

• 化学成分 •

荷花玉兰叶中 2 个新的倍半萜

丁林芬¹, 郭亚东¹, 潘争红³, 吴兴德^{2*}, 宋流东^{1*}

1. 昆明医科大学药学院暨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

3. 广西植物研究所 广西植物功能物质研究与利用重点实验室, 广西 桂林 541006

摘要: 目的 对荷花玉兰 *Magnolia grandiflora* 叶的化学成分进行研究。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 等柱色谱方法进行化合物的分离和纯化, 并根据谱学数据鉴定化合物的结构。结果 从荷花玉兰叶的 70% 丙酮水提取物中分离得到 8 个倍半萜, 分别鉴定为 12,13-二乙酰氧基-桉烷-4 α ,6 α ,11-三醇 (1)、12,13-二乙酰氧基-5 α H-愈创木烷-1(10)-烯-4 α ,6 α ,11-三醇 (2)、11,13-去氢台湾含笑内酯 (3)、台湾含笑内酯 (4)、 α -山道年 (5)、1 β -羟基-11 β H-桉烷-3-烯-12,6 α -内酯 (6)、 β -网翼藻萜醇 (7)、12 α -甲氧基-吉玛烷-1(10),4,11(13)-三烯-12,6 α -缩醛 (8)。结论 化合物 1 和 2 为新化合物, 并命名为荷花玉兰醇 A 和 B, 化合物 4~8 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 荷花玉兰; 倍半萜; 荷花玉兰醇 A; 荷花玉兰醇 B; 台湾含笑内酯; α -山道年**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)17-3463-06**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.17.002Two new sesquiterpenoids from leaves of *Magnolia grandiflora*DING Lin-fen¹, GUO Ya-dong¹, PAN Zheng-hong³, WU Xing-de², SONG Liu-dong¹

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

3. Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany, Guilin 541006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the leaves of *Magnolia grandiflora*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by various column chromatographic techniques, including silica gel and Sephadex LH-20, and the structures were identified by spectroscopic analyses. **Results** Eight sesquiterpenoids were isolated from 70% aq. acetone extract of *M. grandiflora* and the structures were identified as 12,13-diacetoxy-eudesma-4 α ,6 α ,11-triol (1), 12,13-diacetoxy-5 α H-guaia-1(10)-en-4 α ,6 α ,11-triol (2), 11,13-dehydrocompressanolide (3), compressanolide (4), α -santonin (5), 1 β -hydroxyl-11 β H-eudesma-3-en-12,6 α -olide (6), β -dictyopterol (7), and 12 α -methoxy-germacran-1(10), 4,11(13)-trien-12,6 α -acetal (8). **Conclusion** Compounds 1 and 2 are new compounds named as magnogranol A and B, and compounds 4–8 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Magnolia grandiflora* L.; sesquiterpenoids; magnogranol A; magnogranol B; compressanolide; α -santonin

木兰科 (Magnoliaceae) 木兰属 *Magnolia* Linn. 印度东北部、马来群岛、日本、北美洲东南部、美洲植物, 全世界约 90 种, 产于亚洲东南部温带及热带、 洲中部及大、小安的列斯群岛。我国有 31 种, 分布

收稿日期: 2017-05-07

基金项目: 国家自然科学基金地区项目 (21662023); 云南省教育厅科学研究基金指导性项目 (2017zDX156); 广西植物功能物质研究与利用重点实验室开放基金项目 (FPRU2016-3)**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** 宋流东 (1966—), 男, 教授, 硕士生导师, 从事天然药物化学研究。E-mail: ynsld@126.com

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

于西南部、秦岭以南至华东、东北^[1]。木兰属植物大多是著名的观赏植物，并且部分植物具有重要的药用价值。厚朴 *Magnolia officinalis* Rehd. et Wils. 和凹叶厚朴 *M. officinalis* Rehd. et Wils. var. *biloba* Rehd. et Wils. 的树皮被列为传统中药厚朴的重要来源。《中国药典》2015年版收载其具有燥湿消痰、下气除满的功能，用于治疗湿滞伤中、脘痞吐泻、食积气滞、腹胀便秘及痰饮喘咳^[2]。在藿香正气丸、木香顺气丸、保济丸、香砂养胃丸等中成药中均将厚朴作为主药使用。中药辛夷为木兰属植物望春花 *M. biondii* Pamp.、玉兰 *M. denudata* Desr. 或武当玉兰 *M. sprengeri* Pamp. 的干燥花蕾，其性温味辛，具有散风寒、通鼻窍之功效，可用于治疗风寒头痛、鼻塞、鼻渊、鼻流浊涕等症^[2]。荷花玉兰 *M. grandiflora* L. 花蕾和树皮具有散风寒、通鼻窍、降血压、抗菌消炎等作用，可作为传统中药辛夷及厚朴的补充药材^[1,3]。目前荷花玉兰中已报道少数倍半

萜和木脂素类化合物^[4-10]，为了更深入研究荷花玉兰的化学成分，为其合理利用提供理论依据，本课题组从荷花玉兰叶的70%丙酮水提取物中分离得到8个倍半萜类化合物（图1），分别鉴定为12,13-二乙酰氧基-桉烷-4 α ,6 α ,11-三醇（12,13-diacetoxy-eudesma-4 α ,6 α ,11-triol, **1**）、12,13-二乙酰氧基-5 α H-愈创木烷-1(10)-烯-4 α ,6 α ,11-三醇 [12,13-diacetoxy-5 α H-guaia-1(10)-en-4 α ,6 α ,11-triol, **2**]、11,13-去氢台湾含笑内酯（11,13-dehydro-compressanolide, **3**）、台湾含笑内酯（compressanolide, **4**）、 α -山道年（ α -santonin, **5**）、1 β -羟基-11 β H-桉烷-3-烯-12,6 α -内酯（1 β -hydroxyl-11 β H-eudesma-3-en-12,6 α -olide, **6**）、 β -网翼藻萜醇（ β -dictyopterol, **7**）、12 α -甲氧基-吉玛烷-1(10),4,11(13)-三烯-12,6 α -缩醛 [12 α -methoxy-germacran-1(10),4,11(13)-trien-12,6 α -acetal, **8**]。其中化合物**1**和**2**为新化合物，命名为荷花玉兰醇A和B；化合物**4**~**8**为首次从该植物中分离得到。

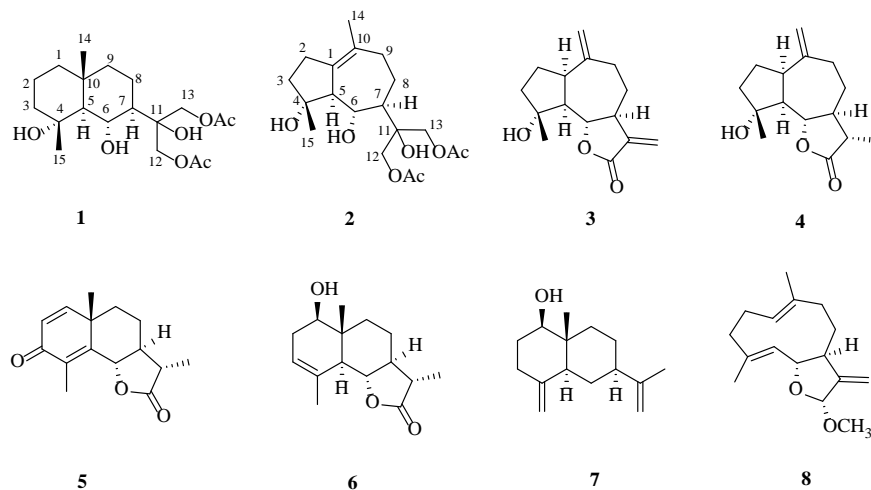


图1 化合物1~8的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—8

1 仪器与材料

Bruker AM-400 MHz, Avance III 500 MHz、AV 600 MHz 核磁共振仪（Bruker 公司，瑞士）；Bruker Tensor-27 傅里叶变换红外光谱仪（Bruker 公司，德国）；Shimadzu UV2401A 紫外可见分光光度仪（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（临沂市海洋化工厂，100~200、200~300 目）；GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板（临沂市海洋

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（沸程 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）；显色剂（10% H₂SO₄ 乙醇溶液，喷洒后适当加热）。

荷花玉兰叶于 2013 年 10 月采自云南昆明，并由中国科学院昆明植物研究所成晓副研究员鉴定为荷花玉兰 *Magnolia grandiflora* L. 的干燥叶，标本（20130108m）存放在昆明植物研究所植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

干燥荷花玉兰叶样品 13 kg, 粉碎后用 70% 丙酮水回流提取 (45 L×3, 每次 4 h), 合并提取液, 减压浓缩除去有机溶剂后得浸膏 1.3 kg, 将浸膏分散于水中, 用醋酸乙酯萃取 3 次 (每次 1 L), 回收溶剂后, 得醋酸乙酯部分 600 g。经硅胶 (100~200 目) 柱色谱分离, 石油醚-丙酮 (9:1→1:1) 梯度洗脱, 经 TLC 检测合并相同部分, 得 Fr. 1~10。Fr. 2 (950 mg) 经石油醚-醋酸乙酯 (150:1→10:1) 洗脱, 经 TLC 检测, 合并相同部分, 得 Fr. 2.1~2.5。Fr. 2.3 (180 mg) 经反复正相硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱 (三氯甲烷-甲醇 1:1) 得到化合物 **8** (6 mg); Fr. 5 (36 g) 经正相硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 8.5:1.5→6:4) 洗脱, 用 TLC 检测, 合并相同部分得 Fr. 5.1~5.5。Fr. 5.2 (500 mg) 经反复正相硅胶柱色谱, 用三氯甲烷-丙酮 (200:1)、石油醚-异丙醇 (100:1→70:1) 洗脱; 再经 Sephadex LH-20 柱色谱 (三氯甲烷-甲醇 1:1) 分离得到化合物 **3** (11 mg)、**4** (7 mg)。Fr. 5.3 (650 mg) 经反复正相硅胶柱色谱, 三氯甲烷-丙酮 (200:1)、石油醚-异丙醇 (100:1→20:1) 洗脱, 经 TLC 检测, 合并相同部分, 得到化合物 **1** 和 **2** 的混合物 (2 mg)、**6** (11 mg); Fr. 6 (3.5 g) 用硅胶拌样, 以三氯甲烷-丙酮 (40:1) 洗脱, TLC 监测合并相同部分, 得 Fr. 6.1~6.4。Fr. 6.1 (330 mg) 经反复正相硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱 (三氯甲烷-甲醇 1:1), 得到化合物 **5** (8 mg)、**7** (14 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 和 **2**: 无色油状物, ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱图显示为 1 对可区分的混合物, 其比例为 5:4; $[\alpha]_{\text{D}}^{20.2} -20.7^\circ$ (c 0.11, MeOH); $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 207 (3.71); $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 417, 2 933, 1 743, 1 635, 1 239, 1 045 的强吸收, 表明化合物 **1** 和 **2** 中存在羟基、羰基、双键。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 395.204 1、393.187 7 (计算值分别为 395.204 0、393.188 4), 结合其 ^{13}C -NMR 和 DEPT 数据可推断化合物 **1** 的分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_7$, 不饱和度为 4; 化合物 **2** 的分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_7$, 不饱和度为 5。

化合物 **1** 的 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 数据 (表 1) 显示该化合物有 4 个甲基 [含 2 个乙酰基中的甲基 δ_{H} 2.07 (6H, s), δ_{C} 20.7]、7 个亚甲基 [含 2 个氧取代亚甲基 δ_{H} 4.30 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-12a), 4.24 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-12b), δ_{C} 66.5 (C-12); δ_{H} 4.18 (1H, d,

$J = 11.0$ Hz, H-13a), 4.13 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-13b), δ_{C} 67.9 (C-13)], 3 个次甲基 [含 1 个氧取代次甲基 δ_{H} 1.91 (1H, m, H-7), δ_{C} 51.9 (C-7)] 和 5 个季碳 [含 2 个氧取代季碳信号 δ_{C} 75.2 (C-4) 和 76.4 (C-11), 2 个羰基信号 δ_{C} 172.4 (12-COCH₃) 和 172.7 (13-COCH₃)]。上述 NMR 数据提示化合物 **1** 可能为桉烷型倍半萜。化合物 **1** 的 1D-NMR 数据与文献报道的 12,13-diacetoxy-eudesma-1 β ,4 α ,6 α ,11-tetrol^[11] 相似, 不同的是后者中 C-1 位氧取代次甲基在化合物 **1** 中被亚甲基取代。HMBC 谱 (图 2) 中 δ_{H} 1.38 (H-1a)/1.23 (H-1b) 与 δ_{C} 22.8 (C-2), 58.7 (C-5), 36.9 (C-10) 存在相关, 结合 δ_{H} 1.38 (H-1a)/1.23 (H-1b)/1.55 (H-2a)/1.50 (H-2b)/1.72 (H-3a)/1.49 (H-3b) 的 ^1H - ^1H COSY 相关证实了上述推论。ROESY 谱中 δ_{H} 0.92 (H-14) 与 δ_{H} 1.34 (H-15)、 δ_{H} 1.34 (H-15) 与 δ_{H} 4.24 (H-6)、 δ_{H} 1.44 (H-5) 与 δ_{H} 1.91 (H-7)、 δ_{H} 4.24 (H-6) 与 δ_{H} 0.92 (H-14) 存在相关, 表明 4-OH、H-5、6-OH、H-7 均为 α 取向, CH₃-14 和 CH₃-15 为 β 取向。因此化合物 **1** 的结构鉴定为 12,13-二乙酰氧基-桉烷-4 α ,6 α ,11-三醇, 命名为荷花玉兰醇 A。

从化合物 **2** 的 ^1H -NMR (表 1) 可知, 该化合物含有 4 个甲基 [δ_{H} 1.59 (3H, s, H-14), 1.29 (3H, s, H-15), 2.07 (6H, s, -COCH₃)]。 ^{13}C -NMR (表 1) 显示该化合物包括 19 个碳, 4 个甲基 [δ_{C} 22.1 (C-14), 22.0 (C-15), 20.7 (-COCH₃)], 7 个亚甲基 [含 2 个氧取代亚甲基信号 δ_{C} 66.7 (C-12) 和 68.4 (C-13)], 3 个次甲基 [含 1 个连氧次甲基信号 δ_{C} 75.5 (C-6)], 6 个季碳 [含 2 个双键取代季碳信号 δ_{C} 132.9 (C-1) 和 131.7 (C-10), 2 个氧取代信号 δ_{C} 82.5 (C-4) 和 77.5 (C-11), 2 个羰基信号 δ_{C} 172.5 (12-COCH₃) 和 172.6 (13-COCH₃)]。综合分析化合物 **2** 和 12,13-diacetoxyguaia-4 α ,6 α ,10 α ,11-tetrol^[8] 的波谱数据, 这 2 个化合物的结构相似, 差别在于化合物 **2** 中少了 1 个 sp^3 杂化次甲基和 1 个氧取代季碳, 多出 1 对四取代双键烯碳。HMBC 谱 (图 3) 中 δ_{H} 2.31 (H-2a), 2.18 (H-2b), 1.59 (H-14) 分别与 δ_{C} 132.9 (C-1), 131.7 (C-10) 存在相关, 提示化合物 **2** 中四取代双键位于 C-1 和 C-10 位。分析化合物 **2** 的 ROESY 谱显示化合物 **2** 与 12,13-diacetoxyguaia-4 α ,6 α ,10 α ,11-tetraol 的 C-4、C-5、C-6、C-7 具有相同的相对立体构型。因此鉴定化合物 **2** 的结构为 12,13-二乙酰氧基-5 α H-愈创木烷-1(10)-烯-4 α ,6 α ,11-三醇, 命名

表 1 化合物 1 和 2 的 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) 数据
Table 1 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) and $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) data of compounds 1 and 2

碳位	1		2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1a	1.38 (m)	44.9 (CH_2)		132.9 (C)
1b	1.23 (m)			
2a	1.55 (m)	22.8 (CH_2)	2.31 (m)	29.8 (CH_2)
2b	1.50 (m)		2.18 (m)	
3a	1.72 (m)	44.0 (CH_2)	1.69 (m)	40.2 (CH_2)
3b	1.49 (m)		1.69 (m)	
4		75.2 (C)		82.5 (C)
5	1.44 (d, $J = 10.6$ Hz)	58.7 (CH)	2.52 (d, $J = 9.8$ Hz)	59.1 (CH)
6	4.24 (t, $J = 10.6$ Hz)	72.6 (CH)	4.04 (t, $J = 9.8$ Hz)	75.5 (CH)
7	1.91 (m)	51.9 (CH)	2.02 (m)	51.6 (CH)
8a	1.57 (m)	20.6 (CH_2)	1.85 (m)	26.3 (CH_2)
8b	1.52 (m)		1.35 (m)	
9a	1.37 (m)	42.5 (CH_2)	2.22 (m)	35.2 (CH_2)
9b	1.16 (m)		1.95 (m)	
10		36.9 (C)		131.7 (C)
11		76.4 (C)		77.5 (C)
12a	4.30 (d, $J = 11.3$ Hz)	66.5 (CH_2)	4.30 (d, $J = 11.3$ Hz)	66.7 (CH_2)
12b	4.24 (d, $J = 11.3$ Hz)		4.24 (d, $J = 11.3$ Hz)	
13a	4.18 (d, $J = 11.0$ Hz)	67.9 (CH_2)	4.25 (d, $J = 11.0$ Hz)	68.4 (CH_2)
13b	4.13 (d, $J = 11.0$ Hz)		4.17 (d, $J = 11.0$ Hz)	
14	0.92 (s)	20.1 (CH_3)	1.59 (s)	22.1 (CH_3)
15	1.34 (s)	23.4 (CH_3)	1.29 (s)	22.0 (CH_3)
12-COCH ₃	2.07 (s)	20.7 (CH_3), 172.4 (C)	2.07 (s)	20.7 (CH_3), 172.5 (C)
13-COCH ₃	2.07 (s)	20.7 (CH_3), 172.7 (C)	2.07 (s)	20.7 (CH_3), 172.6 (C)

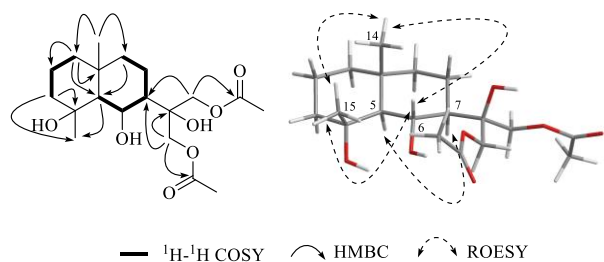


图 2 化合物 1 的 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY、HMBC 及 ROESY 相关
Fig. 2 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY, HMBC, and ROESY correlations of compound 1

为荷花玉兰醇 B。

化合物 3: 白色粉末, ESI-MS m/z : 271 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 3.11 (1H, m, H-1), 2.36 (1H, m, H-5), 4.08 (1H, t, $J = 9.7$ Hz, H-6),

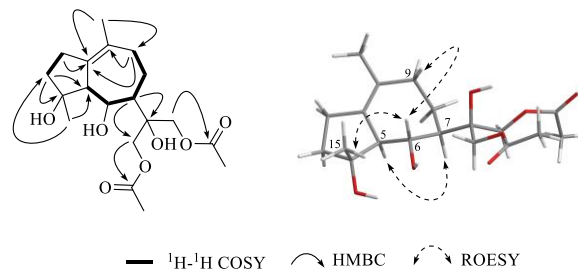


图 3 化合物 2 的 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY、HMBC 及 ROESY 相关
Fig. 3 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY, HMBC, and ROESY correlations of compound 2

2.85 (1H, m, H-7), 6.13 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-13a), 5.60 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-13b), 4.99 (1H, brs, H-14a), 4.91 (1H, brs, H-14b), 1.32 (3H, s, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 45.9 (C-1), 27.6 (C-2), 42.5

(C-3), 80.9 (C-4), 57.2 (C-5), 85.3 (C-6), 48.1 (C-7), 32.6 (C-8), 39.4 (C-9), 150.4 (C-10), 141.2 (C-11), 172.2 (C-12), 120.7 (C-13), 113.0 (C-14), 23.9 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **3** 为 11,13-去氢台湾含笑内酯。

化合物 **4**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 273 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 3.06 (1H, m, H-1), 2.33 (1H, m, H-5), 4.09 (1H, t, $J = 9.9$ Hz, H-6), 1.90 (1H, m, H-7), 2.24 (1H, m, H-11), 1.18 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-13), 4.96 (1H, brs, H-14a), 4.92 (1H, brs, H-14b), 1.29 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 45.8 (C-1), 27.6 (C-2), 42.3 (C-3), 81.1 (C-4), 57.0 (C-5), 85.1 (C-6), 52.6 (C-7), 33.8 (C-8), 39.9 (C-9), 150.7 (C-10), 42.6 (C-11), 181.1 (C-12), 13.4 (C-13), 112.4 (C-14), 24.0 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **4** 为台湾含笑内酯。

化合物 **5**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 269 $[M+Na]^+$, 247 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.86 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-1), 6.14 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-2), 4.97 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-6), 2.53 (1H, m, H-11), 1.15 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-13), 1.29 (3H, s, H-14), 2.02 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 158.5 (C-1), 125.9 (C-2), 188.6 (C-3), 128.7 (C-4), 155.3 (C-5), 82.8 (C-6), 55.1 (C-7), 23.6 (C-8), 38.9 (C-9), 43.1 (C-10), 41.8 (C-11), 180.1 (C-12), 12.6 (C-13), 11.0 (C-14), 25.2 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **5** 为 α -山道年。

化合物 **6**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 273 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 4.07 (1H, t, $J = 9.8$ Hz, H-1), 5.34 (1H, brs, H-3), 2.32 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 3.58 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-6), 1.98 (1H, m, H-7), 2.39 (1H, m, H-11), 1.17 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-13), 0.88 (3H, s, H-14), 1.78 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 75.9 (C-1), 33.5 (C-2), 122.6 (C-3), 134.8 (C-4), 54.9 (C-5), 82.9 (C-6), 51.8 (C-7), 23.6 (C-8), 35.9 (C-9), 42.0 (C-10), 41.6 (C-11), 182.1 (C-12), 12.6 (C-13), 11.3 (C-14), 23.6 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **6** 为 1 β -羟基-11 β H-桉烷-3-烯-12,6 α -内酯。

化合物 **7**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 243 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 3.37 (1H, dd,

$J = 11.6, 4.5$ Hz, H-1), 4.76 (1H, brs, H-12a), 4.74 (1H, brs, H-12b), 1.74 (3H, s, H-13), 0.68 (3H, s, H-14), 4.69 (1H, s, H-15a), 4.48 (1H, s, H-15b);

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 79.9 (C-1), 32.4 (C-2), 35.4 (C-3), 150.5 (C-4), 48.4 (C-5), 27.6 (C-6), 46.8 (C-7), 29.8 (C-8), 38.2 (C-9), 41.4 (C-10), 151.7 (C-11), 108.9 (C-12), 21.1 (C-13), 10.7 (C-14), 106.9 (C-15)。以上数据和文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为 β -网翼藻萜醇。

化合物 **8**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 271 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 4.82 (1H, m, H-1), 4.68 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5), 4.27 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-6), 5.24 (1H, s, H-12), 5.25 (1H, brs, H-13a), 5.15 (1H, brs, H-13b), 1.40 (3H, s, H-14), 1.66 (3H, s, H-15), 3.40 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 127.7 (C-1), 27.5 (C-2), 40.5 (C-3), 139.2 (C-4), 130.6 (C-5), 81.4 (C-6), 54.0 (C-7), 29.0 (C-8), 42.6 (C-9), 138.8 (C-10), 154.3 (C-11), 105.4 (C-12), 109.8 (C-13), 16.6 (C-14), 17.5 (C-15), 55.4 (-OCH₃)。以上数据和文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为 12 α -甲氧基-吉玛烷-1(10), 4,11(13)-三烯-12,6 α -缩醛。

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, 1996.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [3] 王琪, 李映丽. 荷花玉兰的生物学研究 [J]. 西北药学杂志, 2001, 16(2): 57-59.
- [4] 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.
- [5] Li H M, Zhao S R, Huo Q, *et al.* A new dimeric neolignan from *Magnolia grandiflora* L. seeds [J]. *Arch Pharm Res*, 2015, 38(6): 1066-1071.
- [6] Abdelgaleil S A M, Hashinaga F. Allelopathic potential of two sesquiterpene lactones from *Magnolia grandiflora* L. [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2007, 35(11): 737-742.
- [7] Koo T H, Lee J H, Park Y J, *et al.* A sesquiterpene lactone, costunolide, from *Magnolia grandiflora* inhibits NF- κ B by targeting I κ B phosphorylation [J]. *Planta Med*, 2001, 67(2): 103-107.
- [8] Luo X D, Wu S H, Ma Y B, *et al.* Sesquiterpenoids from *Magnolia grandiflora* [J]. *Planta Med*, 2001, 67(4): 354-357.

- [9] 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.
- [10] Halim A F, Mansour E S S, Badria F A, *et al.* A guaianolide from *Magnolia grandiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(4): 914-915.
- [11] Hong X, Wang B G, Zhou J, *et al.* A new sesquiterpene from *Michelia yunnanensis* [J]. *Chin Chem Lett*, 1998, 9(10): 939-940.
- [12] Castañeda-Acosta J, Fischer N H, Vargas D. Biomimetic transformations of parthenolide [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(1): 90-98.
- [13] Barges V, Blay G, Cardona L, *et al.* Stereoselective synthesis of (+)-11 β H, 13-dihydroestafiatin, (+)-11 β H, 13-dihydroludartin, (-)-compressanolide, and (-)-11 β H, 13-dihydromichelolide from santonin [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(11): 1703-1706.
- [14] 滑 艳, 何 荔, 汪汉卿. 白茎绢蒿化学成分的研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2003, 15(3): 219-221.
- [15] Han Y F, Cao G X, Gao X J, *et al.* Isolation and characterisation of the sesquiterpene lactones from *Lactuca sativa* L. var. *anagustata* [J]. *Food Chem*, 2010, 120(4): 1083-1088.
- [16] Choi S Z, Choi S U, Lee K R. Phytochemical constituents of the aerial parts from *Solidago virga-aurea* var. *gigantea* [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(2): 164-168.
- [17] Sánchez L A, Capitan Z, Romero L I, *et al.* Bio-assay guided isolation of germacrane with anti-protozoan activity from *Magnolia sororum* [J]. *Nat Prod Commun*, 2007, 2(11): 1065-1069.