

红树植物瓶花木枝叶中化学成分研究

李玉洁^{1,2,3}, 唐浩轩^{2,3}, 李娟^{2,3}, 谢澜^{2,3}, 曹雯清^{2,3}, 刘艳萍^{2,3*}, 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 南药资源产业化关键技术研究海南省工程研究中心, 海南 海口 571158

3. 海南师范大学 热带药用资源化学教育部重点实验室, 海南 海口 571158

摘要: 目的 研究红树植物瓶花木 *Scyphiphora hydrophyllacea* 枝叶中的化学成分。方法 综合运用正、反相硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及制备型高效液相色谱等方法进行系统分离纯化, 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 从瓶花木枝叶的 90%乙醇提取物中分离得到了 18 个化合物, 分别鉴定为坡模酮酸(1)、蔷薇酸(2)、达玛二烯醇乙酸酯(3)、古柯二醇(4)、羽扇豆醇乙酸酯(5)、30-醛基羽扇豆醇(6)、山楂酸(7)、23-羟基熊果酸(8)、 β -香树脂酮(9)、刺槐素(10)、金圣草黄素(11)、棕矢车菊素(12)、熊竹山姜素(13)、异樱花素(14)、花旗松素(15)、lyoniresinol(16)、杜仲树脂酚(17)和蛇菰脂醌素(18)。其中, 化合物 1~9 为三萜类化合物, 10~15 为黄酮类化合物, 16~18 为木脂素类化合物。结论 所有化合物均为首次从瓶花木属植物中分离得到。

关键词: 红树植物; 瓶花木; 三萜; 黄酮; 木脂素; 坡模酮酸; 蔷薇酸; 达玛二烯醇乙酸酯; 古柯二醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)23-5677-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.23.006

Chemical constituents from stems and leaves of mangrove plant, *Scyphiphora hydrophyllacea*

LI Yu-jie^{1,2,3}, TANG Hao-xuan^{2,3}, LI Juan^{2,3}, XIE Lan^{2,3}, CAO Wen-qing^{2,3}, LIU Yan-ping^{2,3}, FU Yan-hui^{1,2,3}

1. School of Pharmacy, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350122, China

2. Engineering Research Center for Industrialization of Southern Medicinal Plants Resources of Hainan Province, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

3. Key Laboratory of Tropical Medicinal Resource Chemistry of Ministry of Education, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of the stems and leaves of mangrove plant, *Scyphiphora hydrophyllacea*. **Methods** The chemical constituents of *S. hydrophyllacea* 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 literatures. **Results** A total of 18 compounds were isolated from the 90% ethanol extract of the stems and leaves of *S. hydrophyllacea*, which were identified as pomonic acid (1), euscaphic acid (2), dammaradienyl acetate (3), erythrodiol (4), lupenyl acetate (5), 30-oxo-lupeol (6), maslinic acid (7), 23-hydroxyursolic acid (8), β -amyrenone (9), acacetin (10), chrysoeriol (11), jaceosidin (12), kumatakenin (13), isosakuranetin (14), taxifolin (15), lyoniresinol (16), medioresinol (17), and balanophonin (18). Compounds 1—9 were triterpenoids, compounds 10—15 were flavonoids and compounds 16—18 were lignans. **Conclusion** All compounds are isolated from the genus *Scyphiphora* for the first time.

Key words: mangrove plant; *Scyphiphora hydrophyllacea* Gaertn. F.; triterpenoids; flavonoids; lignans; pomonic acid; euscaphic acid; dammaradienyl acetate; erythrodiol

收稿日期: 2019-10-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21967008); 国家自然科学基金资助项目 (21662011); 国家自然科学基金资助项目 (31660097); 海南省重点研发计划项目 (ZDYF2019049); 海口市重点研发计划项目 (2017050); 教育部创新团队项目 (IRT-16R19)

作者简介: 李玉洁, 女, 在读硕士, 主要从事活性天然产物的发现与应用研究工作。E-mail: liyujie1995@163.com

*通信作者 刘艳萍, 副教授, 主要从事天然活性物质的发现与应用研究工作。E-mail: liuyanpinghs@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

瓶花木 *Scyphiphora hydrophyllacea* Gaertn. F. 为茜草科瓶花木属植物, 该属仅 1 个种, 分布于亚洲南部至东南部, 南至加罗林群岛、澳大利亚和新喀里多尼亚。在我国主要分布于海南的琼山、文昌、万宁和崖县的热带海滨, 生于海边泥滩上, 为红树林树种之一^[1]。截止目前为止, 有关瓶花木中的化学成分及其药理活性的研究报道较少见^[2-10]。红树植物是热带、亚热带海区潮间带特有的高等植物, 为耐盐、常绿灌木或乔木, 因其特殊的生长环境, 在其化学成分和生物活性方面都有很多特殊性。为更好地开发和利用我国红树植物资源, 本课题组在前期研究中对瓶花木枝叶的 90%乙醇提取物的抗肿瘤活性进行了评价, 结果表明瓶花木的乙醇提取物具有显著的抗肿瘤活性。为更合理地开发利用该植物资源, 充分发挥其药用价值, 本课题组对其化学成分进行了系统研究, 从瓶花木枝叶的 90%乙醇提取物中分离得到了 18 个化合物, 分别鉴定为坡模酮酸 (pomonic acid, **1**)、蔷薇酸 (euscaphic acid, **2**)、达玛二烯醇乙酸酯 (dammaradienyl acetate, **3**)、古柯二醇 (erythrodil, **4**)、羽扇豆醇乙酸酯 (lupenyl acetate, **5**)、30-醛基羽扇豆醇 (30-oxo-lupeol, **6**)、山楂酸 (maslinic acid, **7**)、23-羟基熊果酸 (23-hydroxyursolic acid, **8**)、 β -香树脂酮 (β -amyrenone, **9**)、刺槐素 (acacetin, **10**)、金圣草黄素 (chrysoeriol, **11**)、棕矢车菊素 (jaceosidin, **12**)、熊竹山姜素 (kumatakenin, **13**)、异樱花素 (isosakuranetin, **14**)、花旗松素 (taxifolin, **15**)、lyoniresinol (**16**)、杜仲树脂酚 (medioresinol, **17**) 和蛇菰脂醛素 (balanophonin, **18**)。其中化合物 **1**~**9** 为三萜类化合物, **10**~**15** 为黄酮类化合物, **16**~**18** 为木脂素类化合物。所有化合物均为首次从瓶花木属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-400 型超导核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); 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); 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 μ m); 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 μ m, Merck 公司); N-1001 型旋转蒸发仪 (日本 EYELA 公司); 紫外分析暗箱 YOKO-ZX (武汉药科新技术开发有

限公司); 4001N 电子天平 (上海民桥精密科技仪器有限公司); 所用试剂均为分析纯试剂 (西陇化工股份有限公司)。

瓶花木枝叶于 2017 年 9 月采集于海南省文昌市清澜港红树林自然保护区, 经海南师范大学南药资源产业化关键技术研究海南省工程研究中心付艳辉研究员鉴定为茜草科瓶花木属植物瓶花木 *Scyphiphora hydrophyllacea* Gaertn. F. 的枝叶, 凭证标本 (SCHY20170902) 保存于海南师范大学热带药用资源化学教育部重点实验室标本室。

2 提取与分离

将阴干的瓶花木枝叶 5.8 kg 粉碎后用 90%乙醇冷浸提取 3 次, 每次冷浸 1 周, 合并提取液, 减压浓缩至无醇味后得总浸膏。总浸膏加水混悬, 依次分别用石油醚和醋酸乙酯进行萃取, 回收溶剂后得石油醚萃取部位 638.9 g 和醋酸乙酯萃取部位 268.7 g。取石油醚萃取部位 637.0 g 加粗硅胶 (100~200 目) 拌样, 上样于正相硅胶 (200~300 目) 柱, 以石油醚-丙酮 (95:5→30:70) 进行梯度洗脱, 得到 8 个流分 (Fr. 1~8)。Fr. 2 (46.8 g) 经反相硅胶 ODS 柱色谱分离, 以甲醇-水进行梯度洗脱 (55:45→100:0), 得到 7 个亚流分 (Fr. 2A~Fr. 2G)。Fr. 2B 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化 (氯仿-甲醇 50:50), 再经制备型 HPLC (乙腈-水 63:37) 制备得到化合物 **1** (7.3 mg)、**8** (6.8 mg)、**10** (21.6 mg) 和 **18** (62.5 mg); Fr. 2C 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化 (氯仿-甲醇 50:50), 再经制备型 HPLC (甲醇-水 72:28) 制备得到化合物 **2** (23.5 mg)、**6** (6.9 mg)、**13** (15.6 mg)、**14** (26.2 mg) 和 **17** (53.7 mg); Fr. 2D 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (85:15→40:60) 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 50:50), 再经制备型 HPLC (乙腈-水 68:32) 制备得到化合物 **3** (12.7 mg)、**7** (74.2 mg)、**12** (34.2 mg) 和 **16** (8.9 mg); Fr. 2E 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮 (80:20→50:50) 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 50:50), 再经制备型 HPLC (甲醇-水 78:22) 制备得到化合物 **4** (32.1 mg)、**5** (9.3 mg)、**9** (45.2 mg)、**11** (11.9 mg) 和 **15** (23.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 显色反应阳性; C₃₀H₄₆O₄, ESI-MS m/z : 471

$[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 5.59 (1H, s, H-12), 3.11 (1H, s, H-18), 1.72 (3H, s, 27-CH₃), 1.38 (3H, s, 29-CH₃), 1.09 (3H, s, 23-CH₃), 1.07 (3H, d, J = 6.0 Hz, 30-CH₃), 1.05 (3H, s, 26-CH₃), 1.00 (3H, s, 24-CH₃), 0.91 (3H, s, 25-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 216.0 (C-3), 180.7 (C-28), 139.9 (C-13), 127.3 (C-12), 72.7 (C-19), 55.3 (C-5), 54.6 (C-18), 48.2 (C-17), 48.0 (C-4), 46.8 (C-9), 41.9 (C-20), 41.7 (C-14), 39.9 (C-8), 38.7 (C-1), 37.9 (C-22), 36.7 (C-10), 33.8 (C-2), 33.6 (C-7), 29.0 (C-15), 27.2 (C-29), 27.9 (C-23), 26.7 (C-21), 26.4 (C-16), 24.3 (C-27), 24.0 (C-11), 21.8 (C-24), 20.0 (C-6), 16.9 (C-26), 16.7 (C-30), 15.1 (C-25)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[11], 故鉴定化合物 **1** 为坡模酮酸。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 显色反应阳性; $C_{30}H_{48}O_5$, ESI-MS m/z : 489 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 5.18 (1H, t, J = 3.2 Hz, H-12), 3.79 (1H, dt, J = 10.9, 4.3 Hz, H-2 β), 3.21 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-3 β), 1.19 (3H, s, 27-CH₃), 1.06 (3H, s, 29-CH₃), 0.90 (3H, s, 23-CH₃), 0.85 (3H, s, 26-CH₃), 0.81 (3H, d, J = 7.0 Hz, 30-CH₃), 0.71 (3H, s, 25-CH₃), 0.60 (3H, s, 24-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 182.7 (C-28), 140.4 (C-13), 129.8 (C-12), 79.9 (C-3), 74.0 (C-19), 67.2 (C-2), 55.3 (C-18), 49.8 (C-5), 48.9 (C-17), 48.2 (C-9), 43.1 (C-20), 42.9 (C-1), 42.7 (C-14), 41.5 (C-8), 39.6 (C-22), 39.4 (C-10), 39.1 (C-4), 34.4 (C-7), 29.8 (C-15), 29.4 (C-23), 27.7 (C-21), 27.3 (C-29), 27.0 (C-16), 25.3 (C-27), 24.9 (C-11), 23.1 (C-24), 19.8 (C-6), 18.0 (C-26), 17.3 (C-30), 17.0 (C-25)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[12], 故鉴定化合物 **2** 为蔷薇酸。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $C_{32}H_{52}O_2$, ESI-MS m/z : 469 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.21 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-24), 4.70 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-21), 4.48 (1H, m, H-3), 2.08, 1.76, 1.65, 1.00, 0.89, 0.87, 0.85, 0.82 (3H $\times$ 8, s, $CH_3\times$ 8); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 171.0 (CH_3CO), 152.7 (C-20), 131.3 (C-25), 124.6 (C-24), 107.4 (C-21), 81.3 (C-3), 55.9 (C-5), 51.2 (C-9), 49.4 (C-14), 48.0 (C-13), 45.5 (C-17), 40.6 (C-8), 38.7 (C-10), 37.9 (C-1), 37.0 (C-4), 35.3 (C-7), 34.1 (C-22), 31.3 (C-15), 28.9

(C-16), 27.9 (C-28), 27.0 (C-12), 26.0 (C-26), 24.9 (C-23), 23.8 (C-2), 21.6 (C-11), 21.3 (CH_3CO), 18.1 (C-6), 17.6 (C-27), 16.7 (C-19), 16.4 (C-18), 15.9 (C-30), 15.7 (C-29)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[13], 故鉴定化合物 **3** 为达玛二烯醇乙酸酯。

化合物 **4**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 显色反应呈阳性; $C_{30}H_{50}O_2$, ESI-MS m/z : 443 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.21 (1H, t, J = 4.2 Hz, H-12), 3.49 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-18 α), 3.22 (1H, m, H-3), 3.17 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-18 β), 1.21, 1.01, 0.97, 0.94, 0.90, 0.87, 0.80 (3H $\times$ 7, s, $CH_3\times$ 7); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 144.1 (C-13), 121.9 (C-12), 79.0 (C-3), 69.9 (C-28), 55.0 (C-5), 47.5 (C-17), 47.2 (C-9), 46.4 (C-19), 42.5 (C-18), 41.7 (C-14), 40.3 (C-8), 39.1 (C-4), 38.6 (C-1), 36.9 (C-10), 34.0 (C-21), 33.1 (C-29), 32.6 (C-7), 30.8 (C-22), 30.9 (C-20), 28.0 (C-23), 27.1 (C-2), 25.9 (C-27), 25.4 (C-15), 23.8 (C-11), 23.6 (C-30), 22.0 (C-16), 18.3 (C-6), 16.9 (C-26), 16.0 (C-24), 15.7 (C-25)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[14], 故鉴定化合物 **4** 为古柯二醇。

化合物 **5**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 显色反应阳性。 $C_{32}H_{52}O_2$, ESI-MS m/z : 469 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.69 (1H, brs, H-29 α), 4.58 (1H, brs, H-29 β), 4.51 (1H, dd, J = 11.8, 7.2 Hz, H-3), 2.09 (3H, s, CH_3CO), 1.69, 1.11, 1.04, 0.95, 0.89, 0.85, 0.80 (3H $\times$ 7, s, $CH_3\times$ 7); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 171.3 (CH_3CO), 151.0 (C-20), 109.7 (C-29), 81.1 (C-3), 55.9 (C-5), 51.0 (C-9), 48.9 (C-18), 48.7 (C-19), 42.9 (C-17), 42.6 (C-14), 39.9 (C-22), 39.6 (C-8), 38.4 (C-1), 38.1 (C-13), 37.5 (C-4), 37.0 (C-10), 35.6 (C-16), 35.0 (C-7), 29.6 (C-21), 28.0 (C-23), 27.5 (C-15), 25.6 (C-12), 23.5 (C-2), 21.9 (CH_3CO), 21.7 (C-11), 20.0 (C-30), 18.6 (C-6), 17.9 (C-28), 17.0 (C-25), 16.3 (C-26), 15.6 (C-24), 15.0 (C-27)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[15], 故鉴定化合物 **5** 为羽扇豆醇乙酸酯。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $C_{30}H_{48}O_2$, ESI-MS m/z : 441 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.52 (1H, brs, H-30), 6.23 (1H, brs, H-29 α), 5.91 (1H, brs, H-29 β), 3.18 (1H, dd, J = 10.8, 5.0 Hz, H-3), 0.99, 0.93, 0.88,

0.79, 0.76, 0.70 (3H×6, s, CH₃×6); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 194.9 (C-30), 157.0 (C-20), 132.9 (C-29), 79.1 (C-3), 55.0 (C-5), 51.3 (C-18), 49.9 (C-9), 43.0 (C-17), 42.8 (C-14), 41.0 (C-8), 39.9 (C-22), 39.3 (C-4), 39.0 (C-1), 38.1 (C-13), 36.9 (C-10), 36.8 (C-19), 35.5 (C-16), 34.4 (C-7), 33.1 (C-21), 27.9 (C-23), 27.7 (C-12), 27.5 (C-15), 27.2 (C-2), 20.9 (C-11), 18.7 (C-6), 18.0 (C-28), 15.9 (C-25), 15.7 (C-26), 15.2 (C-24), 14.1 (C-27)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为 30-醛基羽扇豆醇。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 显色反应阳性; C₃₀H₄₈O₄, ESI-MS *m/z*: 473 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ: 5.49 (1H, t, *J* = 3.8, H-12), 1.38, 1.27, 1.08, 1.02, 0.98, 0.95, 0.89 (3H×7, s, CH₃×7); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ: 179.9 (C-28), 145.0 (C-13), 123.0 (C-12), 84.1 (C-3), 69.0 (C-2), 56.4 (C-5), 48.5 (C-9), 47.9 (C-19), 47.1 (C-17), 46.6 (C-1), 42.7 (C-14), 41.9 (C-18), 40.1 (C-8), 39.7 (C-4), 38.6 (C-10), 34.3 (C-21), 33.7 (C-29), 33.6 (C-22), 33.3 (C-7), 30.9 (C-20), 29.8 (C-23), 28.6 (C-15), 27.0 (C-27), 24.1 (C-16), 23.8 (C-30), 23.5 (C-11), 19.1 (C-6), 17.9 (C-26), 17.6 (C-24), 17.0 (C-25)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[17], 故鉴定化合物 **7** 为山楂酸。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 显色反应阳性; C₃₀H₄₈O₄, ESI-MS *m/z*: 473 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.52 (1H, t, *J* = 4.2 Hz, H-12), 4.21 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-3), 4.18 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-23α), 3.69 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-23β), 2.61 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-18), 1.98 (3H, s, H-27), 1.82 (3H, s, H-24), 1.10 (3H, s, H-25), 1.05 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-29), 1.01 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, d, *J* = 5.8 Hz, H-30); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 180.1 (C-28), 139.3 (C-13), 125.6 (C-12), 79.3 (C-3), 65.9 (C-23), 53.6 (C-18), 48.8 (C-9), 48.6 (C-17), 48.1 (C-5), 43.0 (C-4), 42.6 (C-14), 40.0 (C-8), 39.7 (C-19), 39.2 (C-20), 38.9 (C-1), 38.7 (C-10), 37.5 (C-22), 33.5 (C-7), 30.8 (C-21), 28.6 (C-15), 25.9 (C-2), 25.0 (C-16), 23.8 (C-11), 23.5 (C-27), 21.1 (C-30), 18.2 (C-6), 17.8 (C-26), 17.6 (C-29), 16.9 (C-25), 16.1 (C-24)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为 23-羟基

熊果酸。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 显色反应阳性; C₃₀H₄₈O, ESI-MS *m/z*: 425 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.41 (1H, t, *J* = 4.0 Hz, H-12), 1.21, 1.13, 1.10, 1.05, 1.00, 0.97, 0.88, 0.86 (3H×8, s, CH₃×8); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 218.0 (C-3), 145.7 (C-13), 121.9 (C-12), 56.1 (C-5), 47.8 (C-4), 47.4 (C-18), 47.0 (C-9), 46.9 (C-19), 41.9 (C-14), 40.0 (C-8), 39.2 (C-1), 37.3 (C-22), 36.9 (C-10), 34.7 (C-21), 34.2 (C-2), 33.7 (C-29), 32.6 (C-17), 32.2 (C-7), 30.9 (C-20), 29.1 (C-28), 27.1 (C-16), 26.8 (C-23), 26.5 (C-15), 25.9 (C-27), 24.2 (C-11), 24.0 (C-30), 21.7 (C-24), 20.4 (C-6), 17.6 (C-26), 16.1 (C-25)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[19], 故鉴定化合物 **9** 为 β-香树树脂酮。

化合物 **10**: 淡黄色无定形粉末, FeCl₃ 试液显色反应阳性; C₁₆H₁₂O₅, ESI-MS *m/z*: 285 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.92 (1H, s, 5-OH), 8.10 (2H, dd, *J* = 7.2, 1.8 Hz, H-2', 6'), 7.11 (2H, dd, *J* = 7.2, 1.8 Hz, H-3', 5'), 6.88 (1H, s, H-3), 6.51 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.22 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 3.89 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 182.0 (C-4), 164.4 (C-7), 163.3 (C-2), 162.4 (C-9), 161.6 (C-4'), 157.6 (C-5), 128.4 (C-2', 6'), 122.9 (C-1), 114.7 (C-3', 5'), 104.0 (C-10), 103.7 (C-3), 98.9 (C-8), 94.1 (C-6)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[20], 故鉴定化合物 **10** 为刺槐素。

化合物 **11**: 淡黄色无定形粉末, FeCl₃ 试液显色反应阳性; C₁₆H₁₂O₆, ESI-MS *m/z*: 301 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.91 (1H, s, 5-OH), 7.58 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 7.48 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.86 (1H, s, H-3), 6.51 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.22 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 182.1 (C-4), 164.3 (C-7), 164.0 (C-2), 161.2 (C-5), 157.6 (C-9), 151.1 (C-4'), 148.0 (C-3'), 121.7 (C-1'), 120.6 (C-6'), 115.8 (C-5'), 110.2 (C-2'), 104.1 (C-10), 103.5 (C-3), 99.7 (C-6), 94.0 (C-8), 56.0 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[21], 故鉴定化合物 **11** 为金圣草黄素。

化合物 **12**: 淡黄色无定形粉末, FeCl₃ 试液显色反应阳性; C₁₇H₁₄O₇, ESI-MS *m/z*: 331 [M+H]⁺;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.08 (1H, s, 5-OH), 10.69 (1H, s, 7-OH), 10.01 (1H, s, 4'-OH), 7.58 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.00 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.93 (1H, s, H-3), 6.62 (1H, s, H-8), 3.89 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.81 (3H, s, 6-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 182.1 (C-4), 163.7 (C-2), 157.4 (C-7), 152.8 (C-5), 152.6 (C-9), 151.0 (C-4'), 148.1 (C-3'), 131.3 (C-6), 121.7 (C-1'), 120.3 (C-6'), 116.0 (C-5'), 110.4 (C-2'), 103.9 (C-10), 94.8 (C-8), 60.1 (4'-OCH₃), 56.2 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[22], 故鉴定化合物 **12** 为棕矢车菊素。

化合物 **13**: 淡黄色无定形粉末, FeCl_3 试液显色反应阳性; $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 315 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 12.72 (1H, s, 5-OH), 8.03 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2', 6'), 7.02 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.28 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.91 (3H, s, 7-OCH₃), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 178.8 (C-4), 165.0 (C-7), 161.9 (C-9), 159.2 (C-2), 156.7 (C-5), 156.1 (C-4'), 138.6 (C-3), 130.1 (C-2', 6'), 121.9 (C-1'), 115.8 (C-3', 5'), 105.9 (C-10), 97.7 (C-6), 91.9 (C-8), 55.8 (3-OCH₃), 55.67 (7-OCH₃)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[23], 故鉴定化合物 **13** 为熊竹山姜素。

化合物 **14**: 白色无定型粉末, FeCl_3 试液显色反应阳性; $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$, ESI-MS m/z : 287 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.12 (1H, s, 5-OH), 10.79 (1H, s, 7-OH), 7.39 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, $J = 2', 6'$), 6.97 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3', 5'), 5.89 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.84 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.52 (1H, d, $J = 12.2, 2.8$ Hz, H-2), 3.79 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.31 (1H, dd, $J = 16.8, 12.2$ Hz, H-3 α), 2.72 (1H, dd, $J = 16.8, 2.8$ Hz, H-3 β); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 196.2 (C-4), 166.8 (C-7), 163.8 (C-5), 163.0 (C-9), 159.6 (C-4'), 130.7 (C-17), 128.4 (C-2', 6'), 113.9 (C-3', 5'), 102.0 (C-10), 96.1 (C-6), 94.9 (C-8), 78.1 (C-2), 55.4 (4'-OCH₃), 41.8 (C-3)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[24], 故鉴定化合物 **14** 为对异樱花素。

化合物 **15**: 白色无定型粉末, FeCl_3 试液显色反应阳性; $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7$, ESI-MS m/z : 305 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 11.83 (1H, s,

OH-5), 7.11 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.83 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 5.93 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.89 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 4.98 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-2), 4.57 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 198.1 (C-4), 168.4 (C-7), 164.0 (C-5), 163.9 (C-9), 146.4 (C-4'), 145.7 (C-3'), 130.0 (C-1'), 120.7 (C-6'), 116.1 (C-2'), 116.0 (C-5'), 101.3 (C-10), 97.1 (C-6), 95.9 (C-8), 84.4 (C-2), 73.0 (C-3)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[25], 故鉴定化合物 **15** 为花旗松素。

化合物 **16**: 白色无定形粉末, FeCl_3 试液显色反应阳性; $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8$, ESI-MS m/z : 421 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.51 (1H, s, H-2'), 6.37 (2H, s, H-2, 6), 3.99 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7), 3.92 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.80 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.75 (1H, m, H-9 α), 3.71 (1H, m, H-9' α), 3.59 (1H, m, H-9 β), 3.48 (1H, dd, $J = 11.8, 6.8$ Hz, H-9 β), 3.29 (3H, s, 5'-OCH₃), 2.58 (2H, m, H-7'), 1.87 (1H, m, H-8), 1.69 (1H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 147.1 (C-3), 146.4 (C-3'), 145.7 (C-5'), 138.2 (C-1), 136.9 (C-4'), 133.0 (C-4), 128.9 (C-1'), 125.4 (C-6'), 105.9 (C-2'), 105.6 (C-6), 66.7 (C-9'), 64.0 (C-9), 59.7 (5'-OCH₃), 56.6 (3, 5-OCH₃), 55.9 (3'-OCH₃), 49.6 (C-8), 43.0 (C-7), 40.5 (C-8'), 33.7 (C-7')。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[26], 故鉴定化合物 **16** 为 lyoniresinol。

化合物 **17**: 白色无定型粉末, FeCl_3 试液显色反应阳性; $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_7$, ESI-MS m/z : 389 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.49 (1H, s, 4-OH), 7.12 (1H, s, 4'-OH), 6.98 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.88 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.69 (2H, s, H-2', 6'), 4.72 (2H, d, $J = 4.6$ Hz, H-7, 7'), 4.22 (2H, m, H-9 α , 9' α), 3.91 (2H, m, H-9 β , 9' β), 3.78 (3H, s, 3-OCH₃), 3.74 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.08 (2H, m, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 145.0 (C-3', 5'), 148.5 (C-3), 146.9 (C-4), 136.4 (C-4'), 134.4 (C-1), 133.3 (C-1'), 119.8 (C-6), 115.7 (C-5), 110.8 (C-2), 104.8 (C-2', 6'), 87.0 (C-7'), 86.8 (C-7), 72.7 (C-9'), 72.5 (C-9), 56.9 (3', 5'-OCH₃), 56.5 (3-OCH₃), 55.6 (C-8), 55.4 (C-8')。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[27], 故鉴定化合物 **17** 为杜仲树脂酚。

化合物 **18**: 白色无定形粉末, FeCl_3 试液显色反应阳性; $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 357 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.70 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9'), 7.47 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7'), 7.21 (1H, s, H-6'), 7.11 (1H, s, H-2), 6.88 (3H, m, H-2', 5, 6), 6.59 (1H, dd, $J = 15.8, 7.8$ Hz, H-8'), 5.70 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7), 3.97 (3H, s, 5'- OCH_3), 3.88 (2H, m, H-9), 3.85 (3H, s, 3- OCH_3), 3.67 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 194.2 (C-9'), 153.4 (C-7'), 151.7 (C-4'), 145.0 (C-5'), 146.9 (C-5), 145.8 (C-4), 132.2 (C-1), 129.2 (C-3'), 128.3 (C-1'), 126.5 (C-8'), 122.4 (C-6'), 119.6 (C-6), 118.2 (C-2'), 114.7 (C-3), 109.0 (C-2), 88.9 (C-7), 64.0 (C-9), 56.3 (3- OCH_3), 55.9 (5'- OCH_3), 52.8 (C-8)。以上数据与文献中报道的数据基本一致^[28], 故鉴定化合物 **18** 为蛇菰脂醛素。

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: 第71(1)卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 戴好富, 梅文莉, 吴 娇, 等. 红树植物瓶花木的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2006, 41(19): 1452-1454.
- [3] 陶曙红, 潘剑宇, 漆淑华, 等. 瓶花木化学成分的研究 [J]. 中草药, 2007, 38(3): 348-350.
- [4] 曾艳波, 梅文莉, 庄 令, 等. 红树林植物瓶花木中的细胞毒活性成分 [J]. 热带亚热带植物学报, 2007, 15(3): 249-252.
- [5] 陶曙红, 高广春, 漆淑华, 等. 瓶花木化学成分的研究 (II) [J]. 中药材, 2009, 32(5): 712-714.
- [6] 曾艳波, 梅文莉, 刘寿柏, 等. 红树林植物瓶花木中的细胞毒活性成分 (II) [J]. 热带亚热带植物学报, 2011, 19(6): 561-564.
- [7] Zeng Y B, Mei W L, Zhao Y X, *et al.* Two new epimeric pairs of iridoid from mangrove plant *Scyphiphora hydrophyllacea* [J]. *Chin Chem Lett*, 2007, 18(12): 1509-1511.
- [8] Tao S H, Qi S H, Zhang S, *et al.* Scyphiphorins C and D, two new iridoid glycosides from the Chinese mangrove *Scyphiphora hydrophyllacea* [J]. *Heterocycles*, 2009, 78(6): 1557-1562.
- [9] Zeng Y B, Mei W L, Wang H, *et al.* Scyphiphin D, a new iridoid glucoside dimer from *Scyphiphora hydrophyllacea* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2010, 12(11): 1010-1014.
- [10] Feng C L, Gong M F, Zeng Y B, *et al.* Scyphiphin C, a new iridoid from *Scyphiphora hydrophyllacea* [J]. *Molecules*, 2010, 15(4): 2473-2477.
- [11] 周 荧, 刘艳丽, 李笑然, 等. 茶叶中三萜及其苷类化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(9): 1990-1994.
- [12] 代华年, 马国需, 邹节明, 等. 金樱子根三萜类的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(3): 374-378.
- [13] 徐 菁, 高鸿悦, 马淑丽, 等. 马兰化学成分及生物活性研究 [J]. 中草药, 2014, 45(22): 3246-3250.
- [14] 高慧媛, 吴立军, 黑柳正典. 光皮木瓜的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2003, 1(2): 82-84.
- [15] 刘金磊, 潘争红, 苏 涛, 等. 壮药干花豆枝叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(6): 1071-1074.
- [16] 王 蓓, 梅文莉, 左文健, 等. 白花地胆草的抗菌活性成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2012, 20(4): 413-417.
- [17] 冯萌萌, 张艳侠, 夏 兵, 等. 滇虎榛叶的化学成分及其抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2013, 44(19): 2650-2656.
- [18] 李路军, 虞丽娟, 吴正治, 等. 柔荑香茶菜醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(3): 339-343.
- [19] 廖时余, 蒋建勤. 黄瑞香茎皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(7): 1263-1266.
- [20] 杨念云, 段金彪, 李 萍, 等. 连钱草的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(2): 98-100.
- [21] Tai B H, Cuong N M, Huong T T, *et al.* Chrysoeriol isolated from the leaves of *Eurya ciliata* stimulates proliferation and differentiation of osteoblastic MC3T3-E1 cells [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2009, 11(9): 817-823.
- [22] Martínez V, Barbera O, Sanchez-Parareda J, *et al.* Phenolic and acetylenic metabolites from *Artemisia ASSOANA* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(9): 2619-2624.
- [23] 高 丽, 林朝展, 祝晨陈. 长柄紫珠化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(7): 1289-1292.
- [24] 袁经权, 杨峻山, 缪剑华. 飞机草化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(12): 1771-1773.
- [25] 魏建国, 杨大松, 陈维云, 等. 粤蛇葡萄的化学成分及其抗血管生成活性研究 [J]. 中草药, 2014, 45(7): 900-905.
- [26] 赵松峰, 张 晓, 师秀琴, 等. 石菖蒲的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2018, 53(8): 585-588.
- [27] 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.
- [28] 李江玲, 赵云丽, 秦徐杰, 等. 古钩藤茎叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(12): 1677-1681.