

红树植物拟海桑化学成分研究

苗 双¹, 满玉清², 周肖龙², 杨丽娟^{1*}, 宫凯凯^{1*}

1. 滨州医学院附属医院 肿瘤研究实验室, 山东 滨州 256603

2. 滨州医学院附属医院 药学部, 山东 滨州 256603

摘 要: 目的 对海南红树植物拟海桑 *Sonneratia paracaseolaris* 地上部分进行化学成分研究。方法 采用硅胶柱色谱、ODS柱、Sephadex LH-20 凝胶柱、薄层色谱、高效液相色谱等方法对拟海桑化学成分进行分离纯化, 通过理化性质和多种波谱数据 (¹H-NMR、¹³C-NMR) 鉴定化合物的结构。结果 从拟海桑地上部分的甲醇提取物中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为植醇 (1)、豆甾-4-烯-3,6-二酮 (2)、豆甾-4,22-二烯-3,6-二酮 (3)、胆甾醇 (4)、(22E)-胆甾-5,22-二烯-3 β -醇 (5)、香叶木素 (6)、小麦黄素 (7)、5,3',5'-三羟基-7,4'-二甲氧基黄酮 (8)、5-羟基-7,4'-二甲氧基二氢黄酮 (9)、5-羟基-7,3',4'-三甲氧基二氢黄酮 (10)、香草醛 (11)、对羟基苯甲醛 (12)、水杨酸 (13)、反式对羟基肉桂酸乙酯 (14)、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛 (15)、3,4,5-三甲氧基苯甲酸 (16)、3,3',4'-三甲氧基鞣花酸 (17)。结论 除化合物 4、11、15、17 外其余化合物均为首次从海桑属植物中分离得到, 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 海桑属; 拟海桑; 豆甾-4,22-二烯-3,6-二酮; 5-羟基-7,3',4'-三甲氧基二氢黄酮; 3,3',4'-三甲氧基鞣花酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)05-1025-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.05.006

Chemical constituents from mangrove plant *Sonneratia paracaseolaris*

MIAO Shuang¹, MAN Yu-qing², ZHOU Xiao-long², YANG Li-juan¹, GONG Kai-kai¹

1. Cancer Research Institute, Binzhou Medical University Hospital, Binzhou 256603, China

2. Department of Pharmacy, Binzhou Medical University Hospital, Binzhou 256603, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the methanol extract from the aerial parts of the mangrove plant *Sonneratia paracaseolaris*. **Methods** The methanol extract was isolated and purified with various chromatographic methods, including silica gel, ODS, Sephadex LH-20 columns, TLC, and HPLC. The compounds were identified by their physical chemical properties and ¹H-NMR and ¹³C-NMR data. **Results** Seventeen compounds were obtained from the methanol extract of *Sonneratia paracaseolaris* and identified as phytol (1), stigmasta-4-ene-3,6-dione (2), stigmata-4,22-diene-3,6-dione (3), cholesterol (4), (22E)-cholesterol-5,22-diene-3 β -alcohol (5), diosmetin (6), tricetin (7), 5,3',5'-trihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (8), 5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (9), 5-hydroxyl-7,3',4'-trimethoxydihydroflavone (10), vanillin (11), *p*-hydroxy benzaldehyde (12), salicylic acid (13), trans-*p*-hydroxyl ethyl cinnamate (14), 4-hydroxy-2,6-dimethoxy-benzaldehyde (15), 3,4,5-trimethoxybenzoic acid (16), and 3,3',4'-trimethoxyellagic acid (17). **Conclusion** All the compounds except 4, 11, 15, and 17 are obtained from genus *Sonneratia*. All compounds are isolated from *S. paracaseolaris* for the first time.

Key words: *Sonneratia* Linnaeus f.; *Sonneratia paracaseolaris* W. C. Ko; stigmata-4,22-diene-3,6-dione; 5-hydroxyl-7,3',4'-trimethoxydihydroflavone; 3,3',4'-trimethoxyellagic acid

海桑属 *Sonneratia* Linnaeus f. 植物属于海桑科 (Sonneratiaceae) 红树植物, 全世界共有 9 个种, 主要分布于热带和亚热带地区^[1]。我国共有 7 个种,

包括海南海桑 *Sonneratia hainanensis* Ko, E. Y. Chen et W. Y. Chen、卵叶海桑 *Sonneratia ovata* Backer、海桑 *Sonneratia caseolaris* (L.) Engl.、杯萼海桑

收稿日期: 2017-10-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (8150130116); 山东省自然科学基金项目 (ZR201709220374); 滨州市科技发展计划 (2015ZC0304); 滨州医学院科研启动基金 (BY2015KYQD31)

作者简介: 苗 双 (1987—), 女, 技师, 硕士, 研究方向为抗肿瘤天然产物研究。Tel: (0543)3258276 E-mail: kekaimiaoshuang@126.com

*通信作者 杨丽娟 (1977—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为抗肿瘤药物研究。Tel: (0543)3258276 E-mail: yljw@163.com

宫凯凯 (1987—), 女, 主管药师, 博士, 研究方向为抗肿瘤天然产物研究。Tel: (0543)3258276 E-mail: gongkaikai1005@163.com

Sonneratia alba J. Smith、凹叶海桑 *Sonneratia griffithii* Kurz、拟海桑 *Sonneratia paracaseolaris* W. C. Ko 以及无瓣海桑 *Sonneratia apetala* Buch. -Ham., 主要分布在海南、广东、广西、台湾、福建等沿海一带^[2]。海桑属植物的果实、枝干和叶可用来治疗哮喘、发烧、溃疡、肝炎、扭伤等^[3]。对该属植物化学成分的研究始于1950年,笔者前期对该属植物的化学成分研究进行了综述,发现该属的主要化学成分为萜类、甾醇类、蒽醌类、鞣质和有机酸类,药理学研究显示部分化合物具有细胞毒性、抗HIV、抗氧化等活性^[4]。

拟海桑是杯萼海桑和海桑的杂交种,在我国属于濒危物种^[5]。目前拟海桑的化学成分研究尚处于初期阶段,2011年郭跃伟课题组从中分离得到1个具有新颖骨架的二聚 α -烷基丁内酯类化合物内酯甲素^[6];李国强课题组对拟海桑化学成分进行系统地研究,从中得到了一系列的五环三萜类化合物包括5个新化合物^[7],还从中分离得到了倍半萜类、5,8双氧环麦角甾类以及木脂素类化合物^[8]。为了深入挖掘拟海桑的化学成分,本课题组对其继续研究,从甲醇提取物中分离得到了17个单体化合物,分别鉴定为植醇(phytol, **1**)、豆甾-4-烯-3,6-二酮(stigmasta-4-ene-3,6-dione, **2**)、豆甾-4,22-二烯-3,6-二酮(stigmata-4,22-diene-3,6-dione, **3**)、胆甾醇(cholesterol, **4**)、(22*E*)-胆甾-5,22-二烯-3 β -醇[(22*E*)-cholesterol-5,22-diene-3 β -alcohol, **5**]、香叶木素(diosmetin, **6**)、小麦黄素(tricin, **7**)、5,3',5'-三羟基-7,4'-二甲氧基黄酮(5,3',5'-trihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone, **8**)、5-羟基-7,4'-二甲氧基二氢黄酮(5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone, **9**)、5-羟基-7,3',4'-三甲氧基二氢黄酮(5-hydroxyl-7,3',4'-trimethoxydihydroflavone, **10**)、香草醛(vanillin, **11**)、对羟基苯甲醛(*p*-hydroxy benzaldehyde, **12**)、水杨酸(salicylic acid, **13**)、反式对羟基肉桂酸乙酯(*trans-p*-hydroxyl ethyl cinnamate, **14**)、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛(4-hydroxy-2,6-dimethoxy-benzaldehyde, **15**)、3,4,5-三甲氧基苯甲酸(3,4,5-trimethoxybenzoic acid, **16**)、3,3',4'-三甲氧基鞣花酸(3,3',4'-trimethoxyellagic acid, **17**)。除化合物**4**、**11**、**15**、**17**外其余化合物均为首次从海桑属植物中分离得到,所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

核磁共振仪(日本 JEOL 公司 JNM-ECP 600 型,

美国 Bruker 公司 Bruker-DRX 500 型); HPLC (美国 Agilent 公司, 1100 系列, 四元梯度泵, DAD 紫外检测器); 质谱仪 (美国 Thermo Scientific LTQ Orbitrap XL); 旋转蒸发仪 (德国 Heidolph 公司); BSZ-100 自动部分收集器 (上海沪西分析仪器有限公司); 薄层硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 柱色谱用 ODS (北京金欧亚科技发展有限公司); Sephadex LH-20 (Amersham Pharmacia Biotech, AB 公司); 常用有机试剂 (甲醇、丙酮、氯仿、石油醚、醋酸乙酯等) 均为国产分析纯, HPLC 用色谱纯甲醇。

拟海桑样品于2007年10月采自中国海南文昌, 种属由海南省海口市东寨港国家级自然保护区钟才荣助理研究员鉴定为拟海桑 *Sonneratia paracaseolaris* W. C. Ko, 标本(WC-2007-10)存放于中国海洋大学医药学院天然药化一室。

2 提取与分离

将干燥的拟海桑枝干叶(干质量 11.5 kg)粉碎后, 室温下用甲醇冷浸提取4次, 每次浸泡3 d; 合并提取液, 减压浓缩, 用无水甲醇脱盐3次, 得到总浸膏70 g。经减压硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(100:1 $\rightarrow$ 1:2)梯度洗脱, 分为10个组分(Fr. 1~10)。

Fr. 4 (4.612 g) 经 300~400 目硅胶柱色谱 (2 cm $\times$ 20 cm, 20 g) 分离, 石油醚-丙酮 (25:1, 4 L) 洗脱获得3个组分 Fr. 4.1~4.3。Fr. 4.2 (570.4 mg) 反相 ODS 进一步分离 (9 cm $\times$ 2 cm, 10 g) 后, 半制备 HPLC 纯化 (C₁₈, 100% 甲醇, 1.5 mL/min) 获得单体化合物 **1** (t_R =26.8 min, 17.1 mg)。Fr. 6 (约 6 g) 经 300~400 目硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (30:1、20:1、10:1、5:1、1:1) 进行洗脱, 获得6个组分, Fr. 6.1~6.6。Fr. 6.3 (558.4 mg) 反复用 ODS 进行分离后进一步用半制备 HPLC 纯化 (C₁₈, 98% 甲醇, 1.5 mL/min) 获得化合物 **2** (t_R =43 min, 4.5 mg) 和 **3** (t_R =47 min, 10.8 mg)。Fr. 6.4 (1.149 g) 用硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 20:1 进行洗脱, 分为4个组分 Fr. 6.4.1~6.4.4。Fr. 6.4.1 用半制备 HPLC 进一步纯化 (C₁₈, 90% 甲醇, 1.5 mL/min) 得到化合物 **4** (4.2 mg) 和 **5** (4.7 mg)。Fr. 9 (6.398 g) 首先经过凝胶 Sephadex LH-20 (75 cm $\times$ 3 cm, 500 g) 用 MeOH 进行洗脱去除色带和大分子糖类, 然后进一步用硅胶柱色谱进行分离 (200~300 目, 20 cm $\times$ 4 cm, 130 g), 石油醚-丙酮 (20:1、10:

1、5:1、2:1, 各2 L)洗脱获得9个组分Fr. 9.1~9.9。Fr. 9.1 (1.04 g)通过硅胶柱、反相 ODS 分离后,进一步用半制备 HPLC 进行纯化 (C_{18} , 57%甲醇, 1.5 mL/min)获得化合物 **6** (9.8 mg)、**7** (3.7 mg)和 **14** (3.6 mg)。Fr. 9.2 直接用半制备 HPLC 分离纯化 (C_{18} , 63%甲醇, 1.5 mL/min)获得单体化合物 **15** (0.8 mg)和 **16** (1.3 mg)。Fr. 9.4 (11.027 g)先经过硅胶柱色谱进行分离,后经过半制备 HPLC 进行分离纯化 (C_{18} , 36%甲醇, 1.5 mL/min)获得化合物 **8** (1.7 mg)、**9** (3.9 mg)和 **10** (1.9 mg)。Fr. 8 (约2.0 g)首先用凝胶 Sephadex LH-20 去除色素后,石油醚-氯仿-甲醇 (20:10:1)进行洗脱,获得有点段 1.525 g,再经过硅胶柱色谱和凝胶 Sephadex LH-20 的进一步分离,获得6个组分Fr. 8.1~8.6。Fr. 8.4 (258.4 mg)用硅胶柱色谱进一步分离,石油醚-醋酸乙酯30:1洗脱,分为Fr. 8.4.1~8.4.3。Fr. 8.4.2 (19.4 mg)经过 ODS 柱 (9 cm×2 cm, 10 g)纯化后,再用半制备 HPLC 分离纯化 (C_{18} , 38%甲醇, 1.5 mL/min)获得化合物 **11** (2.0 mg)、**12** (3.0 mg)和 **13** (2.7 mg)。Fr. 10 用 Sephadex LH-20 分离后,经半制备 HPLC 纯化获得化合物 **17** (10.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 295 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.41 (1H, ddq, $J = 8.2, 5.6, 1.2$ Hz, H-2), 4.15 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1), 1.99 (2H, m, H-4), 1.67 (3H, s, H-20), 1.52 (1H, m, H-15), 1.01~1.49 (18H, m, H-5~14), 0.84~0.87 (12H, m, H-16~19); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 22.6 (C-1), 28.1 (C-2), 39.6 (C-3), 24.9 (C-4), 37.6 (C-5), 33.0 (C-6), 37.5 (C-7), 24.6 (C-8), 37.5 (C-9), 32.8 (C-10), 36.8 (C-11), 25.4 (C-12), 39.9 (C-13), 139.9 (C-14), 123.4 (C-15), 59.4 (C-16), 22.7 (C-17), 19.8 (C-18), 19.8 (C-19), 16.3 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[9],故鉴定化合物 **1** 为植醇。

化合物 **2**: 白色晶体 (甲醇), mp 168~169 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS m/z : 426 $[M]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.17 (1H, s, H-4), 2.67 (1H, dd, $J = 12.8, 4.2$ Hz, H-7 β), 2.01 (1H, dd, $J = 12.6, 4.4$ Hz, H-7 α), 2.53 (1H, m, H-2 β), 2.46 (1H, m, H-2 α), 2.14 (1H, dd, $J = 5.0, 2.8$ Hz, H-1 β), 1.91 (1H, dd, $J = 9.9, 5.7$ Hz, H-1 α), 1.16 (3H, s, CH_3 -19), 0.93 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, CH_3 -21), 0.83 (3H,

d, $J = 6.3$ Hz, CH_3 -26), 0.83 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, CH_3 -29), 0.80 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, CH_3 -27), 0.72 (3H, s, CH_3 -18); ^{13}C -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 35.6 (C-1), 34.0 (C-2), 199.5 (C-3), 125.5 (C-4), 161.1 (C-5), 202.3 (C-6), 46.9 (C-7), 34.3 (C-8), 51.1 (C-9), 39.9 (C-10), 30.0 (C-11), 39.2 (C-12), 42.6 (C-13), 56.6 (C-14), 24.0 (C-15), 28.1 (C-16), 56.0 (C-17), 12.0 (C-18), 17.6 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 26.2 (C-23), 45.9 (C-24), 29.3 (C-25), 19.9 (C-26), 19.1 (C-27), 23.2 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献对照一致^[10],故鉴定化合物 **2** 为豆甾-4-烯-3,6-二酮。

化合物 **3**: 白色晶体 (甲醇), mp 134~135 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS m/z : 424 $[M]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.17 (1H, s, H-4), 5.14 (1H, dd, $J = 15.1, 8.7$ Hz, H-23), 5.03 (1H, dd, $J = 15.1, 8.7$ Hz, H-22), 1.16 (3H, s, CH_3 -19), 1.03 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, CH_3 -22), 0.85 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, CH_3 -26), 0.82 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, CH_3 -29), 0.78 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, CH_3 -27), 0.74 (3H, s, CH_3 -18)。以上数据与文献报道一致^[11],故鉴定化合物 **3** 为豆甾-4,22-二烯-3,6-二酮。

化合物 **4**: 白色晶体 (甲醇), mp 148~149 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS m/z : 386 $[M]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.35 (1H, t, $J = 2.3$ Hz, H-6), 3.52 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, s, CH_3 -19), 0.91 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, 21- CH_3), 0.87 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 26- CH_3), 0.86 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 27- CH_3), 0.68 (3H, s, 18- CH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[12],故鉴定化合物 **4** 为胆甾醇。

化合物 **5**: 白色晶体 (甲醇), mp 158~159 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS m/z : 384 $[M]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.35 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-6), 5.26 (1H, dt, $J = 14.7, 7.3$ Hz, H-23), 5.21 (1H, dd, $J = 15.6, 7.6$ Hz, H-22), 3.52 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 1.01 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.86 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-26), 0.85 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-27), 0.69 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.2 (C-1), 31.6 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 11.8 (C-18), 19.4 (C-19), 36.0

(C-20), 18.7 (C-21), 134.7 (C-22), 130.4 (C-23), 39.2 (C-24), 29.4 (C-25), 24.3 (C-26), 24.4 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为 (22*E*)-胆甾-5,22-二烯-3 β -醇。

化合物 **6**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 256~258 °C。盐酸-镁粉试验呈红色。ESI-MS m/z : 301 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.93 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 3'-OH), 9.45 (1H, s, 7-OH), 7.54 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.07 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.73 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 3.86 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.5 (C-2), 103.7 (C-3), 181.7 (C-4), 157.4 (C-5), 98.7 (C-6), 164.2 (C-7), 93.7 (C-8), 161.4 (C-9), 103.5 (C-10), 118.8 (C-1'), 112.9 (C-2'), 146.9 (C-3'), 151.1 (C-4'), 112.1 (C-5'), 123.0 (C-6'), 55.8 (OMe)。以上数据与文献对照一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为香叶木素。

化合物 **7**: 淡黄色油状物。盐酸-镁粉试验呈红色。ESI-MS m/z : 353 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 7.33 (2H, s, H-2', 6'), 7.00 (1H, s, H-3), 6.51 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 3.88 (3H, s, 7'-OCH₃), 3.88 (3H, s, 8'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.6 (C-2), 103.7 (C-3), 181.7 (C-4), 157.4 (C-5), 98.8 (C-6), 164.2 (C-7), 94.1 (C-8), 161.4 (C-9), 103.5 (C-10), 120.3 (C-1'), 104.2 (C-2', 6'), 148.2 (C-3', 5'), 139.8 (C-4'), 56.5 (OMe)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **7** 为 4',5,7-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮。

化合物 **8**: 淡黄色油状物。盐酸-镁粉试验呈红色。ESI-MS m/z : 353 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.82 (1H, s, 5-OH), 9.59 (2H, s, 3', 5'-OH), 6.95 (2H, s, H-2', 6'), 6.67 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.66 (1H, s, H-3), 6.31 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃), 3.75 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.8 (C-2), 104.5 (C-3), 181.8 (C-4), 157.4 (C-5), 92.5 (C-6), 165.2 (C-7), 98.1 (C-8), 104.7 (C-9), 161.2 (C-10), 125.6 (C-1'), 105.9 (C-2', 6'), 151.2 (C-3', 5'), 139.0 (C-4'), 59.9 (4'-OMe), 56.0 (7-OMe)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为 5,3',5'-三羟基-7,4'-二甲氧基黄酮。

化合物 **9**: 淡黄色油状物。盐酸-镁粉试验呈紫

红色。ESI-MS m/z : 323 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.37 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.05 (2H, m, H-6, 8), 5.35 (1H, dd, $J = 12.8, 3.2$ Hz, H-2), 3.85 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.80 (3H, s, 7-OCH₃), 3.09 (1H, dd, $J = 17.2, 12.8$ Hz, H-3a), 2.78 (1H, dd, $J = 17.2, 3.2$ Hz, H-3b); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 79.1 (C-2), 43.1 (C-3), 196.0 (C-4), 164.0 (C-5), 98.1 (C-6), 167.8 (C-7), 92.5 (C-8), 162.8 (C-9), 103.2 (C-10), 130.3 (C-1'), 128.1 (C-2', 6'), 114.3 (C-3', 5'), 160.1 (C-4'), 55.6 (4'-OMe), 55.4 (7-OMe)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为 5-羟基-7,4'-二甲氧基二氢黄酮。

化合物 **10**: 淡黄色油状物。盐酸-镁粉试验呈红色。ESI-MS m/z : 353 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.97 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.05 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.88 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-5'), 6.99 (1H, s, H-2'), 6.04 (1H, s, H-6), 5.37 (1H, dd, $J = 13.0, 3.5$ Hz, H-2), 2.82 (1H, dd, $J = 17.0, 3.5$ Hz, H-3a), 3.72 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.82 (3H, s, 7-OCH₃), 3.12 (1H, dd, $J = 17.0, 12.5$ Hz, H-3b); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 79.1 (C-2), 43.3 (C-3), 196.0 (C-4), 164.0 (C-5), 95.1 (C-6), 167.8 (C-7), 94.4 (C-8), 162.8 (C-9), 103.2 (C-10), 130.8 (C-1'), 111.1 (C-2'), 149.3 (C-3'), 149.5 (C-4'), 109.4 (C-5'), 118.7 (C-6'), 56.0 (3', 4'-OMe), 55.8 (7-OMe)。以上数据与文献报道一致^[18-19], 故鉴定化合物 **10** 为 5-羟基-3',4',7-三甲氧基二氢黄酮。

化合物 **11**: 无色片状结晶 (丙酮), mp 81~83 °C。10% H₂SO₄-EtOH 显黄色。EI-MS m/z : 152 $[M]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 9.93 (1H, s, CHO), 6.49 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2), 6.58 (1H, dd, $J = 7.7, 2.2$ Hz, H-5), 7.49 (1H, dd, $J = 7.7, 2.2$ Hz, H-6), 3.98 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 127.9 (C-1), 108.8 (C-2), 148.1 (C-3), 164.8 (C-4), 112.2 (C-5), 127.6 (C-6), 192.3 (CHO), 58.1 (OMe)。以上数据与文献对照基本一致^[20-21], 故鉴定化合物 **11** 为香草醛。

化合物 **12**: 白色针晶 (氯仿), mp 113~115 °C。EI-MS m/z : 122 $[M]^+$ 。三氯化铁反应阳性说明有酚羟基的存在。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.77 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 6.93 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) 构成了对取代苯 AA'BB'偶合系统, 同时 9.86 处 1 个尖锐

单峰为芳香醛质子特征信号。将其 NMR 数据与对羟基苯甲醛对照基本一致^[22], 故鉴定化合物 **12** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **13**: 无色针晶(氯仿), mp 159~161 °C。ESI-MS m/z : 137 $[M-H]^-$ 。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 说明有酚羟基的存在。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.83 (1H, dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, H-6), 7.43 (1H, ddd, $J = 9.2, 7.7, 1.8$ Hz, H-4), 6.89 (1H, ddd, $J = 9.2, 7.7, 0.6$ Hz, H-5), 6.85 (1H, dd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 113.8 (C-1), 163.1 (C-2), 118.1 (C-3), 136.6 (C-4), 120.2 (C-5), 131.4 (C-6), 173.5 (C-7)。将其 NMR 数据与水杨酸对照基本一致^[23], 故鉴定化合物 **13** 为水杨酸。

化合物 **14**: 无色油状物。10% H₂SO₄-EtOH 显黄色, 紫外 254 nm 下有暗斑。ESI-MS m/z : 215 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.43 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.84 (2H, d, $J = 8.8$ Hz) 构成了对取代苯 AA'BB'偶合系统, 7.62 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 6.29 (1H, d, $J = 16.5$ Hz) 为反式双键的特征信号, 另外还有一个甲氧基信号 3.80 (3H, s, OCH₃)。将其 NMR 数据与反式对羟基肉桂酸乙酯对照基本一致^[24-25], 故鉴定化合物 **14** 为反式对羟基肉桂酸乙酯。

化合物 **15**: 淡黄色油状物。ESI-MS m/z : 205.2 $[M+Na]^+$, 181.1 $[M-H]^-$ 。三氯化铁反应阳性, 说明有酚羟基的存在。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 9.81 (1H, s, CHO), 7.15 (2H, s, H-2, 6), 3.98 (6H, s, 2×OCH₃)。将其核磁数据与 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛对照基本一致^[26], 故鉴定化合物 **15** 为 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛。

化合物 **16**: 白色结晶(醋酸乙酯), mp 169~171 °C。ESI-MS m/z : 235 $[M+Na]^+$, 211 $[M-H]^-$ 。三氯化铁反应阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.82 (2H, s, H-2, 6), 3.98 (3H, s, 4-OCH₃), 3.94 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 124.0 (C-1), 107.4 (C-2), 153.1 (C-3, 5), 143.2 (C-4), 107.3 (C-2, 6), 171.7 (C=O), 61.0 (4-OCH₃), 56.1 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **16** 为 3,4,5-三甲氧基苯甲酸。

化合物 **17**: 白色粉末, mp 290~292 °C。10% H₂SO₄-EtOH 显黄色, 紫外 254 nm 下有暗斑。ESI-MS m/z : 345 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.60 (1H, s, H-5'), 7.50 (1H, s, H-5), 4.04 (3H, s, 3-OCH₃), 4.02 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.99

(3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 111.0 (C-1), 141.0 (C-2), 139.9 (C-3), 152.5 (C-4), 111.6 (C-5), 112.3 (C-6), 157.5 (C-7), 112.3 (C-1'), 141.5 (C-2'), 140.5 (C-3'), 153.7 (C-4'), 107.5 (C-5'), 114.5 (C-6'), 157.8 (C-7'), 56.8 (4'-OMe), 61.2 (3'-OMe), 60.9 (3-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[28], 故鉴定化合物 **17** 为 3,3',4'-三甲氧基鞣花酸。

参考文献

- [1] Qin H N, Graham S, Gilbert M G. *Flora of China* [M]. Beijing: Science Publishers, 2007.
- [2] 王瑞江, 陈忠毅. 海桑科的系统进化及地理分布 [J]. 广西植物, 2002, 22(3): 214-219.
- [3] Bandaranayake W M. Traditional and medicinal uses of mangroves [J]. *Mangroves Salt Marshes*, 1998, 2(3): 133-148.
- [4] 宫凯凯, 秦国飞, 李国强. 海桑属红树植物及其内生真菌化学成分及生物活性研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(9): 1484-1491.
- [5] 王瑞江, 陈忠毅, 陈二英, 等. 国产海桑属植物的两个杂交种 [J]. 广西植物, 1999, 19(3): 199-204.
- [6] Chen X, Liu H, Li J, et al. Paracaseolide A, first α -alkylbutenolide dimer with an unusual tetraquinane oxacage bislactone skeleton from Chinese mangrove *Sonneratia paracaseolaris* [J]. *Org Lett*, 2011, 13(19): 5032-5035.
- [7] Gong K K, Li P L, Qiao D, et al. Cytotoxic and antiviral triterpenoids from the mangrove plant *Sonneratia paracaseolaris* [J]. *Molecules*, 2017, 22(8): 1319.
- [8] 程灿玲, 宫凯凯, 李平林, 等. 红树植物拟海桑 *Sonneratia paracaseolaris* 化学成分研究 [J]. 中国海洋药物, 2014, 33(1): 53-57.
- [9] 黄 帅, 张敬文, 张银勇, 等. 小娃娃皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(15): 2153-2156.
- [10] Wei K, Li W, Koike K, et al. Complete ¹H and ¹³C NMR assignments of two phytosterols from roots of *Piper nigrum* [J]. *Magn Reson Chem*, 2004, 42(3): 355-359.
- [11] 海 芳. 药用红树植物老鼠簕 *Acanthus ilicifolius* Linn 化学成分及其生物活性研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [12] 张 偲, 李庆欣, 杨 晋, 等. 网状软柳珊瑚化学成分研究 [J]. 中药材, 2006, 29(6): 555-557.
- [13] 李婷婷, 唐旭利, 李国强. 扁小尖柳珊瑚 *Muricella sibogae* 化学成分研究 [J]. 中国海洋药物, 2010, 29(1): 1-5.
- [14] 韩景兰, 张凤岭, 李志宏, 等. 半边莲化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(17): 2200-2202.
- [15] 蔡 伟, 熊耀康, 盛振华, 等. 鹅绒藤地上部位化学成分研究 [J]. 中国现代应用药学, 2013, 30(3): 274-277.

- [16] Reutrakul V, Krachangchaeng C, Tuchinda P, *et al.* Cytotoxic and anti-HIV-1 constituents from leaves and twigs of *Gardenia tubifera* [J]. *Tetrahedron*, 2004, 60(7): 1517-1523.
- [17] 李林玺. 白沙蒿化学成分研究 [D]. 开封: 河南大学, 2007.
- [18] Fernandez C, Fraga B M, Hernandez M G, *et al.* Flavonoid aglycones from some canary islands species of *sideritis* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(3): 591-593.
- [19] 张广文, 马祥全, 苏镜娱, 等. 广藿香中的黄酮类化合物 (英文) [J]. 中草药, 2001, 32(10): 10-13.
- [20] 胡浩斌, 郑旭东. 青蕨根化学成分的研究 (英文) [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(2): 169-171.
- [21] 陈丽君. 垂子买麻藤的化学成分及其抗耐甲氧西林金葡菌的活性研究 [D]. 杭州: 浙江中医药大学, 2016.
- [22] 李占林, 李 铤, 李 宁, 等. 文冠果果壳的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2005, 22(4): 271-272.
- [23] 傅志勤, 黄泽豪, 林 婧, 等. 蛇附子化学成分及抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2015, 46(11): 1583-1588.
- [24] 朱海林, 王振洲, 郑炳真, 等. 毛酸浆果实的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(5): 732-735.
- [25] 杜文鹏, 徐 彭, 刘 波, 等. 毛竹笋化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2015, 46(3): 334-338.
- [26] 刘岱琳, 庞发根, 张家欣, 等. 密花石豆兰的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(2): 103-107.
- [27] 雷 婷, 江海燕, 胡 颖, 等. 毛杜仲藤皮的化学成分 (英文) [J]. 中国天然药物, 2011, 9(3): 185-187.
- [28] Duc D K, Tran-Van S, Campos A M, *et al.* Ellagic compounds from *Diplopanax stachyanthus* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(1): 251-256.