

白斑枪刀药的化学成分研究

晏 通^{1,2}, 丁林芬², 程 彬^{1,2}, 谢章巧^{1,2}, 宋流东^{2*}, 吴兴德^{1*}

1. 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

2. 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

摘 要: 目的 研究白斑枪刀药 *Hypoestes phyllostachya* 地上部分的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、MCI、HPLC 等色谱技术进行分离纯化, 根据波谱技术进行化合物结构鉴定。结果 从白斑枪刀药地上部分 95%乙醇提取物中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 (3*R*,6*R*,7*E*)-3-羟基-大柱烷-4,7-二烯-9-酮 (1)、(3*S*)-3-羟基-β-紫罗兰酮 (2)、(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-3-羟基-5,6-环氧-大柱烷-7-烯-9-酮 (3)、蚱蜢酮 (4)、vomifoliol (5)、(+)-dehydrovomifoliol (6)、黑麦草内酯 (7)、2,6-二甲基-2*E*,7-辛二烯-1,6-二醇 (8)、bifurcanol (9)、(12*S*)-hydroxygeranylgeraniol (10)、nectandrin B (11)、*N*-反式阿魏酰酪氨酸 (12)、丁香乙酮 (13)、丹皮酚 (14)、香草醛 (15)、脱氢姜酮 (16)、邻羟基苻醇 (17)、(2*E*)-4-羟基-2-己烯酸 (18)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 白斑枪刀药; (3*R*,6*R*,7*E*)-3-羟基-大柱烷-4,7-二烯-9-酮; (3*S*)-3-羟基-β-紫罗兰酮; (+)-dehydrovomifoliol; *N*-反式阿魏酰酪氨酸; 丹皮酚

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2018)08-1767-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.08.005

Chemical constituents from aerial parts of *Hypoestes phyllostachya*

YAN Tong^{1,2}, DING Lin-fen², CHENG Bin^{1,2}, XIE Zhang-qiao^{1,2}, SONG Liu-dong², WU Xing-de¹

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

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

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the aerial parts of *Hypoestes phyllostachya*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography, MCI, and HPLC. Their structures were elucidated by spectroscopic analysis. **Results** Eighteen compounds were isolated from 95% ethanol aqueous extract of *H. phyllostachya* and the structures were identified as (3*R*,6*R*,7*E*)-3-hydroxy-megastigma-4,7-dien-9-one (1), (3*S*)-3-hydroxy-β-ionone (2), (3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-5,6-epoxy-3-hydroxy-megastigma-7-en-9-one (3), grasshopper ketone (4), vomifoliol (5), (+)-dehydrovomifoliol (6), loliolide (7), 2,6-dimethyl-2*E*,7-octadien-1,6-diol (8), bifurcanol (9), (12*S*)-hydroxygeranylgeraniol (10), nectandrin B (11), *N*-trans-feruloyltyramine (12), syringylethanone (13), paeonol (14), vanillin (15), dehydrozingerone (16), 2-hydroxybenzyl alcohol (17), and (2*E*)-4-hydroxy-2-hexenoic acid (18). **Conclusion** All compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Hypoestes phyllostachya* 'Alba'; (3*R*,6*R*,7*E*)-3-hydroxy-megastigma-4,7-dien-9-one; (3*S*)-3-hydroxy-β-ionone; (+)-dehydrovomifoliol; *N*-trans-feruloyltyramine; paeonol

爵床科 (Acanthaceae) 枪刀药属 *Hypoestes* Soland. ex R. Br. 植物全球有 40 余种, 主要分布在东半球的热带地区, 尤以马达加斯加最多, 另外在非洲南部、喜马拉雅山脉、大洋洲也有分布。其中,

我国有 3 种, 分别是枪刀药 *Hypoestes purpurea* (L.) R. Br.、三花枪刀药 *H. triflora* Roem. et Schult.、枪刀菜 *H. cumingiana* Benth. et Hook., 分别分布在我国东南部、西南部以及台湾地区^[1]。该属多种植物具有

收稿日期: 2018-01-13

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (21402212); 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室开放基金 (P2015-ZZ16)

作者简介: 晏 通 (1992—), 男, 硕士研究生, 研究方向为药物化学。E-mail: 761254595@qq.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

重要药用价值,如《中华本草》记载枪刀药具有清肺止咳、凉血止血、散瘀解毒等功效,主治肺热咳嗽、劳嗽咯血、尿血、崩漏、黄疸、腹泻、跌打瘀肿等症^[2]。文献报道该属植物含有二萜、倍半萜、生物碱等化学成分,现代药理研究报道其具有抗疟、抗肿瘤、抗炎、抗菌、抗寄生虫等作用^[3-5]。嫣红蔓 *H. phyllostachya* Baker. 又名粉点木、红点草、鹃泪草等,为该属多年生常绿草本植物,原产于马达加斯加,现有多个栽培品种如玫红斑枪刀药 *H. phyllostachya* 'Rosea'、白斑枪刀药 *H. phyllostachya* 'Alba'等^[6]。前期已对玫红斑枪刀药进行研究,并从中分离得到多个结构重排的半日花烷二萜,并发现其具有舒张血管的作用^[7]。然而,白斑枪刀药尚未见化学成分研究的报道,为了进一步阐明其药效物质基础,本实验对其开展深入的化学成分研究。采用硅胶柱色谱、MCI、HPLC 等色谱技术,从白斑枪刀药的95%乙醇提取物中分离得到18个化合物,通过波谱数据分别鉴定为(3*R*,6*R*,7*E*)-3-羟基-大柱烷-4,7-二烯-9-酮 [(3*R*,6*R*,7*E*)-3-hydroxy-megastigma-4,7-dien-9-one, **1**]、(3*S*)-3-羟基-β-紫罗兰酮 [(3*S*)-3-hydroxy-β-ionone, **2**]、(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-3-羟基-5,6-环氧-大柱烷-7-烯-9-酮 [(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-5,6-epoxy-3-hydroxy-megastigma-7-en-9-one, **3**]、蚱蜢酮 (grasshopper ketone, **4**)、vomifoliol (**5**)、(+)-dehydrovomifoliol (**6**)、黑麦草内酯 (loliolide, **7**)、2,6-二甲基-2*E*,7-辛二烯-1,6-二醇 (2,6-dimethyl-2*E*,7-octadien-1,6-diol, **8**)、bifurcanol (**9**)、(12*S*)-hydroxygeranylgeraniol (**10**)、nectandrin B (**11**)、*N*-反式阿魏酰酪氨酸 (*N*-trans-feruloyltyramine, **12**)、丁香乙酮 (syringylethanone, **13**)、丹皮酚 (paeonol, **14**)、香草醛 (vanillin, **15**)、脱氢姜酮 (dehydrozingerone, **16**)、邻羟基苄醇 (2-hydroxybenzyl alcohol, **17**)、(2*E*)-4-羟基-2-己烯酸 [(2*E*)-4-hydroxy-2-hexenoic acid, **18**]。所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AM-400 MHz, Avance III 500 MHz, Avance III 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); 半制备高效液相色谱为 Agilent1260 高效液相色谱仪, 色谱柱为 ZorbaxSB-C₁₈ (150 mm×9.6 mm, 5 μm); Shimadzu UV-2401A 紫外可见分光光度计 (Shimadzu 公司,

日本); 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); 显色剂为 10%硫酸乙醇溶液, 喷洒后适当加热; 所有溶剂均为工业溶剂重蒸后使用。

药材白斑枪刀药于2016年9月采自中国科学院昆明植物研究所, 并由中国科学院昆明植物研究所成晓副研究员鉴定为白斑枪刀药 *Hypoestes phyllostachya* 'Alba', 标本 (20160910h) 保存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

白斑枪刀药干燥地上部分 21 kg 用 95%乙醇冷浸提取 3 次, 每次 48 h, 合并提取液, 减压回收溶剂。用醋酸乙酯萃取, 得醋酸乙酯萃取部位 730 g。用 (100~200 目) 硅胶进行柱色谱分离, 以石油醚-丙酮 (20:1→1:1) 梯度洗脱, 依据 TLC 分析结果, 合并相同组分得 Fr. 1~3, Fr. 2 (190 g) 经反相 MCI 柱色谱, 甲醇-水 (60:40→100:0) 梯度洗脱, 经 TLC 检测, 合并相同部分得 Fr. 2.1~2.9。Fr. 2.1 (130 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以氯仿-丙酮 (15:1→5:1) 洗脱得到 Fr. 2.1.1~2.1.2。Fr. 2.1.1 (56 mg) 由丙酮溶解后, 经半制备 HPLC (23%甲醇-水, 体积流量 3 mL/min) 制备得化合物 **5** (41 mg, *t_R*=23 min), Fr. 2.1.2 (43 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (10:1→3:1) 洗脱得到化合物 **17** (3 mg)、**11** (8 mg)。Fr. 2.2 (120 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以氯仿-丙酮 (70:1→10:1) 洗脱得到 Fr. 2.2.1~2.2.2, Fr. 2.2.1 (30 mg) 由甲醇溶解后经半制备 HPLC (35%甲醇-水, 体积流量 3 mL/min) 制备得化合物 **8** (20 mg, *t_R*=22 min), Fr. 2.2.2 (67 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (8:1→6:1) 洗脱得化合物 **13** (30 mg)、**14** (7 mg)、**18** (9 mg)。Fr. 2.3 (34 mg) 甲醇溶解后经半制备 HPLC (22%甲醇-水, 体积流量 3 mL/min) 制备得化合物 **6** (21 mg, *t_R*=31 min)。Fr. 2.4 (57 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以氯仿-丙酮 (250:1→5:1) 洗脱, 经 TLC 检测, 合并相同部分得 Fr. 2.4.1~2.4.3, Fr. 2.4.1 (20 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (9:1) 洗脱得到化合物 **16** (6 mg)、**15** (4 mg)。Fr. 2.4.2 (19 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (6:1) 洗脱, 再经半制备 HPLC (36%甲醇-水, 体积流量 3 mL/min) 制备得化合物 **2** (5 mg, *t_R*=21 min)、**1** (6 mg, *t_R*=19

min)。Fr. 2.5 (55 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (40:1) 洗脱, 再经石油醚-丙酮 (5:1) 纯化得化合物 **4** (15 mg)、**3** (8 mg)、**7** (6 mg)。Fr. 2.6 (35 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (50:1) 洗脱, 石油醚-丙酮 (3:1) 纯化得化合物 **12** (20 mg)。Fr. 2.7 (35 mg) 由正相硅胶柱色谱, 以氯仿-丙酮 (40:1→10:1) 洗脱, 经 TLC 检测, 合并相同部分得 Fr. 2.7.1~2.7.2, Fr. 2.7.1 (12 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (5:1) 纯化得化合物 **10** (5 mg), Fr. 2.7.2 (18 mg) 由甲醇溶解后经半制备 HPLC (75% 甲醇-水, 体积流量 3 mL/min) 制备得化合物 **9** (7 mg, $t_R=20$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 209 $[M+H]^+$, 231 $[M+Na]^+$; $[\alpha]_D^{23} +60.5^\circ$ (c 0.13, acetone)。 1H -NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 1.78 (1H, dd, $J=13.2, 5.9$ Hz, H-2a), 1.36 (1H, dd, $J=13.2, 6.8$ Hz, H-2b), 4.18 (1H, brs, H-3), 5.58 (1H, brs, H-4), 2.53 (1H, d, $J=10.4$ Hz, H-6), 6.60 (1H, dd, $J=15.9, 10.4$ Hz, H-7), 6.08 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8), 2.22 (3H, s, H-10), 0.99 (3H, s, H-11), 0.87 (3H, s, H-12), 1.59 (3H, s, H-13), 3.71 (1H, d, $J=5.5$ Hz, 3-OH); ^{13}C -NMR (125 MHz, acetone- d_6) δ : 34.4 (C-1), 44.9 (C-2), 67.6 (C-3), 128.0 (C-4), 133.4 (C-5), 54.9 (C-6), 147.9 (C-7), 134.5 (C-8), 197.7 (C-9), 26.9 (C-10), 30.1 (C-11), 24.7 (C-12), 22.7 (C-13)。以上数据和文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **1** 为 (3*R*,6*R*,7*E*)-3-羟基-大柱烷-4,7-二烯-9-酮。

化合物 **2**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 209 $[M+H]^+$, 231 $[M+Na]^+$; $[\alpha]_D^{23} -24.1^\circ$ (c 0.26, acetone)。 1H -NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ : 1.74 (1H, m, H-2a), 1.42 (1H, t, $J=12.1$ Hz, H-2b), 3.92 (1H, m, H-3), 2.38 (1H, m, H-4a), 2.06 (1H, m, H-4b), 7.24 (1H, d, $J=16.4$ Hz, H-7), 6.06 (1H, d, $J=16.4$ Hz, H-8), 2.25 (3H, s, H-10), 1.08 (3H, s, H-11), 1.10 (3H, s, H-12), 1.75 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (150 MHz, acetone- d_6) δ : 37.3 (C-1), 49.5 (C-2), 64.0 (C-3), 43.7 (C-4), 133.1 (C-5), 136.3 (C-6), 142.4 (C-7), 133.2 (C-8), 197.8 (C-9), 27.2 (C-10), 30.4 (C-11), 28.7 (C-12), 21.7 (C-13)。以上数据和文献报道基本一致^[9-10], 故鉴定化合物 **2** 为 (3*S*)-3-羟基- β -紫罗兰酮。

化合物 **3**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 225 $[M+H]^+$, 247 $[M+Na]^+$; $[\alpha]_D^{23} -132.2^\circ$ (c 0.64, MeOH)。

1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 1.55 (1H, dd, $J=12.9, 1.6$ Hz, H-2a), 1.28 (1H, dd, $J=12.9, 10.4$ Hz, H-2b), 3.78 (1H, m, H-3), 2.28 (1H, dd, $J=14.4, 1.5$ Hz, H-4a), 1.67 (1H, dd, $J=14.4, 8.8$ Hz, H-4b), 7.12 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7), 6.11 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-8), 2.25 (3H, s, H-10), 0.92 (3H, s, H-11), 1.14 (3H, s, H-12), 1.18 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, acetone- d_6) δ : 35.5 (C-1), 47.6 (C-2), 63.5 (C-3), 41.4 (C-4), 67.8 (C-5), 69.9 (C-6), 143.8 (C-7), 133.5 (C-8), 197.3 (C-9), 27.4 (C-10), 29.2 (C-11), 25.2 (C-12), 20.1 (C-13)。以上数据和文献报道基本一致^[8,11], 故鉴定化合物 **3** 为 (3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-3-羟基-5,6-环氧-大柱烷-7-烯-9-酮。

化合物 **4**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 225 $[M+H]^+$, 247 $[M+Na]^+$; $[\alpha]_D^{23} -67.3^\circ$ (c 0.31, acetone)。 1H -NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 1.91 (1H, ddd, $J=12.5, 4.1, 2.1$ Hz, H-2a), 1.32 (1H, m, H-2b), 4.23 (1H, m, H-3), 2.21 (1H, ddd, $J=12.9, 4.0, 2.1$ Hz, H-4a), 1.38 (1H, m, H-4b), 5.68 (1H, s, H-8), 2.18 (3H, s, H-10), 1.39 (3H, s, H-11), 1.12 (3H, s, H-12), 1.40 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (125 MHz, acetone- d_6) δ : 36.5 (C-1), 50.3 (C-2), 63.6 (C-3), 50.2 (C-4), 72.0 (C-5), 119.7 (C-6), 197.8 (C-7), 100.6 (C-8), 210.2 (C-9), 26.4 (C-10), 29.3 (C-11), 31.0 (C-12), 32.2 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **4** 为蚱蜢酮。

化合物 **5**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 225 $[M+H]^+$, 247 $[M+Na]^+$; $[\alpha]_D^{23} +198.6^\circ$ (c 0.12, acetone)。 1H -NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 2.41 (1H, d, $J=16.7$ Hz, H-2a), 2.09 (1H, d, $J=16.7$ Hz, H-2b), 5.77 (1H, s, H-4), 5.86 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7), 5.78 (1H, m, H-8), 4.33 (1H, m, H-9), 1.20 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-10), 1.03 (3H, s, H-11), 0.99 (3H, s, H-12), 1.87 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (125 MHz, acetone- d_6) δ : 41.8 (C-1), 50.4 (C-2), 197.5 (C-3), 126.9 (C-4), 164.2 (C-5), 79.4 (C-6), 129.3 (C-7), 137.1 (C-8), 67.8 (C-9), 23.4 (C-10), 24.4 (C-11), 24.3 (C-12), 19.2 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为 vomifoliol。

化合物 **6**: 淡黄色黏稠物, ESI-MS m/z : 223 $[M+H]^+$, 245 $[M+Na]^+$; $[\alpha]_D^{23} +146.4^\circ$ (c 0.45, acetone)。 1H -NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 2.58 (1H, d, $J=16.9$ Hz, H-2a), 2.27 (1H, d, $J=16.9$ Hz, H-2b), 5.85

(1H, s, H-4), 7.01 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.42 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 2.19 (3H, s, H-10), 1.07 (3H, s, H-11), 1.02 (3H, s, H-12), 1.87 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 42.0 (C-1), 50.2 (C-2), 197.9 (C-3), 127.9 (C-4), 161.7 (C-5), 79.6 (C-6), 147.0 (C-7), 131.6 (C-8), 196.9 (C-9), 27.4 (C-10), 23.4 (C-11), 24.6 (C-12), 18.8 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为 (+)-dehydrovomifoliol。

化合物 **7**: 白色晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 197 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 219 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -87.9^\circ$ (c 0.13, MeOH)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, acetone- d_6) δ : 1.99 (1H, dt, $J = 11.7, 2.4$ Hz, H-2a), 1.54 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-2b), 4.28 (1H, m, H-3), 2.40 (1H, dt, $J = 13.3, 3.4$ Hz, H-4a), 1.70 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-4b), 5.67 (1H, s, H-7), 1.46 (3H, s, H-11), 1.25 (3H, s, H-12), 1.73 (3H, s, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, acetone- d_6) δ : 36.6 (C-1), 47.8 (C-2), 66.7 (C-3), 46.4 (C-4), 87.0 (C-5), 171.6 (C-6), 113.2 (C-7), 183.4 (C-8), 26.8 (C-11), 31.9 (C-12), 27.4 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为黑麦草内酯。

化合物 **8**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 171 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 193 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} -12.2^\circ$ (c 0.85, acetone)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, acetone- d_6) δ : 3.88 (2H, s, H-1), 5.36 (1H, brt, $J = 7.3$ Hz, H-3), 2.09 (2H, m, H-4), 1.51 (2H, m, H-5), 5.92 (1H, dd, $J = 17.3, 10.7$ Hz, H-7), 5.21 (1H, dd, $J = 17.3, 1.7$ Hz, H-8a), 4.96 (1H, dd, $J = 10.7, 1.7$ Hz, H-8b), 1.59 (3H, s, H-9), 1.22 (3H, s, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, acetone- d_6) δ : 68.3 (C-1), 136.0 (C-2), 125.4 (C-3), 43.0 (C-4), 22.9 (C-5), 72.8 (C-6), 146.8 (C-7), 111.3 (C-8), 13.6 (C-9), 28.3 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为 2,6-二甲基-2*E*,7-辛二烯-1,6-二醇。

化合物 **9**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 307 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 329 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 4.05 (2H, d, $J = 6.3$ Hz, H-1), 5.35 (1H, t, $J = 6.3$ Hz, H-2), 2.04 (4H, m, H-4, 8), 2.10 (4H, m, H-5, 9), 5.14 (2H, m, H-6, 10), 2.64 (2H, d, $J = 6.5$ Hz, H-12), 5.55 (1H, dt, $J = 15.5, 6.5$ Hz, H-13), 5.60 (1H, d, $J = 15.5$, H-14), 1.22 (6H, s, H-16, 17), 1.56 (3H, s, H-18), 1.60 (3H, s, H-19), 1.62 (3H, s, H-20); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 59.1 (C-1), 124.8

(C-2), 137.1 (C-3), 40.3 (C-4), 27.1 (C-5), 124.9 (C-6), 135.5 (C-7), 40.3 (C-8), 27.3 (C-9), 125.5 (C-10), 134.7 (C-11), 43.1 (C-12), 126.2 (C-13), 141.3 (C-14), 70.0 (C-15), 30.4 (C-16), 30.4 (C-17), 16.0 (C-18), 16.0 (C-19), 16.2 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为 bifurcanol。

化合物 **10**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 307 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 329 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -4.9^\circ$ (c 0.27, acetone)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 4.11 (2H, d, $J = 6.5$ Hz, H-1), 5.53 (1H, t, $J = 6.5$ Hz, H-2), 1.99 (4H, m, H-4, 8), 2.07 (4H, m, H-5, 9), 5.10 (2H, m, H-6, 10), 3.94 (1H, t, $J = 6.7$ Hz, H-12), 2.21 (2H, t, $J = 6.7$ Hz, H-13), 5.18 (1H, t, $J = 6.7$ Hz, H-14), 1.65 (3H, s, H-16), 1.60 (3H, s, H-17), 1.59 (3H, s, H-18), 1.58 (3H, s, H-19), 1.61 (3H, s, H-20); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 58.9 (C-1), 125.1 (C-2), 139.5 (C-3), 40.5 (C-4), 27.4 (C-5), 125.1 (C-6), 135.4 (C-7), 40.4 (C-8), 27.3 (C-9), 126.4 (C-10), 136.8 (C-11), 77.2 (C-12), 35.0 (C-13), 122.0 (C-14), 131.6 (C-15), 25.8 (C-16), 17.7 (C-17), 11.8 (C-18), 16.0 (C-19), 16.3 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **10** 为 (12*S*)-hydroxygeranylgeraniol。

化合物 **11**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 345 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 367 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -39^\circ$ (c 0.10, MeOH)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 7.09 (2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2, 2'), 6.82 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5, 5'), 6.92 (2H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6, 6'), 4.42 (2H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7, 7'), 2.26 (2H, m, H-8, 8'), 1.01 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, H-9, 9'), 3.86 (6H, s, 3, 3'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 135.0 (C-1, 1'), 110.7 (C-2, 2'), 146.8 (C-3, 3'), 145.8 (C-4, 4'), 115.3 (C-5, 5'), 119.9 (C-6, 6'), 88.0 (C-7, 7'), 45.4 (C-8, 8'), 13.0 (C-9, 9'), 56.1 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **11** 为 nectandrin B。

化合物 **12**: 无色晶体 (丙酮), ESI-MS m/z : 314 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 336 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 7.13 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.84 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.04 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6), 7.49 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 6.54 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-8), 7.06 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.77 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 2.77 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-7'), 3.50 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-8'), 3.83 (3H, s,

3-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ: 128.1 (C-1), 111.3 (C-2), 148.6 (C-3), 149.2 (C-4), 116.2 (C-5), 122.6, (C-6), 140.8 (C-7), 119.7 (C-8), 167.0 (C-9), 130.9 (C-1'), 130.5 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 156.8 (C-4'), 35.7 (C-7'), 42.1 (C-8'), 56.2 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **12** 为 *N*-反式阿魏酰酪氨。

化合物 **13**: 红色粉末, ESI-MS *m/z*: 197 [M+H]⁺, 219 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆) δ: 7.29 (2H, s, H-2, 6), 2.51 (3H, s, H-8), 3.88 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ: 129.2 (C-1), 106.9 (C-2, 6), 141.8 (C-4), 148.3 (C-3, 5), 196.4 (C-7), 26.3 (C-8), 56.6 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **13** 为丁香乙酮。

化合物 **14**: 浅黄色针晶 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 167 [M+H]⁺, 189 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ: 6.41 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-3), 6.49 (1H, dd, *J* = 8.9, 2.5 Hz, H-5), 7.82 (1H, d, *J* = 8.9 Hz, H-6), 2.56 (3H, s, H-8), 3.86 (3H, s, 4-OCH₃), 12.80 (1H, s, 2-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ: 114.6 (C-1), 166.0 (C-2), 101.4 (C-3), 167.1 (C-4), 108.0 (C-5), 133.8 (C-6), 204.0 (C-7), 26.3 (C-8), 56.0 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **14** 为丹皮酚。

化合物 **15**: 无色无定形固体, ESI-MS *m/z*: 153 [M+H]⁺, 175 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆) δ: 7.44 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 7.00 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.45 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.8 Hz, H-6), 9.82 (1H, s, H-7), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ: 130.7 (C-1), 115.9 (C-2), 148.9 (C-3), 153.5 (C-4), 110.8 (C-5), 126.9 (C-6), 191.0 (C-7), 56.2 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **15** 为香草醛。

化合物 **16**: 黄色固体, ESI-MS *m/z*: 193 [M+H]⁺, 215 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆) δ: 7.31 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2), 6.86 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 7.13 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 7.51 (1H, d, *J* = 16.3 Hz, H-7), 6.62 (1H, d, *J* = 16.3 Hz, H-8), 2.27 (3H, s, H-10), 3.90 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ: 127.5 (C-1), 116.2 (C-2), 150.3 (C-3), 148.9 (C-4), 111.4 (C-5), 124.1 (C-6), 144.3 (C-7), 125.3 (C-8), 197.8 (C-9),

27.2 (C-10), 56.3 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **16** 为脱氢姜酮。

化合物 **17**: 黄色粉末, ESI-MS *m/z*: 125 [M+H]⁺, 147 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, acetone-*d*₆) δ: 6.80 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3), 7.08 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-4), 6.79 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.23 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6), 4.73 (2H, brs, H-7); ¹³C-NMR (150 MHz, acetone-*d*₆) δ: 128.2 (C-1), 156.2 (C-2), 115.9 (C-3), 128.8 (C-4), 120.1 (C-5), 128.3 (C-6), 61.8 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **17** 为邻羟基苕醇。

化合物 **18**: 白色固体, ESI-MS *m/z*: 131 [M+H]⁺, 153 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ: 6.00 (1H, dd, *J* = 15.6, 1.6 Hz, H-2), 6.92 (1H, dd, *J* = 15.6, 4.7 Hz, H-3), 4.21 (1H, m, H-4), 1.58 (2H, m, H-5), 0.95 (3H, t, *J* = 7.4 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ: 167.5 (C-1), 120.3 (C-2), 152.4 (C-3), 72.0 (C-4), 30.1 (C-5), 9.9 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **18** 为 (2*E*)-4-羟基-2-己烯酸。

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, 2002.
- [2] 国家中医药管理局中华本草编辑委员会. 中华本草 [M]. 上海: 科学技术出版社, 1999.
- [3] Ojo-Amaize E A, Nchekwube E J, Cottam H B, *et al.* *Plasmodium berghei*: Antiparasitic effects of orally administered hypostoxide in mice [J]. *Exp Parasitol*, 2007, 117(2): 218-221.
- [4] Ojo-Amaize E A, Kapahi P, Kakkanaiah V N, *et al.* Hypostoxide, a novel anti-inflammatory natural diterpene, inhibits the activity of IκB kinase [J]. *Cell Immunol*, 2001, 209(2): 149-157.
- [5] Rasoamiaranjanahary L, Marston A, Guilet D, *et al.* Antifungal diterpenes from *Hypoestes serpens* (Acanthaceae) [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(3): 333-337.
- [6] 王力超, 孙 聪, 吕庆松. 嫣红蔓离体繁殖技术研究 [J]. 西南农业大学学报: 自然科学版, 2004, 26(1): 61-63.
- [7] Wu X D, Luo D, Tu W C. Hypophyllins A-D, Labdane-type diterpenoids with vasorelaxant activity from *Hypoestes phyllostachya* 'Rosea' [J]. *Org Lett*, 2016, 18(24): 6484-6487.
- [8] D'Abrosca B, Dellagrecia M, Fiorentino A, *et al.* Structure elucidation and phytotoxicity of C₁₃ nor-isoprenoids from

- Cestrum parqui* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(4): 497-505.
- [9] Dellagrecia M, Marino C D, Zarrelli A, *et al.* Isolation and phytotoxicity of apocarotenoids from *Chenopodium album* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(9): 1492-1495.
- [10] Machida K, Kikuchi M. Norisoprenoids from *Viburnum dilatatum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(5): 1333-1336.
- [11] Kim I, Chin Y W, Lim S W, *et al.* Norisoprenoids and hepatoprotective flavone glycosides from the aerial parts of *Betavulgaris* var. *cicla* [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(6): 600-603.
- [12] Miyase T, Ueno A, Takizawa N. Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* MORR. var. *thunbergianum* (MIQ.) NAKAI. II [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(9): 3713-3719.
- [13] Kim M R, Lee S K, Kim C S, *et al.* Phytochemical constituents of *Carpesium macrocephalum* F(R). et S(AV) [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(10): 1029-1033.
- [14] Park J H, Lee D J, Yeon S W, *et al.* Isolation of megastigmane sesquiterpenes from the silkworm (*Bombyx mori* L.) droppings and their promotion activity on HO-1 and SIRT1 [J]. *Arch Pharm Res*, 2011, 34(4): 533-542.
- [15] 王金辉, 丛悦, 李锐, 等. 益母草化学成分的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2002, 12(3): 146-148.
- [16] Valls R, Banaigs B, Pioveti L, *et al.* Linear diterpene with antimutagenic activity from the brown alga *Bifurcaria Bifurcata* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(6): 1585-1588.
- [17] Valls R, Banaigs B, Francisco C, *et al.* An acyclic diterpene from the brown alga *Bifurcaria Bifurcata* [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(3): 751-752.
- [18] 季霄, 吴士龙, 天柱, 等. 肉豆蔻的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(23): 3367-3372.
- [19] Kim H R, Min H Y, Jeong Y H, *et al.* Cytotoxic constituents from the whole plant of *Corydalis pallid* [J]. *Arch Pharm Res*, 2005, 28(11): 1224-1227.
- [20] Zhang X, Gao H, Wang N L, *et al.* Phenolic components from *Dendrobium nobile* [J]. 中草药, 2006, 37(5): 652-655.
- [21] 盛习锋, 徐康平, 唐翎, 等. 湖丹皮脂溶性化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(6): 743-745.
- [22] Ito J, Chang F R, Wang H K, *et al.* Anti-AIDS Agents. 48. Anti-HIV activity of moronic acid derivatives and the new melliferone-related triterpenoid isolated from *Brazilian Propolis* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(10): 1278-1281.
- [23] Kuo P C, Damu A G, Cherng C Y, *et al.* Isolation of a natural antioxidant, dehydrozingerone from *Zingiber officinale* and synthesis of its analogues for recognition of effective antioxidant and antityrosinase agents [J]. *Arch Pharm Res*, 2005, 28(5): 518-528.
- [24] 吴少华, 陈有为, 杨丽源, 等. 川赤芍的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(1): 13-15.
- [25] 庄小翠, 晏永明, 张庆芝, 等. 臭参正丁醇萃取部位化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2017, 19(9): 1233-1239.