

曼地亚红豆杉枝叶化学成分研究

李振麟^{1,2,3}, 吕旭辉^{1#}, 王新婕², 周小菊¹, 李杰¹, 钱士辉^{1,2,3*}

1. 南京中医药大学附属省中西医结合医院, 江苏 南京 210028

2. 江苏省中医药研究院, 江苏 南京 210028

3. 江苏省农业种质资源保护与利用平台, 江苏 南京 210014

摘要: 目的 研究曼地亚红豆杉 *Taxus media* 枝叶的化学成分。方法 通过硅胶、凝胶 Sephadex LH-20、ODS 等色谱方法分离纯化, 运用 ¹H-NMR、¹³C-NMR、ESI-MS 等多种波谱技术鉴定化合物结构。结果 从曼地亚红豆杉乙醇提取物的石油醚、醋酸乙酯萃取部位分离鉴定出 18 个化合物, 包括 8 个紫杉烷二萜类化合物: taxinine-11,12-oxide (1)、9 α ,10 β -二乙酰基-2 α -羟基-5 α -桂皮酰基-3,11-环化紫杉烷-4(20)-烯-13-酮 (2)、2-去乙酰氧基紫杉宁 E (3)、7,9-二去乙酰基紫杉宁 B (4)、紫杉吉酚 (5)、9-去乙酰基紫杉宁 A (6)、9-去乙酰基紫杉宁 (7)、10-去乙酰基巴卡亭 III (8); 5 个黄酮类化合物: 山柰酚 (9)、香橙素 (10)、芹菜素 (11)、金松双黄酮 (12)、银杏双黄酮 (13); 3 个酚酸类化合物: 对羟基苯甲醛 (14)、对羟基苯甲酸 (15)、邻苯二酚 (16); 以及 β -谷甾醇 (17)、正二十烷-10-醇 (18)。结论 化合物 18 为首次从红豆杉科植物中发现, 化合物 1~4、6、7、10、14~16 为首次从曼地亚红豆杉中分离得到。

关键词: 曼地亚红豆杉; 紫杉烷二萜类; 黄酮类; 酚酸类; 正二十烷-10-醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)14-3226-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.14.006

Chemical constituents from twig and leaves of *Taxus media*

LI Zhen-lin^{1,2,3}, LV Xu-hui¹, WANG Xin-jie², ZHOU Xiao-ju¹, LI Jie¹, QIAN Shi-hui^{1,2,3}

1. Affiliated Hospital of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210028, China

2. Jiangsu Province Academy of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028, China

3. Jiangsu Provincial Platform for Conservation and Utilization of Agricultural Germplasm, Nanjing 210014, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the petroleum ether and ethyl acetate extract of the twig and leaves of *Taxus media*. **Methods** Several column chromatography including silica gel, Sephadex LH-20 gel, ODS and so on were applied in isolation and purification. The structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data. **Results** Eight taxane diterpenoids, five flavonoids, three phenolic acids, and two other compounds were isolated and determined as taxinine-11,12-oxide (1), 2-deacetoxytaxuspin C (2), 2-deacetoxytaxinine E (3), 7,9-deacetyltaxinine B (4), taxagifin (5), 9-deacetyltaxinine A (6), 9-deacetyltaxinine (7), 10-desacetylbaicatin III (8), kaempferol (9), aromadendrin (10), apigenin (11), sciadopitysin (12), ginkgetin (13), 4-hydroxy-benzaldehyde (14), *p*-hydroxybenzoic acid (15), pyrocatechol (16), β -sitosterol (17), and eicosan-10-ol (18), respectively. **Conclusion** Compounds 1—4, 6, 7, 10, 14—16 are firstly isolated from the plant of *T. media*, and compound 18 is obtained from the Taxaceae for the first time.

Key words: *Taxus media* Rehd.; taxane diterpenoids; flavonoids; phenolic acids; eicosan-10-ol

曼地亚红豆杉 *Taxus media* Rehd., 又称杂种红豆杉, 为红豆杉科 (Taxaceae) 红豆杉属 *Taxus* Linn. 植物, 其父本为欧洲红豆杉 *Taxus baccata* L., 母本为

东北红豆杉 *Taxus cuspidata* Sieb. et Zucc., 原产于美国 and 加拿大, 现已在我国各地引种栽培^[1]。红豆杉属植物枝叶中紫杉醇含量较高, 可作为提取紫杉醇的替

收稿日期: 2018-04-19

基金项目: 江苏省科技基础设施建设计划 (BM2014047)

作者简介: 李振麟 (1982—), 男, 四川南充人, 助理研究员。

*通信作者 钱士辉 E-mail: njqsh2005@126.com

#并列第一作者 吕旭辉 (1989—), 男, 河南偃师人, 南京中医药大学在读硕士研究生。

代原料之一^[2]。曼地亚红豆杉枝叶主要含有紫杉烷二萜、黄酮、挥发油、肌醇等成分^[3],具有抗肿瘤、抗炎等多种药理作用^[4],研究曼地亚红豆杉枝叶的化学成分,对保护天然红豆杉属植物,实现红豆杉属植物资源的高效利用具有重要意义。本课题组对曼地亚红豆杉枝叶提取物的石油醚、醋酸乙酯萃取部位的化学成分进行系统研究,共分离鉴定了18个成分,包括8个紫杉烷二萜类化合物: taxinine-11,12-oxide (**1**)、9 α ,10 β -二乙酰基-2 α -羟基-5 α -桂皮酰基-3,11-环化紫杉烷-4(20)-烯-13-酮(2-deacetoxytaxuspine C, **2**)、2-去乙酰氧基紫杉宁 E (2-deacetoxytaxinine E, **3**)、7,9-二去乙酰基紫杉宁 B (7,9-deacetyltaxinine B, **4**)、紫杉吉酚(taxagifin, **5**)、9-去乙酰基紫杉宁 A (9-deacetyltaxinine A, **6**)、9-去乙酰基紫杉宁 (9-deacetyltaxinine, **7**)、10-去乙酰基巴卡亭 III (10-desacetylbaicatin III, **8**); 5个黄酮类化合物: 山柰酚(kaempferol, **9**)、香橙素(aromadendrin, **10**)、芹菜素(apigenin, **11**)、金松双黄酮(sciadopitysin, **12**)、银杏双黄酮(ginkgetin, **13**); 3个酚酸类化合物: 对羟基苯甲醛(4-hydroxy-benzaldehyde, **14**)、对羟基苯甲酸(*p*-hydroxybenzoic acid, **15**)、邻苯二酚(pyrocatechol, **16**); 1个甾体: β -谷甾醇(β -sitosterol, **17**)和1个脂肪醇: 正二十烷-10-醇(eicosan-10-ol, **18**)。化合物**18**为首次从红豆杉科植物中发现,化合物**1**~**4**、**6**、**7**、**10**、**14**~**16**为首次从曼地亚红豆杉中分离得到。

1 仪器与材料

XT-4 数字显示显微熔点测定仪(北京市科仪电光仪器厂); Agilent 1100 系列 LC-MS D Trap 质谱仪(美国安捷伦公司产品); ULTRA SHIELD 400 plus 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司产品); 柱色谱硅胶(100~200、300~400 目,青岛海洋化工厂); 薄层色谱 HSGF₂₅₄ 硅胶板(烟台江友硅胶开发有限公司); 凝胶 Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech 公司); RP-C₁₈ (Merck 公司); 试剂均为分析纯。

曼地亚红豆杉枝叶在2015年12月采集于宜兴市红豆杉生态科技有限公司栽培基地,经江苏省中医药研究院钱士辉研究员鉴定为红豆杉科红豆杉属植物曼地亚红豆杉 *Taxus media* Rehd., 凭证标本(2015122501)存放于江苏省中医药研究院中药质量与代谢组研究室。

2 提取与分离

曼地亚红豆杉枝叶 7.5 kg 用乙醇渗漉提取,合并浸提液,减压浓缩,回收乙醇,加水混悬分散,依次用石油醚、醋酸乙酯萃取,得到石油醚萃取部位浸膏 222.0 g、醋酸乙酯萃取部位浸膏 546.4 g。石油醚部位经 100~200 目硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(20:1 $\rightarrow$ 2:1)梯度洗脱,得到11个流分(Tm-1~Tm-11)。Tm-5 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(石油醚-氯仿-甲醇 2:2:1 洗脱)得到6个流分(Tm-5a~Tm-5f),Tm-5d 经 300~400 目硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(30:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱,得化合物**17**(2.3 g)和9个流分(Tm-5d1~Tm-5d9),Tm-5d5 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(石油醚-氯仿-甲醇 2:2:1 洗脱)得化合物**3**(31.2 mg),Tm-5f 经 300~400 目硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(10:1 $\rightarrow$ 3:1)梯度洗脱,重结晶后得化合物**14**(9.2 mg); Tm-7 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(石油醚-氯仿-甲醇 2:2:1 洗脱)得9个流分(Tm-7a~Tm-7i),Tm-7e 经 300~400 目硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 15:1 $\rightarrow$ 1:1 梯度洗脱)得15个流分(Tm-7e1~Tm-7e15),Tm-7e2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇洗脱)得化合物**2**(15.2 mg); Tm-8 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(石油醚-氯仿-甲醇 2:2:1 洗脱)得5个流分(Tm-8a~Tm-8e),Tm-8d 反复经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇洗脱)得化合物**10**(31.4 mg),Tm-8e 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇洗脱)得化合物**11**(36.3 mg); Tm-11 经 300~400 目硅胶柱色谱(石油醚-二氯甲烷 1:3 $\rightarrow$ 二氯甲烷依次洗脱)得9个流分(Tm-11a~Tm-11i),Tm-11g 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(石油醚-氯仿-甲醇 2:2:1 洗脱)得化合物**1**(30.5 mg)。醋酸乙酯部位经 100~200 目硅胶柱色谱,氯仿-氯仿-丙酮(100:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱,得化合物**9**(27.8 mg)、**12**(3.6 g)、**13**(1.5 g)和18个流分(Tm-1~Tm-18)。Tm-2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱(甲醇洗脱)得化合物**18**(6.1 mg)和5个流分(Tm-2a~Tm-2e),Tm-2b 经 300~400 目硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(200:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱,甲醇重结晶得化合物**4**(20.7 mg)、**5**(16.2 mg)、**7**(31.3 mg)和6个流分(Tm-2b1~Tm-2b6),Tm-2b5 经 RP-C₁₈ 柱色谱,甲醇-水(30%~90%)梯度洗脱,得化合物**6**(12.2 mg); Tm-6 经 300~400 目硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(80:1 $\rightarrow$ 5:1)梯度洗脱,得11个流分(Tm-6a~

Tm-6k), Tm-6d 经 Sephadex LH-20 凝胶柱(甲醇洗脱)得 7 个流分(Tm-6d1~Tm-6d7), Tm-6d5 经 300~400 目硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 200:1→10:1 梯度洗脱)得化合物 **15**(7.3 mg)、**16**(6.8 mg); Tm-8 经 Sephadex LH-20 凝胶柱(甲醇洗脱), 甲醇重结晶得化合物 **8**(126.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末(氯仿), $[\alpha]_D^{20} +21.7^\circ$ (c 0.09, CHCl_3)。ESI-MS m/z : 621.3 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 623.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 相对分子质量为 622。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.67 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, 5-OCin-H-7'), 7.61 (2H, dd, $J = 7.8, 1.9$ Hz, 5-OCin-H-2',6'), 7.44 (3H, d, $J = 7.4$ Hz, 5-OCin-H-3',4',6'), 6.26 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, 5-OCin-H-8'), 5.97 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-9), 5.74 (1H, dd, $J = 5.5, 1.8$ Hz, H-2), 5.50 (2H, d, $J = 5.6$ Hz, H-5, 20b), 5.39 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-10), 5.21 (1H, s, H-20a), 3.12 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-3), 2.69 (1H, dd, $J = 20.2, 8.6$ Hz, H-14a), 2.42 (1H, d, $J = 20.4$ Hz, H-14b), 2.28 (1H, s, H-6a), 1.99 (3H, s, H-18), 1.95 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-1), 1.88 (1H, s, H-6b), 1.84 (3H, s, H-17), 0.99 (3H, s, H-19), 0.82 (3H, s, H-16); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 51.1 (C-1), 69.9 (C-2), 43.8 (C-3), 140.8 (C-4), 78.5 (C-5), 27.7 (C-6), 27.0 (C-7), 43.2 (C-8), 76.8 (C-9), 71.9 (C-10), 64.3 (C-11), 59.4 (C-12), 208.2 (C-13), 38.1 (C-14), 38.4 (C-15), 28.9 (C-16), 25.3 (C-17), 15.8 (C-18), 18.0 (C-19), 119.9 (C-20), 20.6, 20.8, 21.4 ($3 \times \text{CH}_3\text{CO}-$), 169.2, 169.5, 169.8 ($3 \times \text{CH}_3\text{CO}-$), 134.1 (5-OCin-C-1'), 128.3 (5-OCin-C-2', 6'), 129.0 (5-OCin-C-3',5'), 130.7 (5-OCin-C-4'), 146.4 (5-OCin-C-7'), 117.1 (5-OCin-C-8'), 166.0 (5-OCin-C-9')。经与文献数据对照^[5], 鉴定化合物 **1** 为 taxinine-11,12-oxide。

化合物 **2**: 白色粉末(丙酮), ESI-MS m/z : 605.1 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD) δ : 7.72 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, 5-OCin-H-7'), 7.66 (2H, dd, $J = 6.7, 3.0$ Hz, 5-OCin-H-2',6'), 7.49~7.41 (3H, m, 5-OCin-H-3',4',6'), 6.52 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, 5-OCin-H-8'), 6.20 (1H, d, $J = 5.3$ Hz, H-20a), 5.98 (1H, s, H-20b), 5.78 (2H, d, $J = 4.6$ Hz, H-9, 10), 5.72 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, H-5), 3.51 (1H, q, $J = 7.5$ Hz, H-12), 2.09 (3H, s, $\text{CH}_3\text{CO}-$), 2.06 (3H, s, $\text{CH}_3\text{CO}-$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD) δ : 48.6 (C-1), 77.3 (C-2), 66.6 (C-3), 142.9 (C-4), 77.7 (C-5), 26.2 (C-6), 31.4 (C-7), 44.8

(C-8), 83.0 (C-9), 80.1 (C-10), 58.3 (C-11), 53.2 (C-12), 216.4 (C-13), 39.2 (C-14), 43.2 (C-15), 26.6 (C-16), 28.5 (C-17), 15.9 (C-18), 26.3 (C-19), 128.7 (C-20), 20.5, 20.5 ($2 \times \text{CH}_3\text{CO}-$), 170.7, 171.4 ($2 \times \text{CH}_3\text{CO}-$), 135.0 (5-OCin-C-1'), 129.4 (5-OCin-C-2', 6'), 130.2 (5-OCin-C-3',5'), 131.1 (5-OCin-C-4'), 146.0 (5-OCin-C-7'), 118.1 (5-OCin-C-8'), 166.4 (5-OCin-C-9')。以上数据与文献对照结果一致^[6], 鉴定化合物 **2** 为 9 α ,10 β -二乙酰基-2 α -羟基-5 α -桂皮酰基-3,11-环化紫杉烷-4(20)-烯-13-酮。

化合物 **3**: 白色固体(甲醇), mp 164~167 $^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} +102.3^\circ$ (c 0.17, CHCl_3), ESI-MS m/z : 593.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.76 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, 5-OCin-H-7'), 7.51~7.38 (5H, m, Ph-H), 6.58 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, 5-OCin-H-8'), 6.11 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-10), 5.89 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-9), 5.79~5.72 (1H, m, H-13), 5.53 (1H, s, H-5), 5.30 (1H, s, H-20a), 4.91 (1H, s, H-20b), 3.10 (1H, d, $J = 5.7$ Hz, H-3), 2.76 (1H, dt, $J = 14.7, 9.8$ Hz, H-14a), 2.25 (3H, s, H-18), 2.06 (3H, s, $\text{CH}_3\text{CO}-$), 2.02 (3H, s, $\text{CH}_3\text{CO}-$), 1.74 (3H, s, $\text{CH}_3\text{CO}-$), 1.62 (3H, s, H-17), 1.08 (3H, s, H-16), 0.78 (3H, s, H-16); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 40.2 (C-1), 27.4 (C-2), 37.9 (C-3), 148.6 (C-4), 76.3 (C-5), 28.2 (C-6), 27.7 (C-7), 43.0 (C-8), 77.2 (C-9), 72.6 (C-10), 136.9 (C-11), 135.3 (C-12), 70.6 (C-13), 32.4 (C-14), 39.2 (C-15), 31.3 (C-16), 27.0 (C-17), 17.8 (C-18), 15.3 (C-19), 114.3 (C-20), 20.9, 21.0, 21.1 ($3 \times \text{CH}_3\text{CO}-$), 169.9, 170.4, 170.7 ($3 \times \text{CH}_3\text{CO}-$), 134.3 (5-OCin-C-1'), 128.0 (5-OCin-C-2', 6'), 129.1 (5-OCin-C-3', 5'), 130.5 (5-OCin-C-4'), 118.8 (5-OCin-C-7'), 145.1 (5-OCin-C-8'), 166.2 (5-OCin-C-9')。以上数据与文献对照基本一致^[7], 鉴定化合物 **3** 为 2-去乙酰氧紫杉宁 E。

化合物 **4**: 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 603.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.77 (2H, dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 5-OCin-H-2', 6'), 7.68 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, 5-OCin-H-7'), 7.48~7.40 (3H, m, 5-OCin-H-3', 4', 6') 和 6.44 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, 5-OCin-H-8') 为桂皮酰基特征氢信号; 6.24 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-10), 5.94 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-9), 5.61 (1H, dd, $J = 6.3, 2.0$ Hz, H-2), 5.38 (1H, t, $J = 3.2$ Hz, H-20a), 4.91 (1H, s, H-20b), 3.32 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-3), 2.85 (1H, dd, $J = 19.9, 7.0$ Hz, H-14a), 2.38 (3H, s,

H-18), 2.07 (3H, s, CH₃CO-), 2.03 (3H, s, CH₃CO-), 1.76 (3H, s, H-17), 1.26 (3H, s, H-19), 1.15 (3H, s, H-16); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 48.5 (C-1), 68.5 (C-2), 41.8 (C-3), 139.6 (C-4), 77.0 (C-5), 37.6 (C-6), 69.4 (C-7), 47.5 (C-8), 77.3 (C-9), 76.0 (C-10), 150.4 (C-11), 138.4 (C-12), 199.2 (C-13), 36.0 (C-14), 34.9 (C-15), 37.2 (C-16), 25.2 (C-17), 14.2 (C-18), 13.1 (C-19), 118.6 (C-20), 21.1 (CH₃CO-), 21.2 (CH₃CO-), 169.2 (CH₃CO-), 169.6 (CH₃CO-), 134.3 (5-OCin-C-1'), 128.4 (5-OCin-C-2',6'), 128.8 (5-OCin-C-3',5'), 130.3 (5-OCin-C-4'), 146.2 (5-OCin-C-7'), 117.2 (5-OCin-C-8'), 166.0 (5-OCin-C-9')。以上数据与文献数据对照一致^[8], 鉴定化合物 4 为 7,9-二去乙酰基紫杉宁 B。

化合物 5: 白色结晶 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 697.4 [M+H]⁺, mp 265~267 °C, [α]_D²⁰ +14.3° (*c* 0.56, MeOH)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.91 (1H, d, *J* = 16.2 Hz, 5-OCin-H-7'), 7.82~7.79 (2H, m, 5-OCin-H-2', 6'), 7.42~7.36 (3H, m, 5-OCin-H-3', 4', 6'), 6.91 (1H, d, *J* = 16.1 Hz, 5-OCin-H-8'), 5.52 (1H, dd, *J* = 9.3, 1.7 Hz, H-2), 5.49 (1H, t, *J* = 3.3 Hz, H-5), 5.45 (1H, s, H-20a), 5.43~5.38 (1H, m, H-7), 4.94 (1H, d, *J* = 3.4 Hz, H-9), 4.60 (1H, s, H-20b), 4.19 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-16a), 4.13 (1H, s, 11-OH), 3.68 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-16b), 3.40 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3), 3.01 (1H, dd, *J* = 18.4, 11.6 Hz, H-14a), 2.54 (1H, d, *J* = 18.4 Hz, H-14b), 2.36 (1H, d, *J* = 10.9 Hz, H-1), 2.13 (3H, s, 2-CH₃CO), 2.11 (3H, s, 7-CH₃CO), 2.02 (3H, s, 9-CH₃CO), 1.97 (3H, s, 10-CH₃CO), 1.53 (3H, s, H-17), 1.22 (3H, s, H-18), 1.10 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 49.3 (C-1), 68.7 (C-2), 39.7 (C-3), 140.4 (C-4), 74.4 (C-5), 37.1 (C-6), 68.3 (C-7), 49.7 (C-8), 76.2 (C-9), 63.9 (C-10), 91.8 (C-11), 80.2 (C-12), 204.8 (C-13), 35.1 (C-14), 46.4 (C-15), 82.1 (C-16), 15.7 (C-17), 11.9 (C-18), 13.7 (C-19), 115.6 (C-20), 21.4 (CH₃CO-), 21.3 (CH₃CO-), 20.7 (CH₃CO-), 20.8 (CH₃CO-), 172.3 (CH₃CO-), 169.7 (CH₃CO-), 168.4 (CH₃CO-), 168.3 (CH₃CO-), 135.0 (5-OCin-C-1'), 128.7 (5-OCin-C-2', 6'), 128.7 (5-OCin-C-3', 5'), 130.0 (5-OCin-C-4'), 145.9 (5-OCin-C-7'), 118.3 (5-OCin-C-8'), 166.2 (5-OCin-C-9')。以上数据经与文献数据对照基本一致^[9], 故鉴定化合物 5 为紫杉吉酚。

化合物 6: 白色粉末状固体 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 473.2 [M+K]⁺。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.09 (1H, d, *J* = 10.3 Hz, H-9), 5.86 (1H, d, *J* = 10.3 Hz, H-10), 5.54 (1H, dd, *J* = 6.2, 2.2 Hz, H-2), 5.15 (1H, s, H-20a), 4.77 (1H, s, H-20b), 4.18 (1H, t, *J* = 2.4 Hz, H-5), 3.59 (1H, d, *J* = 6.1 Hz, H-3), 2.77 (1H, dd, *J* = 19.8, 7.0 Hz, H-14a), 2.35 (1H, d, *J* = 19.7 Hz, H-14b), 2.23 (3H, s, H-18), 2.18 (1H, dd, *J* = 7.0, 2.1 Hz, H-1), 1.13 (3H, s, H-16), 0.88 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 48.6 (C-1), 70.1 (C-2), 41.0 (C-3), 147.0 (C-4), 76.1 (C-5), 30.5 (C-6), 25.2 (C-7), 44.7 (C-8), 73.3 (C-9), 76.1 (C-10), 149.8 (C-11), 138.6 (C-12), 199.8 (C-13), 36.1 (C-14), 37.7 (C-15), 37.4 (C-16), 26.6 (C-17), 14.0 (C-18), 17.3 (C-19), 114.2 (C-20), 20.9 (CH₃CO-), 21.4 (CH₃CO-), 170.0 (CH₃CO-), 169.7 (CH₃CO-)。经与文献数据对照基本一致^[10], 鉴定化合物 6 为 9-去乙酰基紫杉宁 A。

化合物 7: 白色粉末 (丙酮), mp 58~60 °C, ESI-MS *m/z*: 563.3 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.76 (2H, d, *J* = 6.7 Hz, 5-OCin-H-2', 6'), 7.67 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, 5-OCin-H-7'), 7.48~7.38 (3H, m, 5-OCin-H-3', 4', 6'), 6.43 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, 5-OCin-H-8'), 6.05 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-10), 5.90 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-9), 5.56 (1H, dd, *J* = 6.5, 2.2 Hz, H-2), 5.36 (1H, s, H-5), 5.36 (1H, s, H-20a), 4.85 (1H, s, H-20b), 3.41 (1H, d, *J* = 6.4 Hz, H-3), 2.85 (1H, dd, *J* = 20.0, 7.0 Hz, H-14a), 2.43 (1H, d, *J* = 20.0 Hz, H-14b), 2.28 (3H, s, H-18), 2.25~2.22 (1H, m, H-1), 2.08 (3H, s, CH₃CO-), 2.07 (3H, s, CH₃CO-), 1.25 (3H, s, H-17), 1.16 (3H, s, H-16), 0.94 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 48.6 (C-1), 69.7 (C-2), 43.2 (C-3), 142.0 (C-4), 78.3 (C-5), 28.4 (C-6), 27.5 (C-7), 44.5 (C-8), 73.5 (C-9), 75.9 (C-10), 150.7 (C-11), 138.0 (C-12), 199.5 (C-13), 36.1 (C-14), 37.7 (C-15), 37.4 (C-16), 25.2 (C-17), 14.0 (C-18), 17.5 (C-19), 117.3 (C-20), 20.9 (CH₃CO-), 21.4 (CH₃CO-), 169.8 (CH₃CO-), 170.0 (CH₃CO-), 134.6 (5-OCin-C-1'), 128.5 (5-OCin-C-2', 6'), 129.0 (5-OCin-C-3', 5'), 130.4 (5-OCin-C-4'), 145.8 (5-OCin-C-7'), 117.8 (5-OCin-C-8'), 166.3 (5-OCin-C-9')。以上波谱数据与文献数据对照基本一致^[5], 故鉴定化合物 7 为 9-去乙酰基紫杉宁。

化合物 8: 白色片状固体 (氯仿), ESI-MS *m/z*:

543.2 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.03 (2H, d, $J = 6.9$ Hz, Ph-H-2', 6'), 7.67 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, Ph-H-4'), 7.57 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, Ph-H-3', 5'), 5.41 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-2), 5.22 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, 13-OH), 5.14 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-10), 4.93 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 4.77 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, 10-OH), 4.66~4.58 (1H, m, H-13), 4.35 (1H, s, 1-OH), 4.10 (1H, dt, $J = 10.6, 7.0$ Hz, H-7), 4.04 (2H, s, H-20), 3.82 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-3), 2.29 (1H, td, $J = 8.2, 3.0$ Hz, H-6a), 2.20 (3H, s, CH₃CO-), 2.17 (2H, dd, $J = 8.2, 3.1$ Hz, H-14), 1.91 (3H, s, H-18), 1.69~1.61 (1H, m, H-6b), 1.53 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, s, H-17), 0.94 (3H, s, H-16); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 76.9 (C-1), 74.8 (C-2), 46.5 (C-3), 80.1 (C-4), 83.7 (C-5), 36.6 (C-6), 70.9 (C-7), 57.0 (C-8), 210.3 (C-9), 74.4 (C-10), 134.5 (C-11), 141.5 (C-12), 66.1 (C-13), 39.2 (C-14), 42.4 (C-15), 26.7 (C-16), 20.1 (C-17), 14.8 (C-18), 9.7 (C-19), 75.5 (C-20), 22.3 (4-CH₃CO-), 169.5 (4-CH₃CO-), 165.2 (2-OBz-C=O), 133.2 (2-OBz-C-1'), 128.6 (2-OBz-C-2', 6'), 129.5 (2-OBz-C-3', 5'), 130.3 (2-OBz-C-4')。以上数据与文献数据对照基本一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为 10-去乙酰基巴卡亭 III。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 287.2 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 10.15 (1H, s, 3-OH), 8.05 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.3 (C-2), 136.1 (C-3), 176.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.4 (C-7), 94.0 (C-8), 156.7 (C-9), 103.5 (C-10), 122.1 (C-1'), 130.0 (C-2'), 115.9 (C-3'), 159.7 (C-4'), 115.9 (C-5'), 130.0 (C-6')。经与文献波谱数据对照^[12], 鉴定化合物 **9** 为山柰酚。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 289.1 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, MeOD) δ : 7.37 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.85 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 5.94 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.90 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.00 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-2), 4.57 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 85.0 (C-2), 73.6 (C-3), 198.5 (C-4), 165.3 (C-5), 96.3 (C-6), 168.8 (C-7), 97.3 (C-8), 164.6 (C-9), 101.8 (C-10), 123.2 (C-1'), 130.4 (C-2'), 116.1 (C-3'), 159.2 (C-4'), 116.1 (C-5'), 130.4 (C-6')。根据以上数据结合

文献数据^[13]推断化合物 **10** 为香橙素。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 269.2 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.80 (1H, s, 7-OH), 10.37 (1H, s, 4'-OH), 7.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.2 (C-2), 103.3 (C-3), 182.2 (C-4), 161.6 (C-5), 99.3 (C-6), 164.6 (C-7), 94.4 (C-8), 157.8 (C-9), 104.2 (C-10), 121.7 (C-1'), 128.9 (C-2'), 116.4 (C-3'), 161.9 (C-4'), 116.4 (C-5'), 128.9 (C-6')。以上数据与文献数据对照基本一致^[14], 鉴定化合物 **11** 为芹菜素。

化合物 **12**: 黄色粉末状固体 (甲醇), mp 290~291 °C, ESI-MS m/z : 578.8 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.06 (1H, s, 5-OH), 12.92 (1H, s, 5''-OH), 10.87 (1H, s, 7''-OH), 8.24 (1H, dd, $J = 8.8, 2.5$ Hz, H-2'), 8.09 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6'), 7.61 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2''', 6'''), 7.37 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-5'), 7.02 (1H, s, H-3''), 6.94 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3''', 5'''), 6.92 (1H, s, H-3), 6.81 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 6.42 (1H, s, H-6''), 6.37 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 3.83 (3H, s, 7-OCH₃), 3.80 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.75 (3H, s, 4'''-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.6 (C-2), 103.9 (C-3), 182.0 (C-4), 160.6 (C-5), 98.1 (C-6), 162.2 (C-7), 92.7 (C-8), 154.3 (C-9), 103.2 (C-10), 55.5 (7-OCH₃), 121.6 (C-1'), 130.9 (C-2'), 122.8 (C-3'), 161.1 (C-4'), 111.7 (C-5'), 128.4 (C-6'), 55.9 (4'-OCH₃), 163.1 (C-2''), 104.8 (C-3''), 182.1 (C-4''), 160.6 (C-5''), 98.6 (C-6''), 165.2 (C-7''), 157.3 (C-9''), 103.7 (C-10''), 122.4 (C-1'''), 127.8 (C-2''', 6'''), 114.5 (C-3''', 5'''), 161.8 (C-4'''), 56.1 (4'''-OCH₃)。以上数据与文献数据对照一致^[15], 鉴定化合物 **12** 为金松双黄酮。

化合物 **13**: 黄色粉末状固体 (甲醇), ESI-MS m/z : 565.2 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.10 (1H, s, 5-OH), 12.92 (1H, s, 5''-OH), 10.84 (1H, s, 7''-OH), 10.29 (1H, s, 4'''-OH), 8.23 (1H, dd, $J = 8.9, 2.5$ Hz, H-6'), 8.10 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 7.50 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2''', 6'''), 7.37 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5'), 7.02 (1H, s, H-3''), 6.72 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3''', 5'''), 6.92 (1H, s, H-3), 6.41 (1H, s, H-6''), 6.37 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 3.83 (3H, s, 7-OCH₃),

3.79 (3H, s, 4'-OCH₃) ; ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 163.5 (C-2), 103.6 (C-3), 182.0 (C-4), 161.1 (C-5), 98.2 (C-6), 165.2 (C-7), 92.7 (C-8), 157.4 (C-9), 104.8 (C-10), 55.9 (7-OCH₃), 122.4 (C-1'), 128.3 (C-2'), 111.8 (C-5'), 130.9 (C-6'), 56.1 (4'-OCH₃), 182.0 (C-4''), 160.6 (C-5''), 98.6 (C-6''), 161.7 (C-7''), 103.8 (C-8''), 154.3 (C-9''), 103.6 (C-10''), 121.2 (C-1'''), 128.0 (C-2''', 6'''), 115.8 (C-3''', 5'''). 以上数据与文献对照一致^[16], 鉴定化合物 **13** 为银杏双黄酮。

化合物 **14**: 白色针晶(甲醇), ESI-MS *m/z*: 121.0 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.88 (1H, s, CHO), 7.84 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2, 6), 7.01 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 129.8 (C-1), 116.0 (C-2, 6), 132.6 (C-3, 5), 161.8 (C-4), 191.4 (CHO)。以上数据与文献数据对照基本一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **15**: 白色针晶(甲醇), ESI-MS *m/z*: 137.0 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.20 (1H, s, COOH), 7.85 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2, 6), 6.88 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 131.5 (C-1), 121.4 (C-2, 6), 115.1 (C-3, 5), 161.5 (C-4), 167.2 (COOH)。以上数据与文献数据对照基本一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **16**: 白色针晶(甲醇), ESI-MS *m/z*: 109.0 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.78 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3, 4), 6.81 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 161.7 (C-1, 6), 115.3 (C-2, 5), 131.7 (C-3, 4)。以上数据与文献对照基本一致^[19], 故鉴定化合物 **16** 为邻苯二酚。

化合物 **17**: 无色针状结晶, 与 β-谷甾醇对照品共薄层, 显色斑点颜色及 R_f 值与对照品一致, 故鉴定化合物 **17** 为 β-谷甾醇。

化合物 **18**: 白色固体, ESI-MS *m/z*: 297.3 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.59 (1H, s, H-10), 1.43 (8H, s, H-8, 9, 11, 12), 1.25 (26H, s, H-2~7, 13~19), 0.90 (6H, dt, *J* = 19.0, 7.3 Hz, 1, 20-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 14.3 (C-1, 20), 22.8 (C-2, 19), 32.1 (C-3, 18), 29.5 (C-4, 17), 29.9 (C-5~7, 13~16), 25.8 (C-8, 12), 37.6 (C-9, 11), 72.1 (C-10)。以上数据与文献波谱数据对照基本一致^[20], 故鉴定化合物 **18** 为正二十烷-10-醇。

参考文献

[1] 杨玉林, 宋学东, 董京祥, 等. 红豆杉属植物资源及其

世界分布概况 [J]. 森林工程, 2009(3): 5-10.

- [2] 张洁, 徐小平, 刘静, 等. 我国不同种类红豆杉不同部位紫杉醇的含量分布研究 [J]. 药物分析杂志, 2008, 28(1): 16-19.
- [3] 张娜. 栽培曼地亚红豆杉针叶的化学成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2009.
- [4] 张学玉, 曲玮, 梁敬钰. 红豆杉属植物化学成分及药理作用研究进展 [J]. 海峡药学, 2011(6): 5-9.
- [5] Sakai J, Sasaki H, Kosugi K. Two taxoids from *Taxus cuspidata* as modulators of multidrug resistant tumor cells [J]. *Heterocycles*, 2001, 54(2): 999-1009.
- [6] Shi Q W, Sauriol F, Mamer O, *et al.* New minor taxanes analogues from the needles of *Taxus canadensis* [J]. *Bioorg Med Chem*, 2003, 11(2): 293-303.
- [7] 王丽艳, 霍世超, 于婷婷, 等. 日本产东北红豆杉种子的化学成分研究 [J]. 中成药, 2013, 35(3): 549-553.
- [8] Zamir L O, Zhang J, Wu J H, *et al.* Novel taxanes from the needles of *Taxus canadensis* [J]. *Tetrahedron*, 1999, 55(50): 14323-14340.
- [9] Zhang Z, Jia Z, Zhu Z, *et al.* New Taxanes from *Taxus chinensis* [J]. *Planta Med*, 1990, 56(3): 293-294.
- [10] Shi Q W, Sauriol F, Mamer O, *et al.* New taxanes from the needles of *Taxus canadensis* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(4): 470-476.
- [11] Appendino G, Gariboldi P, Gabetta B, *et al.* 14β-Hydroxy-10-deacetylbaicatin III, a new taxane from Himalayan yew (*Taxus wallichiana* Zucc.) [J]. *J Chem Soc, Perkin Trans. 1*, 1992, 24(9): 2925-2929.
- [12] Ibrahim A, Khalifa S I, Khafagi I, *et al.* Microbial metabolism of biologically active secondary metabolites from *Nerium oleander* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56(9): 1253-1258.
- [13] Lee E H, Kim H J, Song Y S, *et al.* Constituents of the stems and fruits of *Opuntia ficus-indica* var. *saboten* [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(12): 1018-1023.
- [14] 达娃卓玛, 周燕, 白央, 等. 绵头雪莲花的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(9): 1032-1035.
- [15] Wollenweber E, Kraut L and Mues R. External accumulation of biflavonoids on gymnosperm leaves [J]. *Z Naturforsch*, 1998, 53c(11/12): 946-950.
- [16] 曹园, 吴永平, 温晓舟, 等. 卷柏化学成分及细胞毒活性研究 (英文) [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(2): 150-154.
- [17] 张锐, 曾宪仪, 张正行. 杏香兔耳风的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2006, 37(3): 347-348.
- [18] 王国艳, 吴弢, 林平川, 等. 紫菀酚类化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(10): 946-948.
- [19] 冯卫生, 苏芳谊, 郑晓珂, 等. 华北繸斗菜的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2011, 46(7): 496-499.
- [20] Agnihotri V K, Elsohly H N, Khan S I, *et al.* Constituents of *Nelumbo nucifera* leaves and their antimalarial and antifungal activity [J]. *Phytochem Lett*, 2008, 1(2): 89-93.