

香港鹰爪花枝叶中的化学成分研究

文 庆^{1,2}, 王宝杰², 高雨秋², 华 静³, 尹文清³, 陈光英^{1,2*}, 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. 广西师范大学 省部共建药用资源化学与药物分子工程国家重点实验室, 广西 桂林 541004

摘要: 目的 研究番荔枝科鹰爪花属植物香港鹰爪花 *Artabotrys hongkongensis* 枝叶中的化学成分。方法 综合运用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及制备型高效液相色谱等现代色谱分离方法进行系统分离, 根据化合物的理化性质及其波谱学数据鉴定化合物的结构。结果 从香港鹰爪花枝叶的 90% 乙醇提取物中分离得到了 16 个化合物, 分别鉴定为 melilotocarpin A (1)、medicarpin (2)、5,7,8-trimethoxyflarone (3)、2'-hydroxy-3',4',6'-trimethoxychalcone (4)、piperolactam C (5)、uvarilactam (6)、artacinatine (7)、*p*-coumaroyl- β -phenethylamine (8)、artapilosol A (9)、大花紫玉盘醇 B (10)、1,6-desoxypipoxide (11)、1 β ,11-dihydroxy-5-eudesmen (12)、黑麦草内酯 (13)、4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (14)、syringlaldehyde (15) 和 radosia acid A (16)。结论 所有化合物均为首次从香港鹰爪花中分离得到, 除化合物 2、7 和 9 以外, 其他化合物均为首次从鹰爪花属植物中分离得到。

关键词: 番荔枝科; 香港鹰爪花; 生物碱; 倍半萜; 脂肪酸; 大花紫玉盘醇 B; 黑麦草内酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)03-0551-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.03.003

Chemical constituents from stems and leaves of *Artabotrys hongkongensis*

WEN Qing^{1,2}, WANG Bao-jie², GAO Yu-Qiu², HUA Jing³, YIN Wen-qing³, CHEN Guang-ying^{1,2}, FU Yan-hui^{1,2,3}

1. College 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. State Key Laboratory Cultivation Base for the Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources of Ministry of Science and Technology, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the stems and leaves of *Artabotrys hongkongensis*. **Methods** The chemical constituents of *A. hongkongensis* were separated and purified by silica gel, ODS, Sephadex LH-20 gel column chromatography, and preparative HPLC. Their chemical structures were identified by physicochemical properties and spectral data.

Results A total of 16 compounds were isolated from the 90% ethanol extract of the stems and leaves of *A. hongkongensis*, which were identified as melilotocarpin A (1), medicarpin (2), 5,7,8-trimethoxyflarone (3), 2'-hydroxy-3',4',6'-trimethoxychalcone (4), piperolactam C (5), uvarilactam (6), artacinatine (7), *p*-coumaroyl- β -phenethylamine (8), artapilosol A (9), uvarigranol B (10), 1,6-desoxypipoxide (11), 1 β ,11-dihydroxy-5-eudesmen (12), lolilide (13), 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (14), syringlaldehyde (15), and radosia acid A (16). **Conclusion** All compounds are isolated from *A. hongkongensis* for the first time. In addition to compounds 2, 7, and 9, the other compounds are isolated from the genus *Artabotrys* for the first time.

Key words: Annonaceae; *Artabotrys hongkongensis* Hance; alkaloids; sesquiterpenes; fatty acid; uvarigranol B; lolilide

收稿日期: 2018-10-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31360069); 国家自然科学基金资助项目 (31660097); 国家自然科学基金资助项目 (21662011); 教育部创新团队项目 (IRT-16R19); 海口市重点研发计划项目 (2017050); 药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室资助课题 (CMEMR2014-B06)

作者简介: 文 庆, 女, 在读硕士, 主要从事天然有机化学研究。E-mail: wenqing1992@163.com

***通信作者** 陈光英, 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: chgying123@163.com

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

番荔枝科鹰爪花属 *Artabotrys* R. Br. ex Ker 植物全世界约 100 种, 分布于热带和亚热带地区, 我国有 4 种, 即香港鹰爪花 *Artabotrys hongkongensis* Hance、鹰爪花 *A. hexapetalus* (L. f.) Bhandari、毛叶鹰爪花 *A. pilosus* Merr. et Chun 和狭瓣鹰爪花 *A. hainanensis* R. E. Fries, 分布于西南部至东南部^[1]。在民间, 鹰爪花属植物作为药用植物历史悠久, 具有清热解毒、消炎止痛的功效, 常用于治疗疟疾和头颈部淋巴结核等疾病。现代药理学研究表明该属植物具有广泛的生物活性, 如抗肿瘤、抗菌、抗疟以及杀虫活性等^[2-8]。香港鹰爪花为鹰爪花属攀援植物, 主要分布于我国的广西、广东、香港、海南、云南、贵州以及湖南等省区。本课题组在研究中发现香港鹰爪花枝叶的乙醇提取物对 A549(人肺癌细胞株)、LOVO(人肠癌细胞株)、6T-CEM(人 T 细胞白血病细胞株) 以及 QGY-7703(人肝癌细胞株) 4 种人肿瘤细胞株均有较显著的体外增殖抑制作用, 尤其是对 LOVO 和 QGY-7703 细胞的抑制作用最为明显, 其 IC₅₀ 分别为 3.48、5.19 μg/mL^[2]。为更合理地开发利用该植物资源, 充分发挥其药用价值, 本课题组对采自于广西大明山国家级自然保护区的香港鹰爪花枝叶的化学成分进行了系统研究, 从香港鹰爪花枝叶的 90%乙醇提取物中分离得到了 16 个化合物, 分别鉴定为 melilotocarpin A (1)、medicarpin (2)、5,7,8-trimethoxyflarone (3)、2'-hydroxy-3',4',6'-trimethoxychalcone (4)、piperolactam C (5)、uvarilactam (6)、artacinatine (7)、*p*-coumaroyl-β-phenethylamine (8)、artapilosol A (9)、大花紫玉盘醇 B (uvarigranol B, 10)、1,6-desoxypipoxide (11)、1β,11-dihydroxy-5-eudesmen (12)、黑麦草内酯 (loliolide, 13)、4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (14)、syringaldehyde (15) 和 rabdosia acid A (16)。所有化合物均为首次从香港鹰爪花中分离得到, 除化合物 2、7 和 9 以外, 其他化合物均为首次从鹰爪花属植物中分离得到。

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); 旋转蒸发仪 (日本 EYELA 公司 N-1001 型); 所用化学试剂均为分析纯或色谱纯 (西陇化工股份有限公司)。

香港鹰爪花枝叶于 2017 年 6 月采集于广西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鹰爪花属植物香港鹰爪花 *Artabotrys hongkongensis* Hance 的枝叶, 凭证标本 (AH20170601) 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

将阴干的香港鹰爪花枝叶 15.0 kg 粉碎后用 90%乙醇冷浸提取 3 次, 每次提取 1 周, 提取液减压浓缩得总浸膏 368.8 g。取总浸膏 367.0 g 用硅胶柱色谱进行分离, 以氯仿-甲醇 (95:5→50:50) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 得到 5 个流分 (Fr. 1~5)。Fr. 1 (82.2 g) 经 ODS 柱色谱进行分离, 以甲醇-水 (50:50→100:0) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 得到 5 个亚流分 (Fr. 1A~1E)。Fr. 1B 经硅胶柱色谱进行分离, 以石油醚-丙酮 (90:10→50:50) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 得到 8 个子流分 (Fr. 1B1~1B8), Fr. 1B2 再经制备型 HPLC 进行制备 (甲醇-水 45:55) 得到化合物 13 (9.8 mg)、14 (16.9 mg) 和 15 (48.2 mg); Fr. 1B4 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化后 (氯仿-甲醇 1:1), 再经制备型 HPLC 进行制备 (甲醇-水 60:40) 得到化合物 7 (85.8 mg)、8 (13.3 mg) 和 10 (13.3 mg); Fr. 1B5 经制备型 HPLC 进行制备 (甲醇-水 60:40) 得到化合物 1 (6.7 mg)、2 (44.7 mg)、3 (29.6 mg)、6 (8.7 mg) 和 12 (63.3 mg)。Fr. 1C 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行纯化后 (氯仿-甲醇 1:1), 再经制备型 HPLC 进行制备 (乙腈-水 45:55) 得到化合物 4 (24 mg)、5 (31.2 mg)、9 (9.2 mg) 和 11 (8.1 mg); Fr. 1D 经硅胶柱色谱进行分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (90:10→50:50) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 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 进行制备 (甲醇-水 80:20) 得到化合物 16 (20.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色油状物, 三氯化铁显色反应阳性; C₁₇H₁₆O₅, ESI-MS *m/z*: 301 [M+H]⁺; ¹H-NMR

(400 MHz, CDCl_3) δ : 7.18 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 7.14 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-6'), 6.70 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 6.47 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-3'), 6.47 (1H, dd, J = 8.8, 2.2 Hz, H-5'), 5.50 (1H, d, J = 6.7 Hz, H-4), 4.34 (1H, dd, J = 10.9, 5.0 Hz, H-2 β), 3.91 (3H, s, 7-OCH₃), 3.77 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.63 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-2a), 3.56 (1H, dd, J = 6.7, 5.0 Hz, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.4 (C-4'), 160.7 (C-2'), 149.7 (C-8), 148.6 (C-9), 134.9 (C-7), 126.1 (C-5), 124.8 (C-6'), 118.9 (C-1'), 113.2 (C-10), 109.0 (C-6), 106.5 (C-3'), 96.9 (C-5'), 78.5 (C-4), 66.7 (C-2), 61.2 (7-OCH₃), 55.5 (4'-OCH₃), 39.4 (C-3)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[9], 故鉴定化合物 **1** 为 melilotocarpan A。

化合物 **2**: 黄色油状物, 三氯化铁显色反应阳性; $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$, ESI-MS m/z : 271 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.37 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1), 7.13 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-7), 6.56 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-2), 6.45 (1H, dd, J = 8.8, 2.2 Hz, H-8), 6.45 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-10), 6.42 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-4), 5.49 (1H, d, J = 6.7 Hz, H-11a), 4.23 (1H, dd, J = 10.8, 4.8 Hz, H-6 β), 3.76 (3H, s, 9-OCH₃), 3.61 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-6 α), 3.53 (1H, ddd, J = 10.8, 6.7, 4.8 Hz, H-6a); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.1 (C-9), 160.7 (C-6a), 157.5 (C-4a), 156.6 (C-3), 132.1 (C-1), 124.8 (C-7), 119.2 (C-6b), 112.3 (C-11b), 109.9 (C-2), 106.4 (C-8), 103.7 (C-4), 96.9 (C-10), 78.6 (C-11a), 66.5 (C-6), 55.5 (9-OCH₃), 39.5 (C-6a)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[10], 故鉴定化合物 **2** 为 medicarpin。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, mp 154~155 °C; $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$, ESI-MS m/z : 315 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42 (5H, m, H-2'~6'), 6.14 (1H, s, H-6), 5.47 (1H, dd, J = 12.4, 3.2 Hz, H-2), 3.95 (3H, s, 5-OCH₃), 3.93 (3H, s, 7-OCH₃), 3.81 (3H, s, 8-OCH₃), 3.01 (1H, dd, J = 16.6, 12.4 Hz, H-3 β), 2.87 (1H, dd, J = 16.6, 3.2 Hz, H-3 α); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 189.6 (C-4), 158.9 (C-7), 158.1 (C-8a), 156.4 (C-5), 138.9 (C-1'), 131.1 (C-8), 128.9 (C-3', 5'), 128.6 (C-4'), 126.1 (C-2', 6'), 106.1 (C-4a), 89.5 (C-6), 79.2 (C-2), 61.3 (8-OCH₃), 56.4 (5-OCH₃), 56.2 (7-OCH₃), 45.8 (C-3)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[11], 故鉴定化合物 **3** 为 5,7,8-

trimethoxyflarone。

化合物 **4**: 黄色油状物, 三氯化铁显色反应阳性; $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$, ESI-MS m/z : 315 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.94 (1H, s, 2'-OH), 7.87 (1H, d, J = 15.6 Hz, H- β), 7.79 (1H, d, J = 15.6 Hz, H- α), 7.50 (5H, m, H-2~6), 6.01 (1H, s, H-5'), 3.95 (6H, s, 4', 6'-OCH₃), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 193.4 (C = O), 159.4 (C-4'), 158.7 (C-2'), 158.6 (C-6'), 142.8 (α -C), 135.5 (C-1), 130.9 (C-3'), 130.3 (C-4), 129.0 (C-2, 6), 128.5 (C-3, 5), 127.5 (β -C), 106.9 (C-1'), 87.1 (C-5'), 60.9 (3'-OCH₃), 56.1 (4'-OCH₃), 56.1 (6'-OCH₃)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为 2'-hydroxy-3',4',6'-trimethoxychalcone。

化合物 **5**: 淡黄色无定形粉末, mp 189~190 °C, 改良碘化铋钾反应呈阳性; $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_4$, ESI-MS m/z : 310 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.20 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 8.99 (1H, s, NH), 7.83 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-8), 7.55 (2H, m, H-6, 7), 7.23 (1H, s, H-9), 4.55 (3H, s, 2-OCH₃), 4.20 (3H, s, 3-OCH₃), 4.01 (3H, s, 4-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.8 (C-1), 157.4 (C-2), 154.3 (C-3), 146.5 (C-4), 133.6 (C-8a), 128.8 (C-8), 126.8 (C-7), 126.6 (C-4b), 126.6 (C-5), 125.9 (C-6), 116.5 (C-4a), 106.5 (C-9), 63.2 (2-OCH₃), 61.8 (3-OCH₃), 61.9 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为 piperolactam C。

化合物 **6**: 淡黄色无定形粉末, mp 262~264 °C, 改良碘化铋钾反应呈阳性; $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_4$, ESI-MS m/z : 296 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.78 (1H, s, NH), 10.41 (1H, s, OH), 8.73 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 7.66 (1H, s, H-2), 7.49 (1H, dd, J = 8.4, 8.0 Hz, H-6), 7.39 (1H, s, H-9), 7.18 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-7), 3.99 (3H, s, 8-OCH₃), 3.97 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 168.4 (C = O), 155.3 (C-8), 152.3 (C-4), 149.0 (C-3), 134.9 (C-10), 126.8 (C-1), 125.5 (C-5), 124.9 (C-6), 121.8 (C-5a), 122.1 (C-10a), 120.4 (C-4a), 119.2 (C-9a), 113.8 (C-2), 108.0 (C-7), 97.3 (C-9), 59.5 (8-OCH₃), 55.9 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为 uvarilactam。

化合物 **7**: 淡黄色无定形粉末, mp 160~162 °C, 改良碘化铋钾反应呈阳性; $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, ESI-MS

m/z : 328 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.81 (1H, s, H-3), 5.98 (1H, s, H-7), 4.61 (1H, dd, J = 11.5, 5.8 Hz, H-10), 3.87 (3H, s, 2-OCH₃), 3.77 (3H, s, 2-OCH₃), 3.34 (2H, m, H-4), 3.10 (1H, m, H-8 β), 3.09 (2H, m, H-5), 2.99 (3H, s, N -CH₃), 2.90 (1H, ddd, J = 16.3, 4.9, 3.4 Hz, H-8 α), 2.54 (1H, m, H-9 β), 1.99 (1H, ddd, J = 12.1, 12.1, 5.2 Hz, H-9 α); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 197.4 (C-11), 151.4 (C-2), 149.3 (C-1), 148.8 (C-7a), 142.6 (C-6a), 128.5 (C-11a), 127.4 (C-3a), 117.1 (C-11c), 115.5 (C-11b), 110.9 (C-3), 101.4 (C-7), 72.6 (C-10), 60.0 (1-OCH₃), 56.4 (2-OCH₃), 50.1 (C-5), 39.7 (N -CH₃), 35.5 (C-9), 29.5 (C-4), 29.3 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为 artacinatine。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, mp 147~148 °C, 改良碘化铋钾反应呈阳性; $C_{17}H_{17}NO_2$, ESI-MS m/z : 268 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.27 (1H, s, 4'-OH), 7.55 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2, 6), 7.41 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7'), 7.40 (2H, dd, J = 8.0, 7.8 Hz, H-3, 5), 7.38 (1H, dd, J = 7.8, 7.8 Hz, H-4), 7.02 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.68 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.62 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8'), 5.71 (1H, s, NH), 3.35 (2H, t, J = 6.8 Hz, H-8), 2.69 (2H, t, J = 6.8 Hz, H-7); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 165.0 (C-9'), 155.7 (C-4'), 138.6 (C-7'), 135.0 (C-1), 129.5 (C-4), 129.5 (C-3, 5), 129.5 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 128.9 (C-2, 6), 122.3 (C-8'), 115.2 (C-3', 5'), 40.8 (C-8), 34.4 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为 *p*-coumaroyl- β -phenethylamine。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, mp 217~218 °C; $C_{23}H_{22}O_7$, ESI-MS m/z : 411 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.05 (2H, d, J = 7.5 Hz, H-2', 6'), 8.01 (2H, d, J = 7.5 Hz, H-2'', 6''), 7.57 (1H, m, H-4'), 7.56 (1H, m, H-4''), 7.45 (2H, dd, J = 7.5, 7.5 Hz, H-3', 5'), 7.43 (2H, dd, J = 7.5, 7.5 Hz, H-3'', 5''), 6.02 (1H, dd, J = 15.6, 6.1 Hz, H-3), 5.69 (1H, overlap, H-2), 5.67 (1H, dd, J = 15.6, 7.3 Hz, H-4), 4.63 (1H, dd, J = 12.4, 3.2 Hz, H-7 β), 4.48 (1H, dd, J = 11.8, 3.8 Hz, H-1 β), 4.35 (1H, dd, J = 11.8, 6.9 Hz, H-1 α), 4.25 (1H, dd, J = 12.4, 5.7 Hz, H-7 α), 3.41 (1H, dd, J = 7.3, 1.9 Hz, H-5), 3.25 (1H, m, H-6), 2.10 (3H, s, H-2'''); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 169.9 (C-1'''), 166.1 (C-7''), 166.0 (C-7'), 133.2 (C-4'), 133.2 (C-4''), 130.7

(C-4), 129.7 (C-2'', 6''), 129.6 (C-3), 129.6 (C-2', 6'), 129.5 (C-1'), 129.5 (C-1''), 128.4 (C-3', 5'), 128.4 (C-3'', 5''), 70.8 (C-2), 64.9 (C-1), 64.2 (C-7), 57.3 (C-6), 55.2 (C-5), 20.9 (C-2''')。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **9** 为 artapilosol A。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, mp 98~99 °C; $C_{23}H_{22}O_8$, ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.02 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2', 6'), 7.98 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2'', 6''), 7.56 (2H, dd, J = 7.8, 7.8 Hz, H-4', 4''), 7.39 (4H, m, H-3', 5', 3'', 5''), 6.00 (1H, ddd, J = 10.1, 4.0 Hz, H-5), 5.91 (1H, dd, J = 10.1, 2.4 Hz, H-4), 5.81 (1H, dd, J = 6.8, 2.4 Hz, H-3), 5.71 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-2), 4.74 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-7 α), 4.56 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-7 β), 4.35 (1H, d, J = 3.8 Hz, H-6), 2.06 (3H, s, 6-OCOCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 170.6 (6-OCOCH₃), 167.4 (C-7''), 166.1 (C-7'), 133.7 (C-4''), 133.4 (C-4'), 129.9 (C-2'', 6''), 129.9 (C-2', 6'), 129.6 (C-1''), 129.5 (C-5), 129.3 (C-1'), 128.6 (C-3', 5'), 128.6 (C-3'', 5''), 127.3 (C-4), 75.4 (C-1), 71.8 (C-2), 71.4 (C-3), 69.5 (C-6), 66.4 (C-7), 20.9 (6-OCOCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为大花紫玉盘醇 B。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, mp 51~52 °C; $C_{21}H_{18}O_5$, ESI-MS m/z : 351 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.12 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2', 6'), 8.09 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2'', 6''), 7.60 (2H, dd, J = 7.5, 7.5 Hz, H-4', 4''), 7.45 (4H, m, H-3', 5', 3'', 5''), 6.16 (2H, m, H-5, 6), 5.99 (1H, ddd, J = 9.0, 3.9, 1.8 Hz, H-4), 5.78 (1H, ddd, J = 7.8, 4.6, 1.2 Hz, H-3), 5.11 (1H, d, J = 13.4 Hz, H-7 α), 4.99 (1H, d, J = 13.4 Hz, H-7 β), 4.68 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-2); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 166.6 (C-7', 7''), 135.2 (C-1), 133.4 (C-4'), 133.3 (C-4''), 129.9 (C-1'), 129.8 (C-2', 6'), 129.8 (C-2'', 6''), 128.6 (C-1''), 128.5 (C-3', 5'), 128.5 (C-3'', 5''), 126.0 (C-6), 125.1 (C-5), 123.1 (C-4), 75.5 (C-3), 70.2 (C-2), 64.9 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为 1,6-desoxypipoxide。

化合物 **12**: 无色油状物; $C_{15}H_{26}O_2$, ESI-MS m/z : 239 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.57 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-6), 3.32 (1H, dd, J = 11.3, 4.2 Hz, H-1), 2.45 (1H, m, H-4), 2.04 (1H, m, H-7), 1.78

(1H, m, H-2 α), 1.64 (1H, m, H-2 β), 1.64 (1H, m, H-8 α), 1.64 (1H, m, H-9 α), 1.58 (1H, m, H-8 β), 1.55 (2H, m, H-3), 1.51 (1H, m, H-9 β), 1.18 (6H, s, H-12, 13), 1.15 (3H, d, $J = 7.6$ Hz, H-15), 1.08 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.0 (C-5), 123.5 (C-6), 78.5 (C-1), 73.5 (C-11), 45.6 (C-7), 40.1 (C-10), 38.7 (C-4), 34.9 (C-9), 30.9 (C-3), 28.1 (C-13), 27.3 (C-12), 26.6 (C-2), 22.4 (C-15), 20.8 (C-8), 20.2 (C-14)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为 1 β ,11-dihydroxy-5-eudesmen。

化合物 **13**: 白色无定形粉末, mp 152~153 °C; $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$, ESI-MS m/z : 197 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.72 (1H, s, H-7), 4.19 (1H, m, H-3), 2.41 (1H, dt, $J = 13.9, 2.8$ Hz, H-4 β), 2.00 (1H, dt, $J = 14.5, 2.8$ Hz, H-2 β), 1.76 (3H, s, H-11), 1.75 (1H, dd, $J = 13.9, 3.8$ Hz, H-4 α), 1.53 (1H, dd, $J = 14.5, 3.8$ Hz, H-2 α), 1.46 (3H, s, H-9), 1.27 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 185.6 (C-6), 174.3 (C-8), 113.2 (C-7), 88.9 (C-5), 67.3 (C-3), 47.8 (C-2), 46.3 (C-4), 37.1 (C-1), 30.9 (C-10), 27.2 (C-11), 26.8 (C-9)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为黑麦草内酯。

化合物 **14**: 白色无定形粉末, mp 170~172 °C, 三氯化铁显色反应阳性; $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, ESI-MS m/z : 153 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.81 (1H, s, H-7), 7.41 (1H, dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, H-6), 7.40 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.02 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 3.95 (3H, s, 3-OCH $_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 191.1 (C-7), 151.8 (C-4), 147.3 (C-3), 129.9 (C-1), 127.7 (C-6), 114.5 (C-2), 108.9 (C-5), 56.2 (3-OCH $_3$)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde。

化合物 **15**: 白色无定形粉末, mp 111~112 °C, 三氯化铁显色反应阳性; $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$, ESI-MS m/z : 183 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.73 (1H, s, H-7), 7.09 (2H, s, H-2, 6), 3.89 (6H, s, 3, 5-OCH $_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 191.0 (C-7), 147.5 (C-3, 5), 141.2 (C-4), 128.1 (C-1), 106.8 (C-2, 6), 56.4 (3, 5-OCH $_3$)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为 syringaldehyde。

化合物 **16**: 无色油状物, 溴甲酚绿显色反应阴性; $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$, ESI-MS m/z : 295 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR

(400 MHz, CDCl_3) δ : 7.13 (1H, dd, $J = 15.5, 9.8$ Hz, H-10), 6.18 (1H, m, H-8), 6.16 (1H, dd, $J = 15.5, 9.8$ Hz, H-9), 6.07 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-11), 2.53 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-13), 2.33 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 2.17 (2H, m, H-7), 1.63 (2H, m, H-14), 1.61 (2H, m, H-3), 1.43 (2H, m, H-15), 1.32 (10H, m, H-4, 5, 6, 16, 17), 0.88 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, H-18); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 201.3 (C-12), 179.1 (C-1), 145.9 (C-8), 143.2 (C-10), 128.9 (C-9), 127.9 (C-11), 40.5 (C-13), 34.1 (C-2), 33.2 (C-7), 31.5 (C-16), 29.2 (C-5), 29.0 (C-6), 28.8 (C-4), 28.5 (C-15), 24.7 (C-14), 24.5 (C-3), 22.6 (C-17), 14.1 (C-18)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[22], 故鉴定化合物 **16** 为 rabdosa acid A。

参考文献

- [1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 30 卷, 第 2 分册) [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] Liu Y P, Tang J Y, Hua Y, *et al.* Bioactive polyoxygenated seco-cyclohexenes from *Artabotrys hongkongensis* [J]. *Bioorg Chem*, 2018, 76: 386-391.
- [3] Tang J Y, Liu Y P, Ju P K, *et al.* A new polyoxygenated cyclohexene derivative from *Artabotrys hainanensis* [J]. *Nat Prod Res*, 2018, 32(14): 1727-1732.
- [4] 刘艳萍, 黄丽刚, 汪晓翠, 等. 毛叶鹰爪花中 1 个新颖的裂环多氧取代环己烯类化合物 [J]. 有机化学, 2015, 35(9): 1981-1984.
- [5] Singh D K, Basha S A, Sarma B K, *et al.* Antifungal activity of a phytoterpenoid (AOS-A) isolated from *Artabotrytis odoratissimus* on spore germination of some fungi [J]. *Mycobiology*, 2006, 34(3): 120-123.
- [6] Srivastava B, Singh P, Srivastava A K, *et al.* Efficacy of *Artabotrys odoratissimus* oil as a plant based antimicrobial against storage fungi and a flatoxin B1 secretion [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2009, 44(10): 1909-1915.
- [7] Tattersfield F, Potter C. The insecticidal properties of certain species of *Annona* and of an Indian strain of *Mundulea sericea* [J]. *Ann Appl Biol*, 1940, 27(2): 262-273.
- [8] Radloff P D, Philipps J, Nkeyi M, *et al.* Arteflene compared with mefloquine for treating *Plasmodium falciparum* malaria in children [J]. *Am J Trop Med Hyg*, 1996, 55(3): 259-262.
- [9] Belofsky G, Carreno R, Lewis K, *et al.* Metabolites of the "smoke tree", *Dalea spinosa*, potentiate antibiotic activity against multidrug-resistant *Staphylococcus aureus* [J]. *J*

- Nat Prod*, 2006, 69(2): 261-264.
- [10] Huang X P, Mu B, Lin W H, *et al.* Pterocarpin and isoflavan derivatives from *Canavalia maritima* (Aubl.) Thou. [J]. *Rec Nat Prod*, 2012, 6(2): 166-170.
- [11] Panichpol K, Waterman P G. Novel flavonoids from the stem of *Popowia cauliflora* [J]. *Phytochemistry*, 1978, 17(8): 1363-1367.
- [12] Danelutte A P, Costantin M B, Delgado G E, *et al.* Divergence of secondary metabolism in cell suspension cultures and differentiated plants of *Piper cernuum* and *P. crassinervium* [J]. *J Braz Chem Soc*, 2005, 16(6B): 1425-1430.
- [13] Yang X N, Jin Y S, Zhu P, *et al.* Amides from *Uvaria microcarpa* [J]. *Chem Nat Compd*, 2010, 46(2): 324-326.
- [14] Wu Y C, Chen C H, Yang T H, *et al.* Cytotoxic aporphines from *Artabotrys uncinatus*, and the structure and stereochemistry of artacinatine [J]. *Phytochemistry*, 1989, doi: 10.1016/S0031-9422(00)97942-1
- [15] Sinz A, Matusch R, Elsäcker F V, *et al.* Phenolic compounds from *Anomianthus dulcis* [J]. *Phytochemistry*, 1999, doi: info:doi/10.1016/S0031-9422(98)00646-3.
- [16] Liao Y H, Zou Z M, Guo J, *et al.* Five polyoxygenated cyclohexenes from *Uvaria grandiflora* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2000, 9(4): 170-173.
- [17] 周光雄, 张沿军, 陈若云, 等. 刺果紫玉盘的化学成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2007, 19(3): 433-435.
- [18] Bläs B, Zapp J, Becker H, *et al.* ent-Clerodane diterpenes and other constituents from the liverwort *Adelanthus lindenbergianus* (Lehm.) Mitt. [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(1): 127-137.
- [19] 霍立娜, 王 威, 刘 洋, 等. 紫苏叶化学成分研究 [J]. *中草药*, 2016, 47(1): 26-31.
- [20] Ito J, Chang F R, Wang H K, *et al.* Anti-AIDS agents. 48. (1) Anti-HIV activity of moronic acid derivatives and the new melliferone-related triterpenoid isolated from *Brazilian propolis* [J]. *J Nat Prod*, 64(10): 1278-1281.
- [21] Niu X M, Li S H, Peng L Y, *et al.* Constituents from *Limonia crenulata* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2001, 3(4): 299-311.
- [22] Zhao C, Xing G S, Xu R, *et al.* Rabbosia acids A and B: Two new lipids from *Rabbosia lophanthoides* [J]. *Chem Nat Compd*, 2016, 52(2): 205-207.