

定心藤枝叶中化学成分研究

蒋芝华^{1,2}, 冯兴阳², 郭微², 王伊童², 王婷婷², 柴玲³, 刘艳萍², 黄泽豪^{2*}, 付艳辉^{1,2,3*}

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

3. 广西壮族自治区中医药研究院 广西中药质量标准研究重点实验室, 广西 南宁 530022

摘要: 目的 研究定心藤属植物定心藤 *Mappianthus iodoides* 枝叶中的化学成分。方法 综合运用正相硅胶柱色谱、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的化学结构。结果 从定心藤枝叶的 90%乙醇提取物中分离得到了 16 个化合物, 分别鉴定为 9-hydroxy-4,6-megastigmadien-3-one (1)、9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (2)、blumenol A (3)、9,10-dihydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (4)、5,12-epoxy-9-hydroxy-7-megastigmen-3-one (5)、5,12-epoxy-6,9-hydroxy-7-megastigmen-3-one (6)、黑麦草内酯 (7)、落叶松树脂醇 (8)、异落叶松树脂醇 (9)、5'-甲氧基落叶松树脂醇 (10)、橄榄脂素 (11)、去氢双松柏醇 (12)、chushizisin I (13)、3,3-didemethoxyverrucosin (14)、4-*epi*-larreatricin (15) 和 glycerol monolinoleate (16)。其中化合物 1~7 为降碳倍半萜类化合物, 化合物 8~15 为木脂素类化合物, 化合物 16 为脂肪酸类化合物。结论 所有化合物均为首次从定心藤属植物中分离得到。

关键词: 茶茱萸科; 定心藤; 降碳倍半萜; 木脂素; 黑麦草内酯; 落叶松树脂醇; 橄榄脂素; 去氢双松柏醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)02-0282-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.02.004

Chemical constituents from stems and leaves of *Mappianthus iodoides*

JIANG Zhi-hua^{1,2}, FENG Xing-yang², GUO Wei², WANG Yi-tong², WANG Ting-ting², CHAI Ling³,
LIU Yan-ping², HUANG Ze-hao², FU Yan-hui^{1,2,3}

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

3. Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning 530022, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the stems and leaves of *Mappianthus iodoides*. **Methods** The chemical constituents of *M. iodoides* were separated and purified by silica gel, ODS, Sephadex LH-20 gel column chromatographies, and preparative HPLC. Their structures were identified by physicochemical properties, spectroscopic analysis, as well as comparisons with the data reported in literature. **Results** Sixteen compounds were isolated from the 90% ethanol extract of the stems and leaves of *M. iodoides*, which were identified as 9-hydroxy-4,6-megastigmadien-3-one (1), 9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (2), blumenol A (3), 9,10-dihydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (4), 5,12-epoxy-9-hydroxy-7-megastigmen-3-one (5), 5,12-epoxy-6,9-hydroxy-7-megastigmen-3-one (6), lolilide (7), lariciresinol (8), isolariciresinol (9), 5'-methoxylariciresinol (10), olivil (11), dehydrodiconiferyl alcohol (12), chushizisin I (13), 3,3-didemethoxyverrucosin (14), 4-*epi*-larreatricin (15), and glycerol monolinoleate (16). **Conclusion** All compounds are isolated from the genus *Mappianthus* for the first time.

Key words: Icacinaceae; *Mappianthus iodoides* Hand. -Mazz.; norsesquiterpenoids; lignans; lolilide; lariciresinol; olivil; dehydrodiconiferyl alcohol

收稿日期: 2017-08-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31660097, 21662011, 21302181); 海南省自然科学基金项目 (20162024, 20162021); 教育部创新团队项目 (IRT-16R19); 广西中药质量标准研究重点实验室开放课题 (桂中重开 201504)

作者简介: 蒋芝华, 女, 在读硕士, 主要从事活性天然产物的发现与应用研究工作。E-mail: 18259067922@163.com

*通信作者 黄泽豪, 副教授, 主要从事中药鉴定与资源化学研究工作。E-mail: huangzehao@fudan.edu.cn

付艳辉, 副教授, 博士生导师, 主要从事天然活性物质的发现与应用研究工作。E-mail: fuyanhu80@163.com

定心藤 *Mappianthus iodoides* Hand. -Mazz. 为茶茱萸科定心藤属植物, 别名甜果藤、买撒花藤、铜钻、藤蛇总管、黄九牛、黄马胎和假丁公藤, 主要分布于海南、广西、广东和云南等省区。其果肉味甜可食, 根或老藤作为药用^[1]。定心藤是我国傣族医药和瑶族医药的习用药材, 具有祛风活络、消肿解毒的功效, 常用于风湿性腰腿痛、手足麻痹以及跌打损伤等症的治疗。目前, 有关定心藤中的化学成分及其药理活性的研究报道较少见^[2-3]。本课题组在前期研究中对定心藤枝叶 90%乙醇提取物的抗肿瘤活性进行了评价, 结果表明该提取物具有显著的抗肿瘤活性。为了更合理地开发利用该植物资源, 充分发挥其药用价值, 本课题组对其化学成分进行了系统研究, 从定心藤枝叶的 90%乙醇提取物中分离得到了 16 个化合物, 分别鉴定为 9-hydroxy-4,6-megastigmadien-3-one (1)、9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (2)、blumenol A (3)、9,10-dihydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (4)、5,12-epoxy-9-hydroxy-7-megastigmen-3-one (5)、5,12-epoxy-6,9-hydroxy-7-megastigmen-3-one (6)、黑麦草内酯 (loliolide, 7)、落叶松树脂醇 (lariciresinol, 8)、异落叶松树脂醇 (isolariciresinol, 9)、5'-甲氧基落叶松树脂醇 (5'-methoxylariciresinol, 10)、橄榄脂素 (olivil, 11)、去氢双松柏醇 (dehydrodiconiferyl alcohol, 12)、chushizisin I (13)、3,3-didemethoxy-verrucosin (14)、4-*epi*-larreatricin (15) 和 glycerol monolinoleate (16)。其中化合物 1~7 为降碳倍半萜类化合物, 8~15 为木脂素类化合物, 16 为脂肪酸类化合物。所有化合物均为首次从定心藤属植物中分离得到。

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 柱色谱材料 (C₁₈, 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)。

定心藤枝叶于 2016 年 5 月采集于广西壮族自治区大明山国家级自然保护区, 经海南师范大学生命科学学院钟琼芯教授鉴定为茶茱萸科定心藤属植物定心藤 *Mappianthus iodoides* Hand. -Mazz. 的枝叶, 凭证标本 (MAIO20160508) 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

将阴干的定心藤枝叶 10.8 kg 粉碎后用 90%乙醇冷浸提取 3 次, 每次 7 d, 提取液减压浓缩至无醇味得总浸膏。总浸膏加水混悬, 依次分别用石油醚和醋酸乙酯进行萃取, 回收溶剂后得石油醚萃取部位 589.2 g 和醋酸乙酯萃取部位 386.8 g。取石油醚萃取部位 588.0 g 加粗硅胶 (100~200 目) 拌样, 上样于硅胶 (200~300 目) 柱, 以石油醚-丙酮 (100:0→50:50) 进行梯度洗脱, 得到 9 个流分 (Fr. 1~Fr. 9)。Fr. 3 (26.2 g) 经反相硅胶柱色谱分离, 以甲醇-水 (50:50→100:0) 梯度洗脱, 得到 8 个亚流分 (Fr. 3A~3H)。Fr. 3B 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化 (甲醇), 再经制备型 HPLC 制备 (甲醇-水 65:35) 得到化合物 1 (12.7 mg)、6 (42.6 mg)、9 (34.8 mg) 和 15 (85.3 mg); Fr. 3C 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化 (甲醇), 再经制备型 HPLC 制备 (乙腈-水 60:40) 得到化合物 2 (34.9 mg)、3 (26.8 mg)、12 (16.5 mg) 和 14 (44.9 mg); Fr. 3D 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮 (90:10→50:50) 梯度洗脱, 洗脱流分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化后 (氯仿-甲醇 1:1), 再经制备型 HPLC 制备 (甲醇-水 75:25) 得到化合物 4 (62.4 mg)、8 (23.5 mg)、11 (53.8 mg) 和 13 (19.5 mg); Fr. 3E 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (85:15→50:50) 梯度洗脱, 洗脱流分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化后 (氯仿-甲醇 1:1), 再经制备型 HPLC 制备 (乙腈-水 70:30) 得到化合物 5 (25.7 mg)、7 (36.8 mg)、10 (52.6 mg) 和 16 (64.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色油状物; C₁₃H₂₀O₂, ESI-MS *m/z*: 209 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.04 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-7), 5.90 (1H, s, H-4), 3.97 (1H, m, H-9), 2.60 (2H, m, H-8), 2.35 (2H, s, H-2), 2.08 (3H, s, H-13), 1.30 (3H, s, H-11), 1.29 (3H, s, H-12), 1.26 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-10); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 199.5 (C-3), 155.3 (C-6), 143.5 (C-5), 131.4

(C-4), 125.8 (C-7), 68.3 (C-9), 54.0 (C-2), 39.5 (C-8), 38.5 (C-1), 29.3 (C-12), 28.2 (C-11), 23.7 (C-10), 22.6 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为 9-hydroxy-4,6-megastigmadien-3-one。

化合物 **2**: 无色油状物; $C_{13}H_{20}O_2$, ESI-MS m/z : 209 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.89 (1H, s, H-4), 5.65 (1H, dd, $J = 15.2, 5.6$ Hz, H-8), 5.55 (1H, dd, $J = 15.2, 9.2$ Hz, H-7), 4.35 (1H, m, H-9), 2.52 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-6), 2.34 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2 α), 2.09 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2 β), 1.89 (3H, s, H-13), 1.28 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.01 (3H, s, H-11), 0.94 (3H, s, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 199.4 (C-3), 162.2 (C-5), 138.7 (C-8), 126.7 (C-7), 125.9 (C-4), 68.4 (C-9), 55.6 (C-6), 47.6 (C-2), 36.3 (C-1), 28.0 (C-12), 27.3 (C-11), 23.8 (C-10), 23.7 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为 9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one。

化合物 **3**: 无色油状物; $C_{13}H_{20}O_3$, ESI-MS m/z : 225 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.89 (1H, s, H-4), 5.78 (1H, d, $J = 16.0, 5.8$ Hz, H-8), 5.72 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 4.36 (1H, m, H-9), 2.39 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-2 α), 2.15 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-2 β), 1.90 (3H, d, $J = 1.2$ Hz, H-13), 1.27 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-10), 1.03 (3H, s, H-12), 0.97 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 198.9 (C-3), 163.9 (C-5), 136.0 (C-8), 129.0 (C-7), 126.9 (C-4), 79.3 (C-6), 68.0 (C-9), 50.1 (C-2), 41.5 (C-1), 24.3 (C-10), 24.0 (C-12), 23.1 (C-11), 19.4 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 blumenol A。

化合物 **4**: 无色油状物; $C_{13}H_{20}O_3$, ESI-MS m/z : 225 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.89 (1H, s, H-4), 5.69 (1H, dd, $J = 15.6, 8.9$ Hz, H-7), 5.63 (1H, dd, $J = 15.6, 5.6$ Hz, H-8), 4.29 (1H, m, H-9), 3.70 (1H, dd, $J = 11.2, 3.6$ Hz, H-10 α), 3.48 (1H, dd, $J = 11.2, 7.6$ Hz, H-10 β), 2.56 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-6), 2.32 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2 α), 2.10 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2 β), 1.89 (3H, d, $J = 1.6$ Hz, H-13), 1.02 (3H, s, H-12), 0.98 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 199.0 (C-3), 161.3 (C-5), 132.8 (C-8), 129.8 (C-7), 126.1 (C-4), 72.5 (C-9), 66.6 (C-10), 55.7 (C-6), 47.5 (C-2), 36.1 (C-1), 27.9 (C-12), 27.2 (C-11), 23.5 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 9,10-dihydroxy-

4,7-megastigmadien-3-one。

化合物 **5**: 无色油状物; $C_{13}H_{20}O_3$, ESI-MS m/z : 225 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.88 (1H, dd, $J = 15.8, 9.0$ Hz, H-7), 5.60 (1H, dd, $J = 15.8, 5.6$ Hz, H-8), 4.30 (1H, m, H-9), 2.57 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-4 α), 2.39 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 2.28 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2 α), 2.19 (1H, dt, $J = 16.8, 1.6$ Hz, H-4 β), 3.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-12 α), 3.61 (1H, dd, $J = 8.0, 2.8$ Hz, H-12 β), 1.94 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2 β), 1.22 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-10), 1.16 (3H, s, H-13), 1.03 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 211.9 (C-3), 143.2 (C-8), 123.5 (C-7), 84.9 (C-5), 79.8 (C-12), 68.9 (C-9), 59.5 (C-6), 50.9 (C-4), 50.0 (C-2), 45.5 (C-1), 24.6 (C-13), 23.9 (C-10), 20.6 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为 5,12-epoxy-9-hydroxy-7-megastigmen-3-one。

化合物 **6**: 无色油状物; $C_{13}H_{20}O_4$, ESI-MS m/z : 241 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.10 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 6.05 (1H, dd, $J = 16.2, 5.3$ Hz, H-8), 4.38 (1H, m, H-9), 3.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-12 α), 3.68 (1H, dd, $J = 8.0, 2.8$ Hz, H-12 β), 2.37 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2 α), 2.19 (1H, dt, $J = 16.8, 1.6$ Hz, H-4 α), 2.58 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-4 β), 1.89 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2 β), 1.23 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-10), 1.13 (3H, s, H-13), 0.97 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 208.9 (C-3), 140.8 (C-8), 125.2 (C-7), 86.7 (C-6), 82.2 (C-5), 78.0 (C-12), 68.3 (C-9), 53.7 (C-4), 53.1 (C-2), 48.7 (C-1), 24.4 (C-10), 19.5 (C-13), 15.8 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为 5,12-epoxy-6,9-hydroxy-7-megastigmen-3-one。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, 异羟肟酸铁反应阳性; $C_{11}H_{16}O_3$, ESI-MS m/z : 197 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.78 (1H, s, H-7), 4.10 (1H, m, H-3), 2.35 (1H, d, $J = 13.4$ Hz, H-4 α), 1.89 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2 α), 1.69 (3H, s, H-11), 1.66 (1H, dd, $J = 13.4, 3.8$ Hz, H-4 β), 1.43 (1H, dd, $J = 15.8, 3.8$ Hz, H-2 β), 1.39 (3H, s, H-9), 1.21 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 183.2 (C-11), 172.3 (C-9), 112.6 (C-10), 87.2 (C-8), 66.5 (C-5), 47.1 (C-6), 45.5 (C-4), 35.9 (C-3), 30.6 (C-7), 26.8 (C-2), 26.3 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为黑麦草内酯。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $C_{20}H_{24}O_6$, ESI-MS m/z : 361 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.81 (4H, m, H-5, 2', 5', 6'), 6.63 (2H, m, H-2, 6), 4.72 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-7'), 4.00 (1H, dd, $J = 8.0, 7.2$ Hz, H-9 α), 3.89 (1H, m, H-9' α), 3.70 (2H, m, H-9 β , 9' β), 2.92 (1H, dd, $J = 12.6, 4.8$ Hz, H-7 α), 2.69 (1H, m, H-8), 2.48 (1H, dd, $J = 12.6, 10.6$ Hz, H-7 β), 2.39 (1H, m, H-8'), 3.88 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.3 (C-3'), 146.9 (C-3), 144.9 (C-4'), 144.0 (C-4), 135.3 (C-1'), 132.6 (C-1), 121.7 (C-6), 119.2 (C-6'), 114.7 (C-5), 114.6 (C-5'), 111.8 (C-2), 108.9 (C-2'), 83.0 (C-7'), 73.1 (C-9), 60.9 (C-9'), 56.1 (3, 3'-OCH₃), 52.9 (C-8'), 42.9 (C-8), 33.8 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为落叶松树脂醇。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $C_{20}H_{24}O_6$, ESI-MS m/z : 361 $[M+H]^+$; 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.61 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.56 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.46 (1H, s, H-5), 6.23 (1H, s, H-2), 3.82 (1H, m, H-7'), 3.81 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.79 (2H, m, H-9), 3.76 (3H, s, 3-OCH₃), 3.73 (1H, m, H-9' α), 3.53 (1H, m, H-9' β), 2.80 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 2.00 (1H, m, H-8), 1.81 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 146.9 (C-3'), 145.0 (C-3), 144.4 (C-4'), 143.9 (C-4), 136.7 (C-1'), 132.6 (C-6), 127.9 (C-1), 122.9 (C-6'), 116.3 (C-5), 114.9 (C-5'), 111.7 (C-2'), 110.0 (C-2), 66.9 (C-9), 62.8 (C-9'), 56.0 (3'-OCH₃), 55.7 (3-OCH₃), 47.9 (C-8'), 47.9 (C-7'), 39.7 (C-8), 33.3 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为异落叶松树脂醇。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $C_{21}H_{26}O_7$, ESI-MS m/z : 391 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.83 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 6.65 (2H, m, H-2, 6), 6.56 (2H, s, H-2', 6'), 4.83 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7'), 4.00 (1H, dd, $J = 8.8, 6.8$ Hz, H-9 α), 3.93 (1H, dd, $J = 11.2, 6.8$ Hz, H-9' α), 3.80 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.77 (1H, m, H-9' β), 3.75 (3H, s, 3-OCH₃), 3.69 (1H, m, H-9 β), 2.89 (1H, dd, $J = 13.8, 4.8$ Hz, H-7 α), 2.72 (1H, m, H-8), 2.48 (1H, dd, $J = 13.8, 11.2$ Hz, H-7 β), 2.43 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.9 (C-3'),

147.7 (C-5'), 147.2 (C-3), 144.6 (C-4), 134.4 (C-1'), 134.2 (C-4'), 132.8 (C-1), 121.6 (C-6), 115.2 (C-5), 111.7 (C-2), 103.3 (C-2'), 103.3 (C-6'), 82.9 (C-7'), 73.0 (C-9), 60.8 (C-9'), 56.1 (3', 5'-OCH₃), 55.9 (3-OCH₃), 52.7 (C-8'), 42.8 (C-8), 33.7 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为 5'-methoxylariciresinol。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $C_{20}H_{24}O_7$, ESI-MS m/z : 377 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.99 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.88 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.85 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.83 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.78 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6'), 4.71 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-7), 3.96 (1H, ddd, $J = 11.2, 7.2, 4.3$ Hz, H-9 α), 3.89 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-9' α), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (1H, ddd, $J = 11.2, 5.2, 5.1$ Hz, H-9 β), 3.66 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-9' β), 3.05 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H-7' α), 2.96 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H-7' β), 2.48 (1H, dd, $J = 7.8, 5.8$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 146.9 (C-3), 146.7 (C-3'), 145.5 (C-4), 144.8 (C-4'), 134.0 (C-1), 128.3 (C-1'), 123.1 (C-6'), 119.4 (C-6), 114.6 (C-5'), 113.9 (C-5), 112.9 (C-2'), 108.8 (C-2), 83.3 (C-7), 81.2 (C-8'), 76.8 (C-9'), 60.8 (C-9), 58.9 (C-8), 55.8 (3'-OCH₃), 55.6 (3-OCH₃), 39.3 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为橄榄脂素。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $C_{20}H_{22}O_6$, ESI-MS m/z : 359 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.96 (1H, s, H-6), 6.93 (2H, s, H-2, 2'), 6.76 (2H, s, H-5', 6'), 6.47 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.19 (1H, m, H-8), 5.47 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-7'), 4.10 (2H, d, $J = 4.2$ Hz, H-9), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.76 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.69 (2H, m, H-9'), 3.45 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.6 (C-3), 146.9 (C-4'), 146.4 (C-4), 143.5 (C-3'), 132.3 (C-1), 130.6 (C-5'), 129.6 (C-1'), 129.0 (C-7'), 127.9 (C-8'), 118.6 (C-6), 115.4 (C-5), 115.0 (C-6'), 110.5 (C-2), 110.5 (C-2'), 87.3 (C-7), 63.0 (C-9), 61.7 (C-9'), 56.1 (3-OCH₃), 55.7 (3'-OCH₃), 52.9 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为对去氢双松柏醇。

化合物 **13**: 无色油状物; 三氯化铁显色反应阳

性; $C_{28}H_{28}O_7$, ESI-MS m/z : 477 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.16 (4H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2, 6, 2', 6''), 6.85 (2H, brs, H-2', 6'), 6.73 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3, 5), 6.71 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3'', 5''), 5.47 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-7''), 4.66 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-7), 4.64 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-7'), 4.17 (1H, m, H-9'\alpha), 4.11 (1H, m, H-9\alpha), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.78 (1H, m, H-9'\beta), 3.76 (1H, m, H-9\beta), 3.75 (2H, m, H-9''), 3.42 (1H, m, H-8''), 3.08 (1H, m, H-8), 3.06 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 158.4 (C-4''), 158.1 (C-4), 149.0 (C-4'), 145.4 (C-3'), 135.8 (C-1'), 133.9 (C-1''), 132.9 (C-1), 130.2 (C-5'), 128.7 (C-2'', 6''), 128.3 (C-2, 6), 116.3 (C-3, 5), 116.2 (C-6'), 116.1 (C-5''), 116.0 (C-3''), 112.1 (C-2'), 89.0 (C-7''), 87.6 (C-7'), 87.2 (C-7), 72.7 (C-9), 72.4 (C-9'), 64.8 (C-9''), 56.8 (3'-OCH₃), 55.5 (C-8'), 55.4 (C-8), 55.1 (C-8''). 以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为 chushizisin I。

化合物 **14**: 白色无定形粉末; 三氯化铁显色反应阳性; $C_{18}H_{20}O_3$, ESI-MS m/z : 285 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.36 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 7.20 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.84 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.80 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 5.13 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-7'), 4.38 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-7), 2.21 (1H, dq, $J = 9.2, 6.8$ Hz, H-8), 1.75 (1H, dq, $J = 8.8, 7.2$ Hz, H-8'), 1.00 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-9), 0.63 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-9'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 155.3 (C-4), 154.8 (C-4'), 132.8 (C-1), 132.7 (C-1'), 128.4 (C-2, 6), 128.1 (C-2', 6'), 115.3 (C-3, 5), 114.9 (C-3', 5'), 87.3 (C-7), 82.9 (C-7'), 48.3 (C-8), 45.9 (C-8'), 15.2 (C-9), 14.8 (C-9')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为 3,3-didemethoxyverrucosin。

化合物 **15**: 白色无定形粉末; 三氯化铁显色反应阳性; $C_{18}H_{20}O_3$, ESI-MS m/z : 285 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.29 (4H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2, 6, 2', 6'), 6.82 (4H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3, 5, 3', 5'), 2.28 (2H, m, H-8, 8'), 4.46 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7, 7'), 1.00 (6H, d, $J = 6.8$ Hz, H-9, 9'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 155.2 (C-4, 4'), 134.5 (C-1, 1'), 128.0 (C-2, 6, 2', 6'), 115.3 (C-3, 5, 3', 5'), 87.4 (C-7, 7'), 44.7 (C-8, 8'), 12.9 (C-9, 9')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为 4-*epi*-larreatricin。

化合物 **16**: 无色油状物; $C_{21}H_{38}O_4$, ESI-MS m/z : 355 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.32~5.38 (4H, m, H-9', 10', 12', 13'), 4.21 (1H, dd, $J = 11.6, 4.8$ Hz, H-1\alpha), 4.15 (1H, dd, $J = 11.6, 6.2$ Hz, H-1\beta), 3.93 (1H, m, H-2), 3.69 (1H, m, H-3\alpha), 3.58 (1H, m, H-3\beta), 2.77 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-11'), 2.35 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2'), 2.06 (4H, m, H-8', 14'), 1.63 (2H, m, H-3'), 1.25 (14H, m, H-4', 5', 6', 7', 15', 16', 17'), 0.89 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-18'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.5 (C-1'), 130.4 (C-13'), 130.2 (C-9'), 128.2 (C-12'), 128.0 (C-10'), 70.2 (C-2), 65.3 (C-1), 63.5 (C-3), 34.3 (C-2'), 31.6 (C-16'), 29.8 (C-15'), 29.5 (C-4'), 29.2 (C-5'), 29.2 (C-6'), 29.0 (C-7'), 27.4 (C-14'), 27.3 (C-8'), 25.8 (C-11'), 25.0 (C-3'), 22.7 (C-17'), 14.2 (C-18')。以上数据与文献报道基本一致^[17-18], 故鉴定化合物 **16** 为 glycerol monolinoleate。

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46卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [2] Xiao X B, Lin Y X, Xu G B, *et al.* Two new cytotoxic alkaloids from *Mappianthus iodoides* Hand. -Mazz [J]. *Helv Chim Acta*, 2011, 94(9): 1594-1599.
- [3] Cong H J, Zhao Q, Zhang S W, *et al.* Terpenoid indole alkaloids from *Mappianthus iodoides* Hand. -Mazz [J]. *Phytochemistry*, 2014, 100: 76-85.
- [4] D'Abrosca B, DellaGreca M, Fiorentino A, *et al.* Structure elucidation and phytotoxicity of C_{13} nor-isoprenoids from *Cestrum parqui* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(4): 497-505.
- [5] Xu X H, Ruan B Q, Jiang S H, *et al.* Megastigmanes and flavonoid glycosides of *Equisetum debile* [J]. *Chin J Nat Med*, 2005, 3(2): 93-96.
- [6] Greger H, Pacher T, Brem B, *et al.* Insecticidal flavaglines and other compounds from Fijian *Aglaia* species [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57(1): 57-64.
- [7] Fernández I, Pedro J R, Vidal R. Norisoprenoids from *Centaurea aspera* and *C. salmantica*. [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(3): 733-736.
- [8] 曾仁韬, 何毅仁, 沈云亨. 贡山三尖杉枝叶中倍半萜类化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(3): 320-324.
- [9] 柳庆龙, 陈阿虹, 唐进英, 等. 胆木枝叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(1): 52-57.
- [10] 石磊岭, 赵丹, 马国需, 等. 天山假狼毒的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2017, 48(1): 58-61.

- [11] Duh C Y, Phoebe C H, Pezzuto J M, *et al.* Plant anticancer agents, XLII. Cytotoxic constituents from *Wikstroemia elliptica* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(4): 706-709.
- [12] Liu L H, Pu J X, Zhao J F, *et al.* A new lignan from *Boschniakia himalaica* [J]. *Chin Chem Lett*, 2004, 15(1): 43-45.
- [13] 欧阳国庆, 李创军, 杨敬芝, 等. 小黄皮茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(9): 1480-1485.
- [14] Mei R Q, Wang Y H, Du G H, *et al.* Antioxidant lignans from the fruits of *Broussonetia papyrifera* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(4): 621-625.
- [15] Moinuddin S G, Hishiyama S, Cho M H, *et al.* Synthesis and chiral HPLC analysis of the dibenzyltetrahydrofuran lignans, larreatricins, 8'-*epi*-larreatricins, 3, 3'-didemethoxyverrucosins and meso-3, 3'-didemethoxy-nectandrin B in the creosote bush (*Larrea tridentata*): Evidence for regiospecific control of coupling [J]. *Org Biomol Chem*, 2003, 1(13): 2307-2313.
- [16] Konno C, Lu Z Z, Xue H Z, *et al.* Furanoid lignans from *Larrea tridentata* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(2): 396-406.
- [17] Lee W S, Kim M J, Beck Y I, *et al.* Lp-PLA₂ inhibitory activities of fatty acid glycerols isolated from *Saururus chinensis* roots [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2005, 15(15): 3573-3575.
- [18] Okuyama E, Hasegawa T, Matsushita T, *et al.* Analgesic components of saposhnikovia root (*Saposhnikovia divaricata*) [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(2): 154-160.