

山玉兰叶化学成分研究

谢章巧^{1,2}, 丁林芬¹, 王德升^{1,2}, 晏通^{1,2}, 程彬^{1,2}, 宋流东^{1*}, 吴兴德^{2*}

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

摘要: 目的 对山玉兰 *Magnolia delavayi* 叶的化学成分进行研究。方法 采用 MCI、硅胶、Sephadex LH-20、HPLC 等多种色谱技术进行分离纯化, 根据波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从山玉兰叶 95%乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 (2*E*)-3,7,11-trimethyl-2,10-dodecadien-1,6,7-triol (1)、(2*E*,6*E*)-3,7,11-trimethyl-2,6-dodecadien-1,10,11-triol (2)、黑麦草内酯 (3)、松脂醇 (4)、丁香脂素 (5)、桉皮树脂醇 (6)、桉脂素 (7)、连翘脂素 (8)、松柏醛 (9)、3,4,5-三甲氧基肉桂醇 (10)、3-吡啶甲醛 (11)、3-吡啶乙醇 (12)、3,4-二甲氧基苯甲酸 (13)、3,4-二甲氧基苯酚 (14)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 并且首次报道化合物 1 的 ¹H- 和 ¹³C-NMR 数据。

关键词: 山玉兰; 黑麦草内酯; 松脂醇; 3-吡啶甲醛; 3,4-二甲氧基苯酚

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)21-5040-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.21.014

Chemical constituents from leaves of *Magnolia delavayi*

XIE Zhang-qiao^{1,2}, DING Lin-fen¹, WANG De-sheng^{1,2}, YAN Tong^{1,2}, CHENG Bin^{1,2}, SONG Liu-dong¹, WU Xing-de²

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

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the leaves of *Magnolia delavayi*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography on silica gel, Sephadex LH-20, MCI, and HPLC. Their structures were identified based on spectroscopic data. **Results** Fourteen compounds were isolated from 95% ethanol aqueous extract of *M. delavayi* and the structures were identified as (2*E*)-3,7,11-trimethyl-2,10-dodecadien-1,6,7-triol (1), (2*E*,6*E*)-3,7,11-trimethyl-2,6-dodecadien-1,10,11-triol (2), loliolide (3), pinosresinol (4), syringaresinol (5), medioresinol (6), eudesmin (7), phillygenin (8), coniferaldehyde (9), 3,4,5-trimethoxycinnamyl alcohol (10), indole-3-carboxaldehyde (11), indole-3-ethanol (12), 3,4-dimethoxy-benzoic acid (13), and 3,4-dimethoxyphenol (14). **Conclusion** All compounds are isolated from this plant for the first time. In addition, the ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopic data are reported for the first time in the current study.

Key words: *Magnolia delavayi* Franch.; loliolide; pinosresinol; indole-3-carboxaldehyde; 3,4-dimethoxyphenol

山玉兰 *Magnolia delavayi* Franch. 为木兰科 (Magnoliaceae) 木兰属 *Magnolia* Linn. 常绿乔木, 分布于四川、贵州、云南等省。生长于海拔 1 500~2 800 m 的石灰岩山地阔叶林中或沟边较潮湿的坡地。山玉兰树冠婆娑, 花芳香, 为极珍贵的庭园观

赏树种及造林树种^[1]。其树皮和花可入药, 树皮具有温中理气、健脾利湿的功效, 用于消化不良、慢性胃炎、呕吐、腹痛、腹胀、腹泻等病症; 花具有宣肺止咳的功效, 用于鼻炎、鼻窦炎、支气管炎、咳嗽等病症^[2]。目前, Cao 等^[3]从山玉兰中分离

收稿日期: 2018-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21662023, 81773611); 云南省科技厅-昆明医科大学应用基础研究联合专项基金项目 (2017FE467-016); 云南省教育厅科学研究基金指导性项目 (2017zDX156); 云南省应用基础研究面上项目 (2015FB173)

作者简介: 谢章巧 (1995—), 女, 硕士研究生, 从事药物化学研究。E-mail: 1227848803@qq.com

***通信作者** 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

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

鉴定了1个倍半萜, 廖汝丹等^[4]采用 HPLC 方法检测到山玉兰花中含有辛夷脂素并进行了含量测定, 而其他成分研究未见报道。基于此, 本实验对山玉兰叶开展深入的化学成分研究, 利用各种色谱方法从其 95%乙醇提取物中分离鉴定了 14 个化合物(图 1), 分别鉴定为 (2*E*)-3,7,11-trimethyl-2,10-dodecadien-1,6,7-triol (**1**)、(2*E*,6*E*)-3,7,11-trimethyl-2,6-dodecadien-1,10,11-triol (**2**)、黑麦草内酯 (loliolide, **3**)、松脂醇 (pinosresinol, **4**)、香脂素 (syringaresinol, **5**)、栲皮树脂醇 (medioresinol, **6**)、桉脂素 (eudesmin, **7**)、连翘脂素 (phillygenin, **8**)、松柏醛 (coniferaldehyde, **9**)、3,4,5-三甲氧基肉桂醇 (3,4,5-

trimethoxycinnamyl alcohol, **10**)、3-吲哚甲醛 (indole-3-carboxaldehyde, **11**)、3-吲哚乙醇 (indole-3-ethanol, **12**)、3,4-二甲氧基苯甲酸 (3,4-dimethoxybenzoic acid, **13**)、3,4-二甲氧基苯酚 (3,4-dimethoxyphenol, **14**)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 并且首次报道化合物 **1** 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 500 MHz, Avance III 600 (Bruker 公司, 瑞士), Bruker Tensor-27 傅里叶变换红外光谱仪 (Bruker 公司, 德国); Shimadzu UV-2401A 紫外可见分光光度计 (Shimadzu 公司,

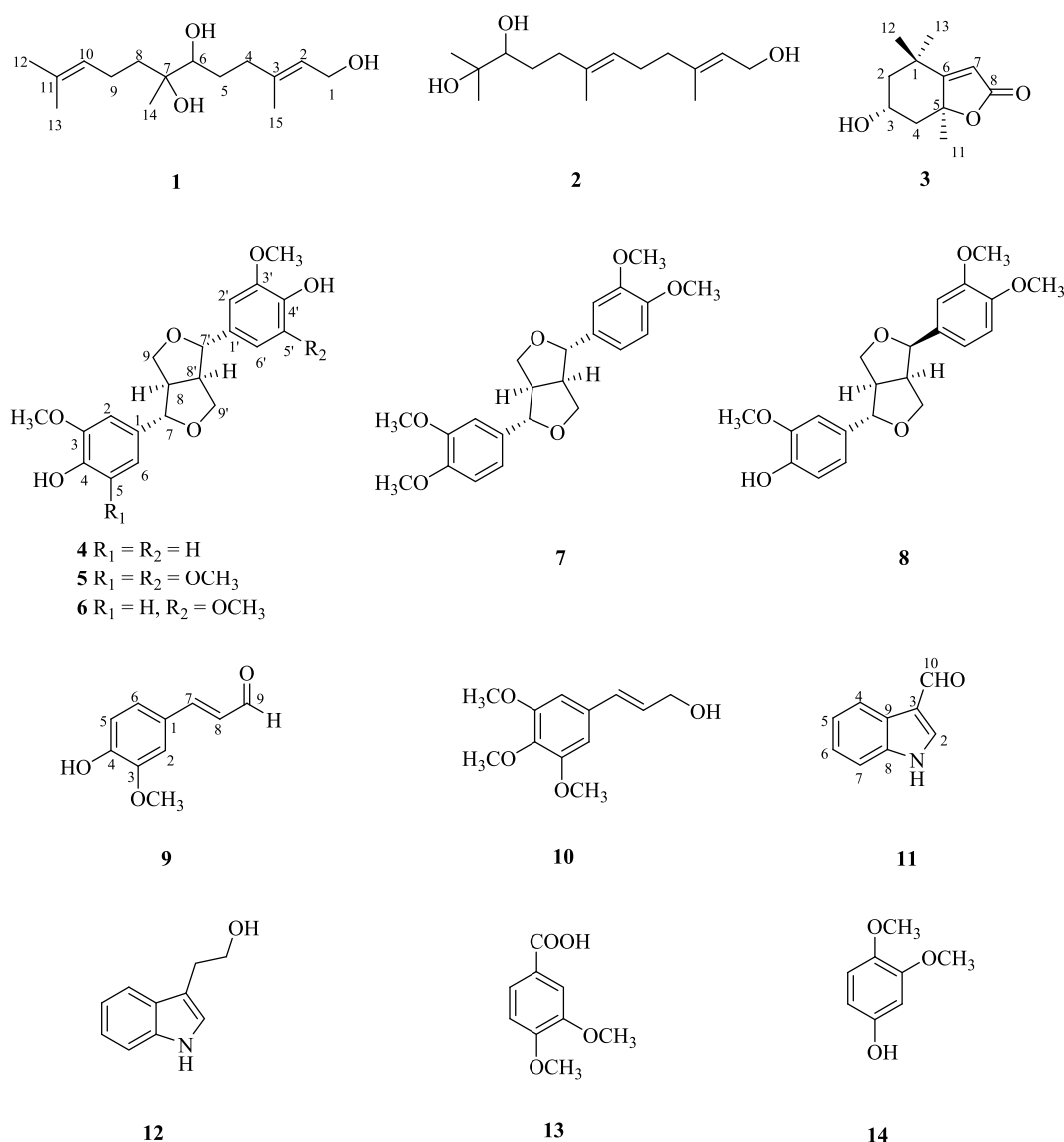


图 1 化合物 1~14 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—14

日本); Jasco P-1020 全自动数字旋光仪(Jasco 公司, 日本); Agilent1260 高效液相色谱仪, 色谱柱为 ZorbaxSB-C₁₈ (150 mm×9.6 mm, 5 μm); 柱色谱硅胶(临沂市海祥化工厂, 100~200、200~300 目); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板(临沂市海祥化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司, 瑞典); 显色剂(10%硫酸乙醇溶液, 喷洒后适当加热); 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); 所有溶剂均为工业溶剂重蒸后使用。

药材山玉兰于2016年6月采自云南蒙自, 并由中国科学院昆明植物研究所成晓副研究员鉴定为山玉兰 *Magnolia delavayi* Franch. 的干燥叶, 标本(20160601m)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

山玉兰干燥叶14 kg用95%乙醇冷浸提取3次, 每次24 h, 合并提取液, 减压蒸馏除去有机溶剂。将提取物分散于水中用醋酸乙酯萃取5次, 回收溶剂后, 得醋酸乙酯部分860 g。用硅胶(100~200 目)拌样进行柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(15:1→1:1)梯度洗脱, 经薄层色谱(TLC)分析, 合并相同组分得Fr. 1~3。Fr. 3 (213 g)经反相MCI柱色谱, 甲醇-水(55:40→100:0)梯度洗脱, 经TLC检测, 合并相同部分得Fr. 3.1~3.9。Fr. 3.3 (3.4 g)经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮(9:1)洗脱得到Fr. 3.3.1~3.3.3。Fr. 3.3.1 (846 mg)经Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇1:1), 再经正相硅胶柱色谱, 以氯仿-丙酮(9:1)洗脱得到化合物**3** (32.0 mg), Fr. 3.3.2 (60 mg)由甲醇溶解后, 经半制备HPLC (28%甲醇-水, 体积流量3 mL/min)制备得化合物**11** (6.2 mg, t_R =6.2 min)、**12** (3.8 mg, t_R =3.8 min)。Fr. 3.3.3 (45 mg)经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(9:1)洗脱得到化合物**14** (15.4 mg)。Fr. 3.4 (4.7 g)经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮(9:1)洗脱得到Fr. 3.4.1~3.4.5。Fr. 3.4.1 (273 mg)经正相硅胶柱色谱, 以氯仿-丙酮(20:1)洗脱得到化合物**9** (2.1 mg)。Fr. 3.4.2 (469 mg)由甲醇溶解后, 经半制备HPLC (37%甲醇-水, 体积流量3 mL/min)分离得化合物**10** (9.7 mg, t_R =15.7 min)。Fr. 3.4.3 (491 mg)经正相硅胶柱色谱, 以氯仿-丙酮(20:1)洗脱得到化合物**13** (11.8 mg)。Fr. 3.4.4由甲醇溶解后, 经半制备HPLC (22%乙腈-

水, 体积流量3 mL/min)制备得化合物**2** (2.4 mg)。Fr. 3.4.5经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮(6:4)洗脱得到化合物**1** (3.6 mg)。Fr. 3.5 (5.4 g)经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮(9.5:0.5)洗脱得Fr. 3.5.1~3.5.5。Fr. 3.5.2 (480 mg)经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮(7:3)洗脱得到化合物**4** (20.0 mg)、**5** (25.0 mg)、**6** (28.0 mg)。Fr. 3.6 (23 g)经正相硅胶柱色谱, 以氯仿-丙酮(30:1→1:1)洗脱得Fr. 3.6.1~3.6.4。Fr. 3.6.2 (480 mg)经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(9:1)洗脱得到化合物**8** (9.7 mg)、**7** (7.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色粉末, 根据ESI-MS m/z : 279 $[M+Na]^+$; HR-ESI-MS m/z (实验值279.1929)和NMR数据推算该化合物分子式为C₁₅H₂₈O₃, 不饱和度为2。[α]_D^{19.0} +10.19° (c 0.18, MeOH); UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 202 (3.91), 217 (3.37); IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 411, 2 968, 2 927, 2 858, 1 713, 1 631, 1 515, 1 448, 1 382, 1 271, 1 179, 1 073, 1 003, 766; 从¹H-NMR、¹³C-NMR谱(表1)可知, 该化合物含有4个甲基[1个与季碳相连的甲基 δ_H 1.16 (3H, s, H-14), δ_C 23.4 (C-14); 3个与双键相连的甲基 δ_H 1.62 (3H, s, H-12), 1.67 (6H, s, H-13, H-15); δ_C 17.7 (C-12), 25.7 (C-13), 16.2 (C-15)], 5个亚甲基[包含1个被氧化的亚甲基 δ_H 4.15 (2H, t, J =6.9 Hz, H-1), δ_C 59.3 (C-1)], 2对三取代的双键 [δ_H 5.46 (1H, t, J =6.9 Hz, H-2), 5.14 (1H, t, J =7.1 Hz, H-10); δ_C 123.9 (C-2), 139.5 (C-3), 124.5 (C-10), 132.1 (C-11)], 1个被氧化的次甲基 [δ_H 3.37 (1H, d, J =10.5 Hz, H-6), δ_C 78.0 (C-6)], 1个被氧化的季碳 [δ_C 74.8 (C-7)]。上述数据分析可推测该化合物为链状倍半萜, 其结构与(2*E*,6*E*)-3,7,11-trimethyl-2,6-dodecadien-1,10,11-triol (**2**)相似。HMBC谱中H-2与C-1、C-3、C-4、C-15, H-10与C-9、C-11、C-12、C-13相关, 以及H-1/H₂-2、H₂-8/H₂-9/H-10的¹H-¹H COSY相关(图2), 表明化合物**1**中2对三取代双键分别在C-2/C-3、C-10/C-11位。HMBC谱中H-1与C-2、C-3, H-6与C-4、C-5、C-7、C-8、C-10, H-14与C-7、C-8的相关(图2), 提示化合物**1**中的3个羟基取代在C-1、C-6、C-7位。ROESY谱中(图2)H-1与H-15, H-2与H-4的相关, 说明C-2/C-3位双键为*E*构型。故化合物**1**鉴定为(2*E*)-3,7,11-trimethyl-2,10-dodecadien-1,6,7-triol。化合物**1**曾在高等真菌桑黄 *Phellinus* sp. 的发酵液发现^[5],

表 1 化合物 1 的 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 数据 (500/125 MHz, CDCl_3)

Table 1 ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopic data of compound 1 (500/125 MHz, CDCl_3)

碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	4.15 (2H, d, $J = 6.9$ Hz)	59.3
2	5.46 (1H, t, $J = 6.9$ Hz)	123.9
3		139.5
4	2.27 (1H, m), 2.09 (1H, m)	36.7
5	1.61 (1H, m), 1.45 (1H, m)	29.1
6	3.37 (1H, d, $J = 10.5$ Hz)	78.0
7		74.8
8	1.60 (1H, m), 1.36 (1H, m)	35.8
9	2.11 (1H, m), 2.03 (1H, m)	22.1
10	5.14 (1H, t, $J = 7.1$ Hz)	124.5
11		132.1
12	1.62 (3H, s)	17.7
13	1.67 (3H, s)	25.7
14	1.16 (3H, s)	23.4
15	1.67 (3H, s)	16.2

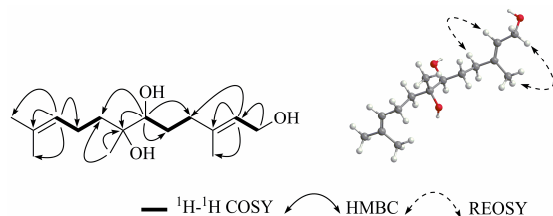


图 2 化合物 1 的 ^1H - ^1H COSY、HMBC 及 ROESY 相关
Fig. 2 Relationship among ^1H - ^1H COSY, HMBC, and ROESY of compound 1

但未见核磁数据报道, 本实验首次报道其 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 数据及其物理常数。

化合物 2: 白色粉末 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 279 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 4.13 (2H, d, $J = 6.9$ Hz, H-1), 5.38 (1H, dd, $J = 6.9, 5.8$ Hz, H-2), 2.15 (2H, m, H-4), 2.10 (2H, m, H-5), 5.16 (1H, t, $J = 6.9$ Hz, H-6), 2.13 (2H, m, H-8), 1.43 (2H, m, H-9), 3.37 (1H, dd, $J = 10.5, 1.5$ Hz, H-10), 1.16 (3H, s, H-12), 1.19 (3H, s, H-13), 1.61 (3H, s, H-14), 1.64 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 59.3 (C-1), 124.1 (C-2), 138.8 (C-3), 39.2 (C-4), 25.3 (C-5), 125.2 (C-6), 135.1 (C-7), 36.6 (C-8), 28.9 (C-9), 77.7 (C-10), 73.1 (C-11), 26.4 (C-12), 23.2 (C-13), 15.9 (C-14), 15.7 (C-15)。以上谱学数据与文

献报道基本一致^[6], 鉴定化合物 2 为 (2*E*,6*E*)-3,7,11-trimethyl-2,6-dodecadien-1,10,11-triol。

化合物 3: 白色晶体 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 219 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.99 (1H, brd, $J = 14.5$ Hz, H-2a), 1.50 (1H, dd, $J = 14.5, 3.5$ Hz, H-2b), 4.29 (1H, m, H-3), 2.46 (1H, dd, $J = 13.9, 2.3$ Hz, H-4a), 1.75 (1H, dd, $J = 13.9, 4.1$ Hz, H-4b), 5.65 (1H, s, H-7), 1.46 (3H, s, H-11), 1.24 (3H, s, H-12), 1.76 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 36.0 (C-1), 47.1 (C-2), 66.4 (C-3), 45.5 (C-4), 87.1 (C-5), 172.2 (C-6), 112.5 (C-7), 183.1 (C-8), 26.8 (C-11), 30.6 (C-12), 26.3 (C-13)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[7], 鉴定化合物 3 为黑麦草内酯。

化合物 4: 白色粉末 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 381 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.89 (2H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2, 2'), 6.87 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5, 5'), 6.82 (2H, dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, H-6, 6'), 4.74 (2H, d, $J = 4.2$ Hz, H-7, 7'), 3.11 (2H, m, H-8, 8'), 4.25 (2H, dd, $J = 9.1, 6.9$ Hz, H-9a, 9'a), 3.88 (2H, d, $J = 3.6$ Hz, H-9b, 9'b), 5.87 (2H, brs, 4, 4'-OH), 3.86 (6H, s, 2 $\times$ -OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 56.0 (2 $\times$ -OCH₃), 132.9 (C-1, 1'), 108.7 (C-2, 2'), 146.8 (C-3, 3'), 145.3 (C-4, 4'), 114.4 (C-5, 5'), 119.0 (C-6, 6'), 85.9 (C-7, 7'), 54.1 (C-8, 8'), 71.7 (C-9, 9')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[8], 鉴定化合物 4 为松脂醇。

化合物 5: 白色粉末 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 441 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.56 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.70 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7, 7'), 3.07 (2H, m, H-8, 8'), 4.26 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.88 (2H, m, H-9b, 9'b), 5.69 (2H, s, 4-OH, 4'-OH), 3.85 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 131.8 (C-1, 1'), 102.5 (C-2, 2', 6, 6'), 147.0 (C-3, 3', 5, 5'), 134.1 (C-4, 4'), 85.9 (C-7, 7'), 54.1 (C-8, 8'), 71.6 (C-9, 9'), 56.2 (3, 3', 5, 5'-OCH₃)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[9], 鉴定化合物 5 为丁香脂素。

化合物 6: 白色粉末 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 411 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.89 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.89 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.82 (1H, dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, H-6), 6.58 (2H, s, H-2', 6'), 4.74 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-7), 4.74 (1H, d, $J = 4.7$

Hz, H-7'), 3.10 (2H, m, H-8, 8'), 4.28 (2H, m, H-9a, 9a'), 3.88 (2H, m, H-9b, 9b'), 3.88 (3H, s, 3-OCH₃), 3.87 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 132.9 (C-1), 108.6 (C-2), 146.7 (C-3), 145.2 (C-4), 114.3 (C-5), 118.9 (C-6), 85.8 (C-7), 54.1 (C-8), 71.6 (C-9), 132.1 (C-1'), 102.7 (C-2', 6'), 147.2 (C-3', 5'), 134.3 (C-4'), 86.2 (C-7'), 54.4 (C-8'), 71.9 (C-9'), 56.0 (3-OCH₃), 56.4 (3', 5'-OCH₃)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[10], 鉴定化合物 **6** 为椴树脂醇。

化合物 **7**: 白色粉末 (三氯甲烷), ESI-MS *m/z*: 409 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 6.91 (2H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2, 2'), 6.83 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5, 5'), 6.88 (2H, dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, H-6, 6'), 4.76 (2H, d, *J* = 4.3 Hz, H-7, 7'), 3.11 (2H, m, H-8, 8'), 4.25 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.89 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.88 (6H, s, 3', 4-OCH₃), 3.90 (6H, s, 3', 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 133.5 (C-1, 1'), 109.2 (C-2, 2'), 148.6 (C-3, 3'), 149.2 (C-4, 4'), 111.0 (C-5, 5'), 118.3 (C-6, 6'), 85.8 (C-7, 7'), 54.2 (C-8, 8'), 71.7 (C-9, 9'), 55.9 (3, 3', 4, 4'-OCH₃)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[11], 鉴定化合物 **7** 为桉脂素。

化合物 **8**: 白色粉末 (三氯甲烷), ESI-MS *m/z*: 395 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 6.82~6.93 (6H, m, H-2, 2', 5, 5', 6, 6'), 4.86 (1H, d, *J* = 5.7 Hz, H-7), 4.44 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-7'), 2.92 (1H, m, H-8), 3.30 (1H, m, H-8'), 4.12 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-9a), 3.83 (2H, m, H-9b, 9'a), 3.34 (1H, m, H-9'b), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃), 3.82 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.90 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 133.6 (C-1), 109.1 (C-2), 148.8 (C-3), 148.0 (C-4), 111.0 (C-5), 118.5 (C-6), 87.6 (C-7), 54.5 (C-8), 71.0 (C-9), 131.0 (C-1'), 108.9 (C-2'), 149.2 (C-3'), 148.7 (C-4'), 110.9 (C-5'), 117.7 (C-6'), 82.0 (C-7'), 50.2 (C-8'), 69.8 (C-9'), 55.9 (3-OCH₃), 56.0 (3', 4'-OCH₃)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[12], 鉴定化合物 **8** 为连翘脂素。

化合物 **9**: 白色针晶 (三氯甲烷), ESI-MS *m/z*: 201 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.37 (1H, *J* = 1.8 Hz, H-2), 6.90 (1H, *J* = 8.1 Hz, H-2), 7.20 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.8 Hz, H-6), 7.56 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 6.64 (1H, dd, *J* = 15.8, 7.6 Hz, H-8), 9.62 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-9), 3.91 (3H, s, 3-OCH₃);

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 127.4 (C-1), 111.5 (C-2), 150.8 (C-3), 148.8 (C-4), 116.2 (C-5), 124.7 (C-6), 154.0 (C-7), 127.0 (C-8), 193.8 (C-9), 56.3 (3-OCH₃)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[13], 鉴定化合物 **9** 为松柏醛。

化合物 **10**: 无色油状物 (三氯甲烷), ESI-MS *m/z*: 247 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 6.60 (2H, s, H-2, 6), 6.53 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 6.28 (1H, dt, *J* = 15.8, 4.9 Hz, H-8), 4.31 (2H, d, *J* = 4.9 Hz, H-9), 3.84 (3H, s, 4-OCH₃), 3.86 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 132.5 (C-1), 103.5 (C-2, 6), 153.3 (C-3, 5), 137.8 (C-4), 131.1 (C-7), 128.1 (C-8), 63.6 (C-9), 56.1 (3, 5-OCH₃), 60.9 (4-OCH₃)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[14], 鉴定化合物 **10** 为3,4,5-三甲氧基肉桂醇。

化合物 **11**: 棕色粉末 (丙酮), ESI-MS *m/z*: 168 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 8.19 (1H, d, *J* = 3.1 Hz, H-2), 7.53 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-4), 7.21~7.28 (2H, m, H-5, 6), 8.22 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-7), 10.02 (1H, s, H-10), 11.15 (1H, brs, 1-NH); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 138.0 (C-2), 120.0 (C-3), 122.2 (C-4), 122.9 (C-5), 125.4 (C-6), 112.9 (C-7), 138.0 (C-8), 124.4 (C-9), 185.3 (C-10)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[15], 鉴定化合物 **11** 为3-吲哚甲醛。

化合物 **12**: 白色粉末 (丙酮), ESI-MS *m/z*: 184 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.15 (1H, s, H-2), 7.56 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-4), 6.99 (1H, t, *J* = 7.9 Hz, H-5), 7.07 (1H, t, *J* = 7.9 Hz, H-6), 7.35 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-7), 2.95 (2H, t, *J* = 7.3 Hz, H-10), 3.80 (2H, t, *J* = 7.3 Hz, H-11), 9.97 (1H, s, 1-NH); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 123.4 (C-2), 113.0 (C-3), 119.3 (C-4), 121.9 (C-5), 119.2 (C-6), 112.0 (C-7), 137.6 (C-8), 128.7 (C-9), 29.9 (C-10), 63.2 (C-11)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[16], 鉴定化合物 **12** 为3-吲哚乙醇。

化合物 **13**: 白色针晶 (三氯甲烷), ESI-MS *m/z*: 205 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.59 (1H, brs, H-2), 6.91 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 7.77 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6), 3.95 (3H, s, 3-OCH₃), 3.94 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 121.7 (C-1), 112.3 (C-2), 148.7 (C-3), 153.7 (C-4), 110.3 (C-5), 124.6 (C-6), 171.9 (C-7), 56.1 (3-OCH₃),

56.0 (4-OCH₃)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[17], 鉴定化合物 **13** 为 3,4-二甲氧基苯甲酸。

化合物 **14**: 棕色粉末 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 177 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.46 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-2), 6.71 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5), 6.34 (1H, dd, J = 8.6, 2.8 Hz, H-6), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.80 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 150.0 (C-1), 100.5 (C-2), 149.9 (C-3), 143.2 (C-4), 112.3 (C-5), 105.7 (C-6), 55.8 (4-OCH₃), 56.5 (3-OCH₃)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[18], 鉴定化合物 **14** 为 3,4-二甲氧基苯酚。

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] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1996.
- [3] Cao J X, Lai G F, Wang Y F, *et al.* A new sesquiterpenoid from *Magnolia delavayi* [J]. *Chin Chem Lett*, 2004, 15(7): 791-793.
- [4] 廖汝丹, 周青梅. 山玉兰花中辛夷脂素高效液相色谱含量测定方法的建立与优化 [J]. 云南中医中药杂志, 2018, 39(1): 77-78.
- [5] He J B, Lv X M, Li Z H, *et al.* Chain terpenoids isolated from cultures of basidiomycete *Phellinus* sp. [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2015, 17(7): 767-771.
- [6] Miyazawa M, Nankai H, Kameoka H, *et al.* Biotransformation of acyclic terpenoid (2E,6E)-farnesol by plant pathogenic fungus *Glomerella cingulata* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(1): 105-109.
- [7] Hiraga Y, Taino K, Kurokawa M, *et al.* (-)-Loliolide and other germination inhibitory active constituents in *equisetum arvense* [J]. *Nat Prod Lett*, 1997, 10(3): 181-186.
- [8] Páska C, Innocenti G, Ferlin M, *et al.* Pinoresinol from *Ipomoea cairica* cell cultures [J]. *Nat Prod Lett*, 2002, 16(5): 359-363.
- [9] Ragasa C, Tan M C, Fortin D, *et al.* Chemical Constituents of *Ixora philippinensis* Merr [J]. *J Appl Pharm Sci*, 2015, 5(9): 62-67.
- [10] 余小红, 李盼盼, 耿圆圆, 等. 小远志化学成分研究 [J]. 林产化学与工业, 2017, 37(1): 149-154.
- [11] Lida T, Nakano M, Ito K. Hydroperoxysesquiterpene and lignan constituents of *Magnolia kobus* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(3): 673-675.
- [12] Kwak J H, Min W K, Roh J H, *et al.* Cytotoxic phenolic compounds from *Chionanthus retusus* [J]. *Arch Pharm Res*, 2009, 32(12): 1681-1687.
- [13] 种小桃, 时岩鹏, 程 战, 等. 苦楝子的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2011, 42(2): 244-246.
- [14] Park C H, Kim K H, Lee I K, *et al.* Phenolic constituents of *Acorus gramineus* [J]. *Arch Pharm Res*, 2011, 34(8): 1289-1296.
- [15] Inoue H, YaJima Y, Kawano G, *et al.* Isolation of indole-3-aldehyde as a growth inhibitor of *legionella pneumophila* from diaion hp-20 resins used to culture the bacteria [J]. *Biocontrol Sci*, 2004, 9(2): 39-41.
- [16] 赵婷婷, 李晓明, 李景梅, 等. 海洋红藻多管藻内生真菌 EN-22 的化学成分研究 [J]. 海洋科学, 2009, 33(7): 81-86.
- [17] 张 梅, 周忠玉, 任 慧, 等. 紫茎泽兰中的酚类化学成分 [J]. 热带亚热带植物学报, 2013, 21(1): 63-68.
- [18] 牛雪梅, 黎胜红, 纳 智, 等. 疏花毛萼香茶菜的化学成分研究 [J]. 中草药, 2003, 34(4): 300-303.