

半红树植物玉蕊枝叶化学成分研究

郭嘉铭^{1,2}, 于绍梅^{1,2}, 苏芹婷^{1,2}, 张 威^{1,2}, 戴莹莹^{1,2}, 刘艳萍^{1,2*}, 付艳辉^{1,2*}

1. 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

2. 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 研究半红树植物玉蕊 *Barringtonia racemosa* 枝叶中的化学成分。方法 综合运用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及制备型 HPLC 等方法进行系统分离和纯化, 根据化合物的理化性质和波谱学数据, 并通过与文献中报道的数据进行对照鉴定化合物的化学结构。结果 从半红树植物玉蕊枝叶的 90%乙醇提取物中分离得到了 17 个化合物, 分别鉴定为白杨素 (1)、阿亚黄素 (2)、芫花素 (3)、鼠李柠檬素 (4)、小麦黄素 (5)、五桠果素 (6)、5,3'-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮 (7)、5,7,3',4'-四甲氧基黄酮 (8)、5-羟基-6,7,8,3',4'-五甲氧基黄酮 (9)、petasitolone (10)、sarmentol F (11)、dehydrovomifoliol (12)、blumenol A (13)、10-hydroxyaristolol-9-one (14)、麦珠子酸 (15)、齐墩果内酯 (16) 和 11,12-去氢熊果酸内酯 (17)。结论 所有化合物均为首次从玉蕊属植物中分离得到。

关键词: 半红树植物; 玉蕊; 黄酮; 倍半萜; 三萜; 白杨素; 芫花素; 小麦黄素; 5,7,3',4'-四甲氧基黄酮; 麦珠子酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)23-5690-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.23.008

Chemical constituents from stems and leaves of semi-mangrove plant, *Barringtonia racemosa*

GUO Jia-ming^{1,2}, YU Xiao-mei^{1,2}, SU Qin-ting^{1,2}, ZHANG Wei^{1,2}, DAI Ying-ying^{1,2}, LIU Yan-ping^{1,2}, FU Yan-hui^{1,2}

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

2. 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 semi-mangrove plant, *Barringtonia racemosa*. **Methods** The chemical constituents of *B. racemosa* 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 17 compounds were isolated from the 90% ethanol extract of the stems and leaves of *B. racemosa*, which were identified as chrysin (1), ayanin (2), genkwanin (3), rhamnocitrin (4), tricetin (5), dillenetin (6), 5,3'-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (7), 5,7,3',4'-tetramethoxyflavone (8), 5-hydroxy-6,7,8,3',4'-pentamethoxy flavone (9), petasitolone (10), sarmentol F (11), dehydrovomifoliol (12), blumenol A (13), 10-hydroxyaristolol-9-one (14), alphitolic acid (15), oleanolic lactone (16), and 11,12-dehydrooursolic acid lactone (17). **Conclusion** All compounds are isolated from the genus *Barringtonia* for the first time.

Key words: semi-mangrove; *Barringtonia racemosa* (L.) Spreng; flavonoids; sesquiterpenes; triterpenoids; chrysin; genkwanin; tricetin; 5,7,3',4'-tetramethoxyflavone; alphitolic acid

收稿日期: 2019-11-02

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: 郭嘉铭, 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: guojiaming402@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: fuyanhui80@163.com

玉蕊科 (Lecythidaceae) 玉蕊属 *Barringtonia* J. R. et Forst. 植物全世界约 40 种, 分布于亚洲、非洲和大洋洲的热带和亚热带地区, 我国有 3 种, 常见于海南、台湾和云南等省区^[1]。玉蕊 *Barringtonia racemosa* (L.) Spreng 为玉蕊科玉蕊属植物, 广泛分布于亚洲、非洲和大洋洲的热带和亚热带地区, 在我国主要分布于海南省和台湾省, 生于滨海地区林中, 为常见的木本半红树植物之一^[1]。玉蕊作为民间草药用药历史悠久, 其根可退热, 其果实可止咳, 疗效显著。截止目前为止, 有关玉蕊的化学成分及其药理活性的研究报道较为罕见^[2-4]。为了更好地开发和利用我国半红树植物资源, 本课题组在前期研究中对玉蕊枝叶的 90%乙醇提取物的抗肿瘤活性进行了评价, 活性评价结果表明玉蕊的 90%乙醇提取物具有显著的抗肿瘤活性。为了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, 从玉蕊枝叶的 90%乙醇提取物中分离得到了 17 个化合物, 分别鉴定为白杨素 (chrysin, **1**)、阿亚黄素 (ayanin, **2**)、茺花素 (genkwanin, **3**)、鼠李柠檬素 (rhamnocitrin, **4**)、小麦黄素 (tricin, **5**)、五桠果素 (dillenetin, **6**)、5,3'-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮 (5,3'-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone, **7**)、5,7,3',4'-四甲氧基黄酮 (5,7,3',4'-tetramethoxyflavone, **8**)、5-羟基-6,7,8,3',4'-五甲氧基黄酮 (5-hydroxy-6,7,8,3',4'-pentamethoxyflavone, **9**)、petasitolone (**10**)、sarmentol F (**11**)、dehydrovomifoliol (**12**)、blumenol A (**13**)、10-hydroxyaristolan-9-one (**14**)、麦珠子酸 (alphitolic acid, **15**)、齐墩果内酯 (oleanolic lactone, **16**) 和 11,12-去氢熊果酸内酯 (11,12-dehydrousolic acid lactone, **17**)。所有化合物均为首次从玉蕊属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Finnigan LCQ Advantange MAX 质谱仪 (美国热电公司); 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); 中低压制备色谱 (瑞士 Buchi 公司); Sephadex LH-20 (美国 Amersham Biosciences 公司); 薄层硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); ODS 柱色谱材料 (C₁₈, 10~40 μm, Merck 公司); YOKO-ZX 紫外分析暗箱 (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); 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)。

玉蕊枝叶于 2016 年 10 月采集于海南省海口市东寨港红树林国家级自然保护区, 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玉蕊科玉蕊属植物玉蕊 *Barringtonia racemosa* (L.) Spreng 的枝叶, 凭证标本 (BARA20161001) 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

将阴干的玉蕊枝叶 9.2 kg 粉碎后用 90%乙醇冷浸提取 3 次, 每次冷浸提取 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 589.7 g 和醋酸乙酯萃取部位 468.2 g。取石油醚萃取部位 588.5 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-醋酸乙酯 (90:10→40:60) 进行梯度洗脱, 得到 10 个流分 (Fr. 1~10)。Fr. 5 (63.2 g) 经反相硅胶 ODS 柱色谱分离, 以甲醇-水进行梯度洗脱 (60:40→100:0), 得到 8 个亚流分 (Fr. 5A~5H)。Fr. 5B 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化 (氯仿-甲醇 30:70), 再经制备型 HPLC (甲醇-水 73:27) 制备得到化合物 **1** (21.6 mg)、**2** (53.2 mg)、**11** (42.9 mg) 和 **14** (23.8 mg); Fr. 5C 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化 (氯仿-甲醇 30:70), 再经制备型 HPLC (乙腈-水 65:25) 制备得到化合物 **3** (8.5 mg)、**4** (9.2 mg)、**12** (42.6 mg) 和 **15** (26.9 mg); Fr. 5D 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 30:70), 再经制备型 HPLC (甲醇-水 67:33) 制备得到化合物 **5** (32.6 mg)、**8** (75.2 mg)、**9** (15.5 mg) 和 **13** (14.6 mg); Fr. 5E 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮 (90:10→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 30:70), 再经制备型 HPLC (乙腈-水 58:42) 制备得到化合物 **6** (32.1 mg)、**7** (5.9 mg)、**10** (7.8 mg)、**16** (98.3 mg) 和 **17** (62.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色无定形粉末, FeCl₃ 试液显色反应和盐酸-镁粉试液显色反应阳性; C₁₅H₁₀O₄,

ESI-MS m/z : 255 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.88 (1H, s, 5-OH), 11.06 (1H, s, 7-OH), 8.09 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 7.62 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.97 (1H, s, H-3), 6.58 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.9 (C-4), 164.7 (C-7), 163.4 (C-2), 161.8 (C-5), 157.7 (C-9), 132.1 (C-4'), 130.9 (C-1'), 129.3 (C-3', 5'), 126.6 (C-2', 6'), 105.5 (C-3), 104.0 (C-10), 99.1 (C-6), 94.3 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为白杨素。

化合物 **2**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁显色反应阳性; $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$, ESI-MS m/z : 345 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.73 (1H, s, 5-OH), 7.71 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.62 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 7.00 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.68 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.32 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃), 3.85 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.0 (C-4), 165.1 (C-7), 161.3 (C-9), 156.6 (C-5), 155.9 (C-4'), 150.4 (C-2), 146.6 (C-3'), 138.0 (C-3), 122.8 (C-1'), 119.3 (C-6'), 115.6 (C-2'), 111.9 (C-5'), 105.6 (C-10), 98.1 (C-6), 92.1 (C-8), 59.8 (3-OCH₃), 56.1 (4'-OCH₃), 55.7 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为阿亚黄素。

化合物 **3**: 淡黄色无定形粉末, FeCl_3 试液显色反应和盐酸-镁粉试液显色反应阳性; $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$, ESI-MS m/z : 285 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.03 (1H, s, 5-OH), 10.43 (1H, s, 4'-OH), 7.98 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 7.02 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.86 (1H, s, H-3), 6.80 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.92 (3H, s, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.9 (C-4), 165.4 (C-7), 164.0 (C-2), 161.3 (C-9), 161.4 (C-4'), 157.3 (C-5), 128.8 (C-2', 6'), 121.0 (C-1'), 115.9 (C-3', 5'), 104.3 (C-10), 103.1 (C-3), 98.0 (C-6), 92.9 (C-8), 56.3 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为芫花素。

化合物 **4**: 淡黄色无定形粉末, FeCl_3 试液显色反应和盐酸-镁粉试液显色反应阳性; $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 301 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.46 (1H, s, 5-OH), 9.98 (1H, s, 4'-OH), 9.63 (1H, s, 3-OH), 8.07 (2H, d, $J = 8.2$ Hz,

H-2', 6'), 6.87 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3', 5'), 6.72 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.30 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.79 (3H, s, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 176.0 (C-4), 164.8 (C-7), 160.2 (C-9), 159.3 (C-5), 156.1 (C-4'), 147.2 (C-2), 136.1 (C-3), 130.0 (C-2', 6'), 121.8 (C-1'), 115.7 (C-3', 5'), 104.3 (C-10), 97.8 (C-6), 92.1 (C-8), 56.2 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为鼠李柠檬素。

化合物 **5**: 淡黄色无定形粉末, FeCl_3 试液显色反应和盐酸-镁粉试液显色反应阳性; $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7$, ESI-MS m/z : 331 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.93 (1H, s, 5-OH), 11.02 (1H, s, 7-OH), 7.29 (2H, s, H-2', 6'), 6.98 (1H, s, H-3), 6.63 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.89 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.0 (C-4), 164.4 (C-7), 163.9 (C-2), 161.6 (C-9), 157.1 (C-5), 148.4 (C-3', 5'), 139.8 (C-4'), 120.6 (C-1'), 104.3 (2', 6'), 104.1 (C-10), 104.0 (C-3), 99.1 (C-6), 94.4 (C-8), 56.6 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为小麦黄素。

化合物 **6**: 淡黄色无定形粉末, FeCl_3 试液显色反应和盐酸-镁粉试液显色反应阳性; $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7$, ESI-MS m/z : 331 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.56 (1H, s, 5-OH), 7.82 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6'), 7.75 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.18 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.51 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6), 3.85 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.81 (3H, s, 3'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 176.1 (C-4), 163.9 (C-7), 160.7 (C-5), 156.2 (C-9), 150.7 (C-4'), 148.8 (C-3'), 146.0 (C-2), 136.2 (C-3), 123.7 (C-1'), 121.6 (C-6'), 111.8 (C-2'), 111.1 (C-5'), 103.3 (C-10), 98.6 (C-6), 94.0 (C-8), 56.3 (4'-OCH₃), 56.0 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 鉴定化合物 **6** 为五桠果素。

化合物 **7**: 淡黄色无定形粉末, FeCl_3 试液显色反应和盐酸-镁粉试液显色反应阳性; $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 315 $[M+H]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.58 (1H, s, 5-OH), 9.02 (1H, s, 3'-OH), 7.53 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 7.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.11 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.69 (1H, s, H-3), 6.65 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.31 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.92 (3H, s, 7-OCH₃), 3.79

(3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 181.9 (C-4), 165.6 (C-7), 164.0 (C-2), 161.1 (C-5), 157.8 (C-9), 151.0 (C-4'), 147.0 (C-3'), 122.8 (C-1'), 118.9 (C-6'), 112.7 (C-2'), 112.3 (C-5'), 104.8 (C-10), 104.0 (C-3), 98.5 (C-6), 93.2 (C-8), 56.6 (4'-OCH₃), 56.0 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为 5,3'-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮。

化合物 **8**: 淡黄色无定形粉末, 盐酸-镁粉试液显色反应阳性; C₁₉H₁₈O₆, ESI-MS *m/z*: 343 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.48 (1H, dd, *J* = 8.6, 2.0 Hz, H-6'), 7.33 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-5'), 6.58 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.29 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 4.00 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.98 (3H, s, 5-OCH₃), 3.95 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 177.9 (C-4), 163.9 (C-7), 160.8 (C-2), 160.7 (C-5), 159.8 (C-9), 152.0 (C-4'), 149.5 (C-3'), 124.0 (C-1'), 120.1 (C-6'), 111.0 (C-5'), 109.6 (C-10), 108.9 (C-2'), 108.1 (C-3), 96.7 (C-6), 92.9 (C-8), 56.7 (4'-OCH₃), 56.4 (5-OCH₃), 56.0 (3'-OCH₃), 55.5 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为 5,7,3',4'-四甲氧基黄酮。

化合物 **9**: 淡黄色无定形粉末, FeCl₃ 试液显色反应和盐酸-镁粉试液显色反应阳性; C₂₀H₂₀O₈, ESI-MS *m/z*: 389 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.13 (1H, s, 5-OH), 7.60 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 7.41 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.98 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.58 (1H, s, H-3), 4.11 (3H, s, 6-OCH₃), 4.02 (3H, s, 7-OCH₃), 4.00 (3H, s, 8-OCH₃), 3.98 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.96 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 183.0 (C-4), 164.1 (C-2), 152.9 (C-4'), 152.5 (C-7), 150.0 (C-3'), 149.7 (C-9), 145.9 (C-5), 136.1 (C-6), 132.9 (C-8), 123.9 (C-1'), 120.1 (C-6'), 111.8 (C-5'), 109.3 (C-2'), 106.9 (C-10), 104.1 (C-3), 62.6 (6-OCH₃), 62.1 (7'-OCH₃), 61.1 (8-OCH₃), 56.6 (3'-OCH₃), 56.3 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为 5-羟基-6,7,8,3',4'-五甲氧基黄酮。

化合物 **10**: 白色无定形粉末; C₁₅H₂₄O₂, ESI-MS *m/z*: 237 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.72 (1H, s, H-6), 3.49 (1H, s, 11-OH), 2.70 (1H, dd, *J* = 17.2, 12.8 Hz, H-9α), 2.32 (1H, dd, *J* = 17.2, 4.8

Hz, H-9β), 2.08 (1H, m, H-10), 1.59 (1H, m, H-4), 1.41 (6H, s, H-12, 13), 1.32~1.75 (6H, m, H₂-1, 2, 3), 1.12 (3H, s, H-15), 0.91 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-14); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 203.1 (C-8), 154.9 (C-6), 141.3 (C-7), 71.9 (C-11), 41.0 (C-9), 39.7 (C-10), 38.9 (C-5), 35.9 (C-4), 30.5 (C-3), 29.7 (C-12), 29.5 (C-13), 27.1 (C-2), 21.0 (C-15), 20.8 (C-1), 16.1 (C-14)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 petasitolone。

化合物 **11**: 白色无定形粉末; C₁₃H₂₄O₂, ESI-MS *m/z*: 213 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.52 (1H, dd, *J* = 15.8, 7.0 Hz, H-8), 5.26 (1H, dd, *J* = 15.8, 10.0 Hz, H-7), 4.31 (1H, m, H-9), 3.75 (1H, m, H-3), 2.02 (1H, m, H-2α), 1.82 (1H, m, H-4α), 1.69 (1H, m, H-4β), 1.45 (1H, m, H-5), 1.31 (1H, dd, *J* = 11.2, 10.0 Hz, H-6), 1.25 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-10), 1.18 (1H, dd, *J* = 12.2, 12.2 Hz, H-2β), 0.91 (3H, s, H-12), 0.85 (3H, s, H-11), 0.80 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-13); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 137.6 (C-8), 130.8 (C-7), 69.3 (C-9), 66.9 (C-3), 57.3 (C-6), 50.6 (C-2), 45.1 (C-4), 35.0 (C-1), 31.4 (C-12), 30.8 (C-5), 24.1 (C-10), 21.7 (C-11), 21.5 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为 sarmentol F。

化合物 **12**: 白色无定形粉末; C₁₃H₁₈O₃, ESI-MS *m/z*: 223 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.99 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 6.31 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8), 5.88 (1H, s, H-4), 2.69 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2α), 2.28 (3H, s, H-10), 2.19 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2β), 1.79 (3H, s, H-11), 0.99 (3H, s, H-12), 0.95 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 198.3 (C-3), 196.9 (C-9), 161.8 (C-5), 147.0 (C-7), 130.6 (C-8), 126.8 (C-4), 78.1 (C-6), 49.5 (C-2), 41.3 (C-1), 27.4 (C-10), 24.4 (C-12), 23.5 (C-13), 18.8 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为 dehydrovomifoliol。

化合物 **13**: 白色无定形粉末; C₁₃H₂₀O₃, ESI-MS *m/z*: 225 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.92 (1H, s, H-4), 5.81 (1H, dd, *J* = 16.0, 5.9 Hz, H-8), 5.69 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 4.36 (1H, m, H-9), 2.39 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2α), 2.18 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2β), 1.91 (3H, d, *J* = 1.2 Hz, H-13), 1.27 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-10), 1.03 (3H, s, H-12), 0.98 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 199.0 (C-3),

163.9 (C-5), 136.1 (C-8), 129.0 (C-7), 126.9 (C-4), 79.3 (C-6), 68.1 (C-9), 50.1 (C-2), 41.6 (C-1), 24.3 (C-10), 24.0 (C-12), 223.0 (C-11), 19.5 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为 blumenol A。

化合物 **14**: 白色无定形粉末; $C_{15}H_{24}O_2$, ESI-MS m/z : 237 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.09 (1H, dd, $J = 17.2, 9.0$ Hz, H-8 β), 2.31 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-8 α), 1.92 (1H, m, H-1 β), 1.68 (1H, m, H-2 β), 1.62 (1H, m, H-2 α), 1.51 (1H, m, H-4), 1.39 (1H, m, H-1 α), 1.20~1.29 (3H, m, H-3, 7), 1.17 (3H, s, H-15), 1.10 (3H, s, H-13), 1.07 (3H, s, H-12), 1.00 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-14), 0.82 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 215.8 (C-9), 78.0 (C-10), 47.1 (C-5), 35.0 (C-4), 34.7 (C-8), 31.1 (C-13), 29.8 (C-1), 28.9 (C-3), 28.7 (C-6), 22.9 (C-7), 22.8 (C-2), 21.0 (C-11), 18.6 (C-15), 16.9 (C-14), 16.7 (C-12)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为 10-hydroxyaristolane-9-one。

化合物 **15**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 显色反应阳性; $C_{30}H_{48}O_4$, ESI-MS m/z : 473 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.93 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-29 α), 4.68 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-29 β), 3.71 (1H, ddd, $J = 12.0, 9.8, 5.1$ Hz, H-2), 2.99 (1H, m, H-19), 2.82 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 2.32 (1H, ddd, $J = 13.0, 12.5, 3.8$ Hz, H-13), 1.72 (1H, t, $J = 12.0$ Hz, H-18), 1.52, 1.03, 1.00, 0.92, 0.90, 0.81 (3H $\times$ 6, s, $CH_3\times 6$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 178.1 (C-28), 150.7 (C-20), 110.6 (C-29), 82.0 (C-3), 67.4 (C-2), 56.0 (C-17), 55.7 (C-5), 50.8 (C-9), 49.5 (C-18), 47.0 (C-19), 46.9 (C-1), 42.6 (C-14), 40.9 (C-8), 39.3 (C-4), 39.0 (C-13), 38.0 (C-10), 36.8 (C-22), 34.6 (C-7), 32.7 (C-16), 30.1 (C-15), 29.7 (C-23), 29.3 (C-21), 26.4 (C-12), 21.9 (C-11), 19.8 (C-30), 19.0 (C-6), 18.1 (C-25), 17.7 (C-24), 16.5 (C-26), 14.8 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **15** 为麦珠子酸。

化合物 **16**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 显色反应阳性; $C_{30}H_{48}O_3$, ESI-MS m/z : 457 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.28 (1H, dd, $J = 11.2, 5.2$ Hz, H-3), 2.32 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H-18), 1.15, 1.10, 1.02, 1.02, 0.98, 0.95, 0.81 (3H $\times$ 7, s, $CH_3\times 7$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.7

(C-28), 88.0 (C-13), 78.9 (C-3), 54.7 (C-5), 53.0 (C-18), 51.0 (C-17), 50.1 (C-9), 43.6 (C-14), 38.7 (C-4), 38.5 (C-1), 38.0 (C-8), 34.7 (C-29), 34.4 (C-10), 34.0 (C-12), 32.7 (C-21), 31.7 (C-19), 31.1 (C-20), 30.9 (C-7), 30.7 (C-15), 27.7 (C-2), 27.1 (C-23), 26.9 (C-22), 24.0 (C-16), 19.3 (C-27), 19.0 (C-30), 18.6 (C-11), 18.0 (C-6), 17.7 (C-26), 17.5 (C-24), 15.5 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **16** 为齐墩果内酯。

化合物 **17**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 显色反应阳性; $C_{30}H_{46}O_3$, ESI-MS m/z : 455 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.03 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-11), 5.51 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-12), 3.22 (1H, dd, $J = 11.2, 4.6$ Hz, H-3), 1.21, 1.10, 1.01, 0.92, 0.79 (3H $\times$ 5, s, $CH_3\times 5$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 180.1 (C-28), 133.7 (C-12), 128.8 (C-11), 89.7 (C-13), 78.8 (C-3), 54.7 (C-5), 53.1 (C-18), 45.0 (C-9), 43.9 (C-17), 40.5 (C-8), 39.0 (C-1), 38.6 (C-14), 38.3 (C-10), 37.9 (C-4), 33.4 (C-29), 32.7 (C-21), 31.8 (C-7), 31.5 (C-20), 30.9 (C-15), 30.4 (C-19), 29.1 (C-23), 27.9 (C-2), 25.8 (C-22), 25.6 (C-30), 22.7 (C-16), 19.0 (C-27), 17.9 (C-6), 17.6 (C-26), 16.4 (C-24), 15.0 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **17** 为 11,12-去氢熊果酸内酯。

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 52 (2) 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [2] 黄建设, 赖小燕, 钟明君, 等. 红树植物玉蕊的化学成分和药理活性 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(2): 167-171.
- [3] 孙海燕, 龙丽娟, 吴 军. 红树植物玉蕊的化学成分研究 [J]. 中药材, 2006, 29(7): 671-672.
- [4] 夏 欢, 郑希龙, 王国华, 等. 半红树玉蕊化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41(13): 2460-2465.
- [5] 尚小雅, 李 帅, 王素娟, 等. 红绒毛羊蹄甲中的黄酮类成分 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 196-199.
- [6] 高 丽, 林朝展, 祝晨蓀. 长柄紫珠化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(7): 1289-1292.
- [7] 张 京, 况 斌, 刘 力, 等. 金荞麦块根化学成分的研究 [J]. 中草药, 2016, 45(7): 722-725.
- [8] 周兴栋, 程 淼, 余绍福, 等. 锡叶藤的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(2): 185-188.
- [9] Kuwabara H, Mouri K, Otsuka H, *et al.* Tricin from a Malagasy Connaraceous plant with potent antihistaminic

- activity [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(9): 1272-1275.
- [10] 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.
- [11] 单 晶, 王晓中, 马彦冬, 等. 九里香叶黄酮类成分的研究 I [J]. 中国药学杂志, 2015, 45(24): 1910-1912.
- [12] 王晓中, 马彦冬, 李绪文, 等. 九里香叶中甲氧基黄酮类化合物的 NMR 研究 [J]. 波谱学杂志, 2007, 24(3): 341-346.
- [13] 张援虎, 刘 颖, 胡 峻, 等. 薄荷中黄酮类成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(4): 512-514.
- [14] Naya K, Yoshimura F, Takagi I. The structure of petasitolone, a new constituent of *Petasites japonicus* [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1971, 44(11): 3165-3167.
- [15] Morikawa T, Zhang Y, Nakamura S, *et al*. Bioactive constituents from Chinese natural medicines. XXII. Absolute structures of new megastigmane glycosides, sedumosides E1, E2, E3, F1, F2, and G, from *Sedum sarmentosum* (Crassulaceae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(3): 435-441.
- [16] Hisahiro K, Masaki B, Toru O. Two new megastigmanes from the leaves of *Cucumis sativus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(1): 133-136.
- [17] Xu X H, Ruan B Q, Jiang S H, *et al*. Megastigmanes and flavonoid glycosides of *Equisetum debile* [J]. *Chin J Nat Med*, 2005, 3(2): 93-96.
- [18] Su H, Shi D Y, Li J, *et al*. Sesquiterpenes from *Laurencia similis* [J]. *Molecules*, 2009, 14(5): 1889-1897.
- [19] Aguirre M C, Delporte C, Backhouse N, *et al*. Topical anti-inflammatory activity of 2 α -hydroxy pentacyclitri-terpene acids from the leaves of *Ugni molinae* [J]. *Bioorg Med Chem*, 2006, 14(16): 5673-5677.
- [20] Rogelio P M, Mariano G F. Chemistry of *Hyptis mutabilis*: New pentacyclic triterpenoids [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(5): 996-998.
- [21] Savina A A, Sokolskaya T A, Zakharov V F. 11,12-Dehydrousolic acid lactone from leaves of *Eucalyptus viminalis* [J]. *Chem Nat Compd*, 1988, 24(2): 253-254.