), 1.72 (3H, s, H-14), 1.35 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 129.0 (C-1), 24.3 (C-2), 35.9 (C-3), 61.9 (C-4), 66.6 (C-5), 75.4 (C-6), 49.4 (C-7), 73.6 (C-8), 43.9 (C-9), 131.6 (C-10), 136.2 (C-11), 168.6 (C-12), 122.7 (C-13), 19.7 (C-14), 17.2 (C-15), 20.9 (-COCH₃), 169.7 (-COCH₃)。以上数据和文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为鹅掌楸内酯。

化合物 **5**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 255 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.16 (1H, brs, H-13a), 5.45 (1H, brs, H-13b), 4.77 (1H, d, J = 10.1 Hz, H-5), 4.65 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-1), 4.48 (1H, t, J = 10.1 Hz, H-6), 1.64 (3H, s, H-15), 1.34 (3H, s, H-14); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 126.9 (C-1), 27.9 (C-2), 40.9 (C-3), 140.1 (C-4), 127.3 (C-5), 81.9 (C-6), 50.3 (C-7), 26.1 (C-8), 39.4 (C-9), 136.9 (C-10), 141.4 (C-11), 170.4 (C-12), 119.6 (C-13), 16.1 (C-14), 17.3 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为木香烃内酯。

化合物 **6**: 白色晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 271 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.31 (1H, d, J = 3.5 Hz, H-13a), 5.61 (1H, d, J = 3.5 Hz, H-13b), 5.19 (1H, d, J = 11.9 Hz, H-1), 3.85 (1H, t, J = 8.7 Hz, H-6), 2.79 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 2.77 (1H, m, H-7), 1.72 (3H, s, H-14), 1.35 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 125.2 (C-1), 24.1 (C-2), 36.3 (C-3), 61.5 (C-4), 66.4 (C-5), 82.5 (C-6), 47.6 (C-7), 30.6 (C-8), 41.2 (C-9), 134.6 (C-10), 139.2 (C-11), 169.3 (C-12), 121.3 (C-13), 16.9 (C-14), 17.3 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为小白菊内酯。

化合物 **7**: 无色晶体 (三氯甲烷), ESI-MS m/z :

273 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.17 (1H, dd, J = 12.1, 2.2 Hz, H-1), 3.80 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-6), 2.69 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-5), 2.29 (1H, m, H-11), 1.87 (1H, m, H-7), 1.72 (3H, s, H-14), 1.35 (3H, s, H-15), 1.22 (3H, m, H-13); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 125.2 (C-1), 24.1 (C-2), 36.7 (C-3), 61.5 (C-4), 66.4 (C-5), 82.2 (C-6), 51.9 (C-7), 29.8 (C-8), 41.2 (C-9), 134.4 (C-10), 42.5 (C-11), 177.4 (C-12), 13.3 (C-13), 16.9 (C-14), 17.2 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为 11 β ,13-二氢小白菊内酯。

化合物 **8**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 303 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.21 (1H, d, J = 11.3 Hz, H-1), 3.75 (1H, dd, J = 9.1, 3.5 Hz, H-6), 2.75 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-5), 3.38 (3H, s, -OCH₃), 1.65 (3H, s, H-14), 1.25 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 125.1 (C-1), 24.1 (C-2), 36.6 (C-3), 61.4 (C-4), 66.3 (C-5), 82.2 (C-6), 48.6 (C-7), 29.9 (C-8), 41.0 (C-9), 134.5 (C-10), 45.4 (C-11), 175.0 (C-12), 68.2 (C-13), 17.2 (C-14), 16.9 (C-15), 59.4 (-OCH₃)。以上数据和文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 4 α ,5 β -环氧-13-甲氧基-11 β H-吉玛烷-1(10)-烯-12,6 α -内酯。

化合物 **9**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 237 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.69 (2H, d, J = 5.1 Hz, H-12), 3.31 (1H, dd, J = 11.5, 4.5 Hz, H-1), 1.90 (1H, m, H-7), 1.15 (3H, s, H-15), 1.29 (1H, m, H-5), 0.88 (3H, s, H-14), 1.72 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 79.3 (C-1), 28.4 (C-2), 40.5 (C-3), 71.6 (C-4), 52.9 (C-5), 25.7 (C-6), 45.6 (C-7), 26.3 (C-8), 40.7 (C-9), 38.9 (C-10), 150.3 (C-11), 108.3 (C-12), 20.9 (C-13), 13.1 (C-14), 22.7 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为长莎草醇 C。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 277 [M+K]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.85 (1H, m, H-1), 1.18 (1H, t, J = 10.6 Hz, H-5), 0.60 (1H, m, H-7), 0.42 (1H, t, J = 10.6 Hz, H-6), 1.20 (3H, s, H-15), 1.25 (3H, s, H-14), 1.01 (3H, s, H-12), 1.13 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 56.2 (C-1), 23.7 (C-2), 41.0 (C-3), 80.3 (C-4), 48.3 (C-5), 26.5 (C-6), 28.6 (C-7), 19.5 (C-8), 44.3 (C-9), 74.9 (C-10), 20.1 (C-11), 28.2 (C-12), 16.4 (C-13), 24.4

(C-14), 20.2 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为香橙烷-4 β ,10 α -二醇。

化合物 **11**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 259 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.19 (1H, brs, H-10), 5.93 (1H, dd, $J = 17.4, 10.8$ Hz, H-2), 5.27 (1H, m, H-6), 5.20 (1H, dd, $J = 17.4, 1.5$ Hz, H-1a), 5.03 (1H, dd, $J = 10.8, 1.5$ Hz, H-1b), 3.04 (2H, s, H-8), 2.11 (3H, d, $J = 1.0$ Hz, H-15), 1.89 (3H, d, $J = 1.1$ Hz, H-12), 1.58 (3H, s, H-14), 1.24 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 112.1 (C-1), 146.2 (C-2), 73.8 (C-3), 42.9 (C-4), 23.9 (C-5), 123.9 (C-6), 130.8 (C-7), 56.0 (C-8), 201.8 (C-9), 130.6 (C-10), 157.8 (C-11), 27.6 (C-12), 27.7 (C-13), 16.4 (C-14), 20.8 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为 9-氧代橙花椒醇。

化合物 **12**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 271 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.17 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-13a), 5.45 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-13b), 5.17 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-14a), 4.99 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-14b), 4.06 (1H, t, $J = 9.9$ Hz, H-6), 3.48 (1H, m, H-1), 2.85 (1H, m, H-7), 2.31 (1H, m, H-5), 1.20 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 44.3 (C-1), 26.3 (C-2), 40.6 (C-3), 79.6 (C-4), 53.1 (C-5), 82.4 (C-6), 49.6 (C-7), 31.3 (C-8), 39.8 (C-9), 150.6 (C-10), 140.9 (C-11), 170.2 (C-12), 119.5 (C-13), 117.1 (C-14), 24.0 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为 11,13-去氢台湾含笑内酯。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [2] 吴征镒, 周太炎, 肖培根. 新华本草纲要 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991.
- [3] 洪鑫, 王斌贵, 周俊, 等. 云南含笑中的新倍半萜醇 [J]. 云南植物研究, 1998, 20(4): 464-468.
- [4] Hong X, Wang B G, Zhou J, *et al.* A new sesquiterpene from *Michelia yunnanensis* [J]. *Chin Chem Lett*, 1998, 9(10): 939-940.
- [5] Robinson A, Kumar T V, Sreedhar E, *et al.* A new sesquiterpene lactone from the roots of *Saussurea lappa*: Structure-anticancer activity study [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2008, 18(14): 4015-4017.
- [6] Cassady J M, Ojima N, Chang C J, *et al.* Dehydrolanuginolide, a cytotoxic constituent from the fruits of *Michelia doltsopa* [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18(9): 1569-1570.
- [7] Ogura M, Cordell G A, Farnsworth N R. Anticancer sesquiterpene lactones of *Michelia compressa* (Magnoliaceae) [J]. *Phytochemistry*, 1978, 17(5): 957-961.
- [8] Dосkotch R W, El-Feraly F S. Structure of tulipinolide and epitulipinolide. Cytotoxic sesquiterpenes from *Liriodendron tulipifera* L. [J]. *J Org Chem*, 1970, 35(6): 1928-1936.
- [9] Moon M K, Oh H M, Kwon B M, *et al.* Farnesyl protein transferase and tumor cell growth inhibitory activities of lipiferolide isolated from *Liriodendron tulipifera* [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(3): 299-302.
- [10] 张兴, 陶美华, 陈玉婵, 等. 白木香果皮化学成分及其生物活性研究 [J]. 中草药, 2013, 44(10): 1248-1252.
- [11] 马芳芳, 胡占兴, 陈建, 等. 广玉兰叶化学成分及其抗肿瘤活性研究 [J]. 中国药理学杂志, 2016, 51(12): 967-971.
- [12] Parodi F J, Fronczek F R, Fischer N H. Biomimetic transformations of 11,13-dihydroparthenolide and oxidative rearrangements of a gual-1(10)-en-6,12-olide [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(3): 554-566.
- [13] Wu S H, Luo X D, Ma Y B, *et al.* Two new germacranolides from *Magnolia grandiflora* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2001, 3(2): 95-102.
- [14] 聂毅磊, 王传喜, 郑永标, 等. 海绵共附生疣孢菌 FIM06031 细胞毒活性代谢产物的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(5): 797-800.
- [15] 程永现, 雷茂林, 周俊. 壮丽含笑中的倍半萜成分及其化学分类学意义 [J]. 云南植物研究, 2002, 24(1): 129-132.
- [16] Lida T, Nakano M, Ito K. Hydroperoxy sesquiterpene and lignan constituents of *Magnolia kobus* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(3): 673-675.
- [17] Castañeda-Acosta J, Fischer N H, Vargas D. Biomimetic transformations of parthenolide [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(1): 90-98.