

无花果果实中化学成分研究

邵明辉^{1,2,3}, 张文浩², 张明明², 刘艳萍², 赵 烽^{1*}, 付艳辉^{2*}

1. 烟台大学 分子药理和药物评价教育部重点实验室, 山东 烟台 351100
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. 山东药品食品职业学院, 山东 威海 264210

摘要: 目的 研究桑科榕属植物无花果 *Ficus carica* 果实的化学成分。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技术进行系统分离, 根据化合物的理化性质及波谱数据鉴定化合物的化学结构。结果 从无花果果实的 90%乙醇提取物中分离得到了 16 个化合物, 分别鉴定为怀特酮 (1)、甘草宁 G (2)、4'-羟基-5,7-二甲氧基-6-(3-甲基-丁烯基)-异黄酮 (3)、猫尾草异黄酮 (4)、indicanine C (5)、木豆素 (6)、美迪紫檀素 (7)、高丽槐素 (8)、4-羟基-3-甲氧基-8,9-亚甲二氧基紫檀烷 (9)、3-羟基-9,10-二甲氧基紫檀烷 (10)、松脂素 (11)、杜仲树脂酚 (12)、丁香树脂醇 (13)、8-羟基松脂醇 (14)、3-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯)-1-丙酮 (15) 和 4-羟基-3-甲氧基苯乙醇 (16)。结论 所有化合物均为首次从无花果中分离得到。

关键词: 桑科; 无花果; 异黄酮; 木脂素; 酚酸; 怀特酮; 甘草宁 G; 木豆素; 美迪紫檀素; 高丽槐素; 松脂素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)11-2524-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.11.003

Chemical constituents from fruits of *Ficus carica*

SHAO Ming-hui^{1,2,3}, ZHANG Wen-hao², ZHANG Ming-ming², LIU Yan-ping², ZHAO Feng¹, FU Yan-hui²

1. Key Laboratory of Molecular Pharmacology and Drug Evaluation of Ministry of Education, Yantai University, Yantai 351100, China
2. Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, Hainan Normal University, Haikou 571158, China
3. Shandong Drug and Food Vocational College, Weihai 264210, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the fruits of *Ficus carica*. **Methods** The chemical constituents of *F. carica* were separated and purified by silica gel, ODS, Sephadex LH-20 gel column chromatographies, and preparative HPLC. Their structures were identified by physicochemical properties, spectroscopic analysis, as well as comparisons with the data reported in literature. **Results** A total of 16 compounds were isolated from the 90% ethanol extract of the fruits of *F. carica*, which were identified as wightone (1), gancaonin G (2), 4'-hydroxy-5,7-dimethoxy-6-(3-methyl-2-butenyl)-isoflavone (3), alpinumisoflavone (4), indicanine C (5), cajanin (6), medicarpin (7), maackiain (8), 4-hydroxy-3-methoxy-8,9-methylenedioxy pterocarpan (9), 3-hydroxy-8,9-dimethoxypterocarpan (10), pinosresinol (11), medioresinol (12), syringaresinol (13), 8-hydroxy pinosresinol (14), 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-1-propanone (15), and 4-hydroxy-3-methoxyphenethyl alcohol (16). **Conclusion** All compounds are isolated from *F. carica* for the first time.

Key words: Moraceae; *Ficus carica* Linn.; isoflavone; lignan; phenolic acid; wightone; gancaonin G; cajanin; medicarpin; maackiain; pinosresinol

无花果 *Ficus carica* Linn. 为桑科榕属植物, 多年生落叶灌木或小乔木, 是人类最早栽培的果树之一, 原产于地中海沿岸, 分布于土耳其至阿富汗, 无花果自唐代从波斯传入我国, 目前在我国除青海、

收稿日期: 2019-02-23

基金项目: 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)

作者简介: 邵明辉, 女, 在读硕士, 主要从事天然活性物质的发现与应用研究工作。E-mail: smh618@163.com

*通信作者 赵 烽, 教授, 硕士生导师, 主要从事天然活性物质的发现与应用研究工作。E-mail: ytuzhaofeng@163.com
付艳辉, 研究员, 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: fuyanhuai80@163.com

西藏和东北 3 省之外,其余各地均有无花果的分布^[1]。无花果具有广泛的药用价值和营养价值,其果、叶、茎以及根均可入药,具有健胃清肠、消肿解毒的功效,常用于食欲不振、脘腹胀痛、痔疮便秘、消化不良、乳汁不足、咽喉肿痛以及咳嗽多痰等症的治疗^[2]。现代药理学研究表明无花果具有显著的抗肿瘤活性,但截至目前为止其抗肿瘤药效物质尚不明确。本课题组在前期研究中对无花果果实的 90%乙醇提取物的抗肿瘤活性进行了评价,结果表明该提取物具有显著的抗肿瘤活性。为了更合理地开发利用无花果资源,充分发挥其药用价值,本课题组对其化学成分进行了系统研究,从无花果果实的 90%乙醇提取物中分离得到了 16 个化合物,分别鉴定为怀特酮(wightone, **1**)、甘草宁 G(gancaonin G, **2**)、4'-羟基-5,7-二甲氧基-6-(3-甲基-丁烯基)-异黄酮[4'-hydroxy-5,7-dimethoxy-6-(3-methyl-2-butenyl)-isoflavone, **3**]、猫尾草异黄酮(alpinumisoflavone, **4**)、indicanine C (**5**)、木豆素(cajanin, **6**)、美迪紫檀素(medicarpin, **7**)、高丽槐素(maackiain, **8**)、4-羟基-3-甲氧基-8,9-亚甲二氧基紫檀烷(4-hydroxy-3-methoxy-8,9-methylenedioxy pterocarpan, **9**)、3-羟基-9,10-二甲氧基紫檀烷(3-hydroxy-8,9-dimethoxy pterocarpan, **10**)、松脂素(pinoresinol, **11**)、杜仲树脂酚(medioresinol, **12**)、丁香树脂醇(syringaresinol, **13**)、8-羟基松脂醇(8-hydroxy pinoresinol, **14**)、3-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯)-1-丙酮[3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-1-propanone, **15**]和 4-羟基-3-甲氧基苯乙醇(4-hydroxy-3-methoxyphenethyl alcohol, **16**)。所有化合物均为首次从无花果中分离得到。

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(美国黛安公司); 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); 紫外分析暗箱 YOKO-ZX(武汉药科新技术开发有限公司); N-1001 型旋转蒸发仪(日本 EYELA 公司); 所用试剂均为分析纯

剂(西陇化工股份有限公司)。

无花果果实于 2017 年 9 月采集于山东省威海市,经海南师范大学化学与化工学院付艳辉研究员鉴定为桑科榕属植物无花果 *Ficus carica* Linn. 的果实,凭证标本(FICA20170918)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

将干燥的无花果果实 15.8 kg 粉碎后用 90%乙醇冷浸提取 3 次,每次提取 1 周,提取液减压浓缩至无醇味得总浸膏。总浸膏加水混悬后依次分别用石油醚和醋酸乙酯萃取,回收溶剂后得石油醚萃取部位 863.7 g 和醋酸乙酯萃取部位 647.9 g。取石油醚萃取部位 860.0 g 用硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(95:5→50:50)梯度洗脱,得到 7 个流分(Fr. 1~7)。Fr. 4(42.3 g)经 ODS 柱色谱分离,甲醇-水(60:40→100:0)梯度洗脱,得到 8 个亚流分(Fr. 4A~4H)。Fr. 4B 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)纯化后经制备型 HPLC(乙腈-水 55:45)制备得到化合物 **1**(12.6 mg)、**8**(23.0 mg)、**9**(42.1 mg)和 **13**(65.3 mg); Fr. 4C 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)纯化后经制备型 HPLC(甲醇-水 65:35)制备得到化合物 **2**(52.2 mg)、**7**(35.6 mg)和 **10**(78.3 mg); Fr. 4D 经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(95:5→50:50)梯度洗脱,洗脱流分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)纯化后经制备型 HPLC(乙腈-水 65:35)制备得到化合物 **3**(9.3 mg)、**11**(64.7 mg)、**14**(12.9 mg)和 **16**(21.6 mg); Fr. 4E 经硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(80:20→50:50)梯度洗脱,洗脱流分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)纯化后经制备型 HPLC(甲醇-水 75:25)制备得到化合物 **4**(31.2 mg)、**6**(43.7 mg)和 **11**(31.9 mg); Fr. 4F 经硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(85:15→50:50)梯度洗脱,洗脱流分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)纯化后经制备型 HPLC(乙腈-水 85:15)制备得到化合物 **5**(42.3 mg)、**12**(58.6 mg)和 **15**(32.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色无定形粉末,三氯化铁显色反应阳性;ESI-MS m/z : 339 $[M+H]^+$; ¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ : 7.98(1H, s, H-2), 7.29(2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.82(2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.28(1H, s, H-8), 5.22(1H, brt, J = 7.6 Hz, H-2''),

3.31 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 1.69 (3H, s, H-5''), 1.58 (3H, s, H-4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 182.2 (C-4), 163.9 (C-7), 160.6 (C-5), 158.8 (C-4'), 157.7 (C-9), 154.6 (C-2), 131.9 (C-3''), 131.3 (C-2', 6'), 124.7 (C-3), 123.6 (C-1'), 123.5 (C-2''), 116.3 (C-3', 5'), 112.9 (C-6), 106.2 (C-10), 94.0 (C-8), 26.1 (C-4''), 22.4 (C-1''), 18.2 (C-5''). 以上数据与文献报道数据基本一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为怀特酮。

化合物 **2**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS m/z : 353 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 8.42 (1H, s, H-2), 7.40 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3', 5'), 6.69 (1H, s, H-8), 5.09 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2''), 3.91 (3H, s, 7-OCH₃), 3.25 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 1.68 (3H, s, H-5''), 1.57 (3H, s, H-4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 181.0 (C-4), 163.4 (C-7), 158.3 (C-4'), 158.0 (C-5), 156.5 (C-8a), 154.7 (C-2), 131.6 (C-3''), 130.7 (C-2', 6'), 123.0 (C-3), 122.4 (C-2''), 121.7 (C-1'), 112.2 (C-6), 115.6 (C-3', 5'), 105.9 (C-4a), 90.7 (C-8), 56.9 (7-OCH₃), 25.9 (C-5''), 21.5 (C-1''), 17.9 (C-4''). 以上数据与文献报道数据基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为甘草宁 G。

化合物 **3**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS m/z : 367 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.78 (1H, s, H-1), 7.29 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.71 (1H, s, H-8), 5.21 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2''), 3.93 (3H, s, 7-OCH₃), 3.86 (3H, s, 5-OCH₃), 3.39 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 1.82 (3H, s, H-5''), 1.69 (3H, s, H-4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 175.6 (C-4), 162.3 (C-7), 156.0 (C-4'), 157.9 (C-5), 157.7 (C-10), 150.6 (C-2), 132.0 (C-3''), 130.5 (C-2', 6'), 125.9 (C-3), 123.9 (C-1'), 122.5 (C-2''), 122.4 (C-6), 115.8 (C-3', 5'), 113.0 (C-9), 94.9 (C-8), 62.2 (5-OCH₃), 56.0 (7-OCH₃), 25.9 (C-4''), 22.4 (C-1''), 18.0 (C-5''). 以上数据与文献报道的数据基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 4'-羟基-5,7-二甲氧基-6-(3-甲基丁烯基)-异黄酮。

化合物 **4**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS m/z : 337 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 8.36 (1H, s, H-2), 7.41 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.58 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-4''), 5.82 (1H, d, $J = 10.0$

Hz, H-3''), 6.48 (1H, s, H-8), 1.46 (6H, s, 2''-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 180.6 (C-4), 159.0 (C-7), 157.9 (C-9), 156.8 (C-5), 155.9 (C-4'), 154.5 (C-2), 129.8 (C-2', 6'), 114.7 (C-3''), 122.8 (C-3), 120.9 (C-1'), 114.8 (C-3', 5'), 114.3 (C-3''), 105.5 (C-6), 104.8 (C-10), 94.7 (C-8), 77.9 (C-2''), 28.0 (C-5''), 28.0 (C-6''). 以上数据与文献中报道的数据基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为猫尾草异黄酮。

化合物 **5**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS m/z : 351 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.81 (1H, s, H-2), 7.28 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.21 (1H, brs, 4'-OH), 6.79 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.68 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-4''), 6.59 (1H, s, H-8), 5.68 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3''), 3.91 (3H, s, 5-OCH₃), 1.48 (6H, s, 2''-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 176.0 (C-4), 158.8 (C-7), 158.3 (C-5), 156.5 (C-4'), 155.8 (C-8a), 150.8 (C-2), 130.9 (C-3''), 130.5 (C-2', 6'), 126.1 (C-3), 123.5 (C-1'), 115.8 (C-4''), 115.6 (C-3', 5'), 113.5 (C-6), 112.9 (C-4a), 100.8 (C-8), 78.0 (C-2''), 63.1 (5-OCH₃), 28.3 (C-5''), 28.3 (C-6''). 以上数据与文献报道的数据基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为 indicanine C。

化合物 **6**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS m/z : 301 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.02 (1H, s, 5-OH), 9.41 (1H, s, 2'-OH), 9.28 (1H, s, 4'-OH), 8.23 (1H, s, H-2), 6.98 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 6.65 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.38 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, H-5'), 6.31 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.26 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 3.88 (3H, s, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 180.7 (C-4), 164.9 (C-7), 161.8 (C-5), 158.7 (C-8a), 157.6 (C-4'), 156.5 (C-2'), 155.8 (C-2), 132.3 (C-6'), 120.8 (C-3), 108.5 (C-1'), 106.3 (C-5'), 105.6 (C-4a), 102.7 (C-3'), 98.0 (C-6), 92.4 (C-8), 55.9 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为木豆素。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS m/z : 271 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.28 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-1), 7.09 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-7), 6.51 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, H-2), 6.38 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, H-8), 6.36 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-4), 6.28 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-10), 5.37

(1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-11a), 4.21 (1H, dd, $J = 10.6, 3.9$ Hz, H-6 α), 3.68 (3H, s, 9-OCH₃), 3.62 (1H, dd, $J = 10.6, 6.8$ Hz, H-6 β), 3.45 (1H, m, H-6a); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 161.3 (C-3), 160.8 (C-4a), 156.9 (C-9), 156.6 (C-10a), 132.3 (C-1), 124.8 (C-7), 118.9 (C-6b), 112.7 (C-11b), 109.8 (C-2), 106.5 (C-8), 103.7 (C-4), 97.1 (C-10), 78.6 (C-11a), 66.6 (C-6), 55.7 (9-OCH₃), 39.6 (C-6a)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为美迪紫檀素。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS m/z : 285 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.28 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-1), 6.81 (1H, s, H-7), 6.52 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, H-2), 6.37 (1H, s, H-10), 6.28 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-4), 5.88 (2H, d, $J = 10.8$ Hz, 8-OCH₂O-9), 5.45 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-11a), 4.22 (1H, dd, $J = 10.8, 4.8$ Hz, H-6 α), 3.60 (1H, dd, $J = 10.8, 7.2$ Hz, H-6 β), 3.51 (1H, m, H-6a); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 158.7 (C-3), 156.6 (C-4a), 154.1 (C-10a), 148.0 (C-9), 141.9 (C-8), 131.8 (C-1), 118.6 (C-6b), 111.7 (C-11b), 109.6 (C-2), 104.8 (C-7), 102.9 (C-4), 100.9 (8-OCH₂O-9), 92.9 (C-10), 78.8 (C-11a), 65.8 (C-6), 39.9 (C-6a)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为高丽槐素。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS m/z : 315 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.01 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-1), 6.82 (1H, s, H-7), 6.71 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2), 6.39 (1H, s, H-10), 5.91 (2H, d, $J = 10.6$ Hz, 8-OCH₂O-9), 5.51 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-11a), 4.31 (1H, dd, $J = 10.8, 4.8$ Hz, H-6 α), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃), 3.57 (1H, dd, $J = 10.8, 7.2$ Hz, H-6 β), 3.52 (1H, m, H-6a); ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 153.6 (C-10a), 147.8 (C-9), 147.6 (C-3), 143.5 (C-4a), 141.3 (C-8), 134.0 (C-4), 119.8 (C-1), 117.6 (C-6b), 113.9 (C-11b), 105.1 (C-2), 103.9 (C-7), 100.8 (8-OCH₂O-9), 92.7 (C-10), 77.9 (C-11a), 66.0 (C-6), 54.8 (3-OCH₃), 39.8 (C-6a)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[10], 鉴定化合物 **9** 为4-羟基-3-甲氧基-8,9-亚甲二氧基紫檀烷。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS m/z : 301 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.19 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1), 6.99 (1H, s, H-7), 6.52 (1H, s, H-10), 6.46 (1H, dd, $J = 8.0,$

2.0 Hz, H-2), 6.26 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4), 5.52 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-11a), 4.25 (1H, dd, $J = 9.8, 3.8$ Hz, H-6 α), 3.71 (6H, s, 8, 9-OCH₃), 3.63 (1H, m, H-6 β), 3.59 (1H, m, H-6a); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 158.8 (C-3), 156.3 (C-4a), 153.2 (C-10a), 149.8 (C-9), 142.9 (C-8), 132.0 (C-1), 117.3 (C-6b), 111.5 (C-11b), 109.8 (C-7), 109.4 (C-2), 102.8 (C-4), 95.6 (C-10), 77.6 (C-11a), 65.8 (C-6), 56.7 (8-OCH₃), 55.9 (9-OCH₃), 40.1 (C-6a)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为3-羟基-9,10-二甲氧基紫檀烷。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS m/z : 359 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.98 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 2'), 6.80 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5, 5'), 6.78 (2H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6, 6'), 4.69 (2H, d, $J = 5.0$ Hz, H-7, 7'), 4.26 (2H, dd, $J = 8.8, 7.2$ Hz, H-9, 9'), 3.87 (3H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.09 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 145.6 (C-3, 3'), 145.3 (C-4, 4'), 132.9 (C-1, 1'), 118.9 (C-6, 6'), 108.9 (C-2, 2'), 114.5 (C-5, 5'), 85.9 (C-7, 7'), 72.0 (C-9, 9'), 55.9 (3, 3'-OCH₃), 54.5 (C-8, 8')。以上数据与文献报道的数据基本一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为松脂素。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS m/z : 389 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.52 (1H, s, 4-OH), 7.08 (1H, s, 4'-OH), 7.01 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.85 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.71 (2H, s, H-2', 6'), 4.68 (2H, d, $J = 4.6$ Hz, H-7, 7'), 4.19 (2H, m, H-9 α , 9' α), 3.88 (2H, m, H-9 β , 9' β), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 3.79 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.11 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 148.8 (C-3', 5'), 148.4 (C-3), 147.0 (C-4), 136.3 (C-4'), 134.3 (C-1), 133.3 (C-1'), 119.7 (C-6), 115.6 (C-5), 110.7 (C-2), 104.6 (C-2', 6'), 86.9 (C-7'), 86.7 (C-7), 72.5 (C-9'), 72.4 (C-9), 56.8 (3', 5'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 55.5 (C-8), 55.3 (C-8')。以上数据与文献报道的数据基本一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为杜仲树脂酚。

化合物 **13**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS m/z : 419 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.58 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.69 (2H, d, $J = 3.6$ Hz, H-7, 7'), 4.18 (2H, dd, $J = 8.2, 6.7$

Hz, H-9 α , 9' α), 3.82 (2H, overlapped, H-9 β , 9' β), 3.81 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH₃), 3.08 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 148.6 (C-3, 5, 3', 5'), 135.5 (C-4, 4'), 132.1 (C-1, 1'), 104.3 (C-2, 2', 6, 6'), 86.0 (C-7, 7'), 71.7 (C-9, 9'), 56.6 (3, 5, 3', 5'-OCH₃), 54.3 (C-8, 8')。以上数据与文献报道的数据基本一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为丁香树脂醇。

化合物 **14**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS *m/z*: 375 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.02 (1H, s, 4'-OH), 8.79 (1H, s, 4-OH), 7.02 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 6.96 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 6.79 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.76 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.72~6.64 (2H, dd, *J* = 8.0, 1.8 Hz, H-6, 6'), 5.12 (1H, brs, H-7), 4.78 (2H, d, *J* = 5.2 Hz, H-7'), 4.51 (1H, s, 8-OH), 4.34 (1H, t, *J* = 8.8 Hz, H-9' α), 3.91 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-9 α), 3.69 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-9 β), 3.76 (3H, s, 3-OCH₃), 3.72 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.58 (1H, dd, *J* = 8.8, 6.6 Hz, H-9' β), 2.91 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.6 (C-3), 147.0 (C-3'), 145.9 (C-4), 145.8 (C-4'), 132.2 (C-1'), 127.9 (C-1'), 120.2 (C-6), 119.0 (C-6'), 115.3 (C-5), 114.7 (C-5'), 112.3 (C-2), 110.8 (C-2'), 90.9 (C-8), 87.3 (C-7), 85.6 (C-7'), 74.7 (C-9), 70.2 (C-9'), 61.0 (C-8'), 55.8 (3-OCH₃), 55.7 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为 8-羟基松脂醇。

化合物 **15**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS *m/z*: 197 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.61 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5'), 3.92 (2H, t, *J* = 6.4 Hz, H-3), 3.88 (3H, s, 3-OCH₃), 3.13 (2H, t, *J* = 6.4 Hz, H-2); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 198.2 (C-1), 40.2 (C-2), 57.6 (C-3), 128.9 (C-1'), 110.3 (C-2'), 152.2 (C-3'), 147.6 (C-4'), 114.3 (C-5'), 123.2 (C-6'), 55.0 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为 3-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯)-1-丙酮。

化合物 **16**: 白色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; ESI-MS *m/z*: 169 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.91 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5), 6.82 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.69 (1H, dd, *J* = 7.8, 2.0 Hz, H-6), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃), 3.85 (2H, m, H-8), 2.81 (2H, m, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 146.8

(C-3), 144.6 (C-4), 130.5 (C-1), 121.9 (C-6), 114.7 (C-5), 111.8 (C-2), 64.0 (C-8), 55.9 (3-OCH₃), 39.1 (C-7)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[17], 故鉴定化合物 **16** 为 4-羟基-3-甲氧基苯乙醇。

参考文献

- [1] 《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志 [第 23(1)卷] [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1986.
- [3] 尹云泽, 王瑞杉, 陈日道, 等. 柘树悬浮培养细胞的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(24): 3734-3737.
- [4] 王青, 苗文娟, 向诚, 等. 乌拉尔甘草化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(10): 1886-1890.
- [5] Zhang H X, Lunga P K, Li Z J, *et al.* Flavonoids and stilbenoids from *Derris eriocarpa* [J]. *Fitoterapia*, 2014, 95: 147-153.
- [6] Sawsan E, Masouda E A, Maged S A, *et al.* Prenylated flavonoids of *Erythrina lysistemon* grown in Egypt [J]. *Phytochemistry*, 2002, 60(8): 783-787.
- [7] Waffo A K, Azebaze G A, Nkengfack A E, *et al.* Indicanines B and C, two isoflavonoid derivatives from the root bark of *Erythrina indica* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(8): 981-985.
- [8] 刘荣华, 温新潮, 张普照, 等. 交趾黄檀异黄酮类化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(19): 2851-2855.
- [9] 张嫩玲, 蔡佳仲, 黄日明, 等. 滇杠柳的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(10): 1909-1912.
- [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] Tian F, Mc Laughlin J L. Bioactive flavonoids from the black locust tree, *Robinia pseudoacacia* [J]. *Pharm Biol*, 2000, 38(3): 229-234.
- [12] 李广志, 李晓瑾, 曹丽, 等. 新疆阿魏种子化学成分的研究 [J]. 中草药, 2015, 46(12): 1730-1736.
- [13] 纪明昌, 肖世基, 蒋舜媛, 等. 石柑子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(1): 28-32.
- [14] 朱求方, 王永毅, 瞿海斌. 连钱草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(4): 387-390.
- [15] 雍妍, 黄青, 王茹静, 等. 蜘蛛香化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(23): 3466-3470.
- [16] 费永和, 陈重, 李笑然, 等. 向日葵种子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(5): 631-634.
- [17] 蔡彩虹, 梅文莉, 左文健, 等. 钩枝藤枝条中抗菌活性成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2013, 21(2): 184-188.