

• 化学成分 •

云南沉香果壳的化学成分研究

孙 慧¹, 张云封¹, 霍会霞¹, 夏 晖¹, 王超超¹, 刘地发², 王章伟², 赵云芳¹, 屠鹏飞¹, 李 军^{1,3*}

1. 北京中医药大学中药学院 中药现代研究中心, 北京 100029

2. 江西青峰药业有限公司, 创新天然药物与中药注射剂国家重点实验室, 江西 赣州 341000

3. 中药品质评价北京市重点实验室, 北京 102488

摘要: 目的 研究云南沉香 *Aquilaria yunnanensis* 果壳的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱和半制备 HPLC 技术进行分离、纯化, 结合理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从云南沉香果壳的 95% 乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 *trans*-linalool-3,6-oxide-7-*O*- β -D-(6'-*O*-acetyl)-glucoside (1)、苯乙基-8-*O*- β -D-(6'-*O*-乙酰基)-葡萄糖苷 (2)、芒果苷 (3)、鸢尾酚酮-3,5-*C*- β -D-二葡萄糖苷 (4)、山柰酚-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (5)、木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (6)、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (7)、山柰酚-3-*O*- β -D-(6"-对-香豆酰基)-葡萄糖苷 (8)、香叶醇-1-*O*- β -D-葡萄糖苷 (9)、3-[2-甲酰基-5-(羟甲基)-1*H*-吡咯-1-基] 戊二酸 (10)、大麻酰胺 D (11)、淫羊藿次苷 D₂ (12)、松柏苷 (13)。结论 化合物 1 为新的单萜苷类化合物, 命名为云南沉香苷 C, 化合物 2 为新天然产物, 7、9~13 为首次从沉香属植物中分离得到, 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 云南沉香; 单萜苷; 二苯甲酮苷; 黄酮苷; *trans*-linalool-3,6-oxide-7-*O*- β -D-(6'-*O*-acetyl)-glucoside; 云南沉香苷 C; 大麻酰胺 D; 淫羊藿次苷 D₂; 松柏苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)01-0009-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.01.002

Chemical constituents from pericarps of *Aquilaria yunnanensis*

SUN Hui¹, ZHANG Yun-feng¹, HUO Hui-xia¹, XIA Hui¹, WANG Chao-chao¹, LIU Di-fa², WANG Zhang-wei², ZHAO Yun-fang¹, TU Peng-fei¹, LI Jun^{1,3}

1. Modern Research Center for Traditional Chinese Medicine, School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China

2. State Key Laboratory of Innovative Natural Medicine and Traditional Chinese Medicine Injections, Jiangxi Qingfeng Pharmaceutical Co., Ltd., Ganzhou 341000, China

3. Beijing Key Laboratory for Quality Evaluation of Chinese Meteria Medica, Beijing 102488, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the pericarps of *Aquilaria yunnanensis*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography, and semi-preparative HPLC. The structures of isolated compounds were identified by physicochemical properties and spectroscopic data. **Results** Thirteen compounds were isolated from the ethyl acetate layer of 95% EtOH extract of the pericarps of *A. yunnanensis*, and identified as *trans*-linalool-3,6-oxide-7-*O*- β -D-(6'-*O*-acetyl)-glucoside (1), phenethyl-8-*O*- β -D-(6'-*O*-acetyl)-glucoside (2), mangiferin (3), iriflophenone-3,5-*C*- β -D-diglucoside (4), kaempferol-3-*O*- β -D-glucoside (5), luteolin-7-*O*- β -D-glucoside (6), isorhamnetin-3-*O*- β -D-glucoside (7), kaempferol-3-*O*- β -D-(6"-*p*-coumaroyl)- β -D-glucoside (8), geraniol-1-*O*- β -D-glucoside (9), 3-[2-formyl-5-(hydroxymethyl)-1*H*-pyrrol-1-yl] pentanedioic acid (10), cannabisin D (11), icaraside D₂ (12), and coniferin (13). **Conclusion** Compound 1 is a new compound and compound 2 is a new natural product. Compounds 7, 9—13 were obtained from the *Aquilaria* genus for the first time. All compounds were firstly isolated from *A. yunnanensis*.

收稿日期: 2019-07-10

基金项目: 国家重点研发计划“中医药现代化研究”重点专项资助项目(2018YFC1706402); 国家中药标准化项目(ZYBZH-Y-GD-13-ZYY-2017-076); 创新天然药物与中药注射剂国家重点实验室开放课题(QFSKL2018001)

作者简介: 孙 慧(1992—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药药效物质基础。E-mail: bucm668@163.com

*通信作者 李 军, 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向为中药药效物质和质量评价。E-mail: drlj666@163.com

Key words: *Aquilaria yunnanensis* S. C. Huang; monoterpenoid glycoside; benzophenone glycoside; flavonoid glycoside; *trans*-linalool-3,6-oxide-7-*O*- β -*D*-(6'-*O*-acetyl)-glucoside; aquilariside C; cannabisin D; icariside D₂; coniferin

沉香为瑞香科 (Thymelaeaceae) 沉香属 *Aquilaria* Lam. 植物白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 含有树脂的木材, 具有行气止痛、温中止呕、纳气平喘的功效, 用于胸腹胀闷疼痛、胃寒呕吐呃逆、肾虚气逆喘急^[1]。沉香属植物全球共有 21 种^[2], 中国有 2 种, 白木香 *A. sinensis* (Lour.) Gilg 和云南沉香 *A. yunnanensis* S. C. Huang。云南沉香主产于西双版纳、普洱、德宏、临沧等地^[3], 茎皮药用能治疗消化不良、胃胀、气痛等^[4]。目前, 研究者多围绕含树脂的药用沉香展开研究, 而对非传统药用部位研究较少。本课题组前期发现, 云南沉香果壳 95%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位能够明显抑制脂多糖 (LPS) 诱导的 RAW 264.7 细胞释放一氧化氮 (NO), 并对其化学成分进行了研究, 分离鉴定了 8 个二苯甲酮苷类化合物^[5]。本实验继续对醋酸乙酯萃取部位进行化学成分研究, 分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 *trans*-linalool-3,6-oxide-7-*O*- β -*D*-(6'-*O*-acetyl)-glucoside (**1**)、苯乙基-8-*O*- β -*D*-(6'-*O*-乙酰基)-葡萄糖苷 [phenethyl-8-*O*- β -*D*-(6'-*O*-acetyl)-glucoside, **2**]、芒果苷 (mangiferin, **3**)、鸢尾酚酮-3,5-*C*- β -*D*-二葡萄糖苷 (iriflophenone 3,5-*C*- β -*D*-diglucoside, **4**)、山柰酚-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -*D*-glucoside, **5**)、木犀草素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (luteolin-7-*O*- β -*D*-glucoside, **6**)、异鼠李素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (isorhamnetin-3-*O*- β -*D*-glucoside, **7**)、山柰酚-3-*O*- β -*D*-(6"-对-香豆酰基)-葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*- β -*D*-(6"-*p*-coumaroyl)- β -*D*-glucoside, **8**]、香叶醇-1-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (geraniol-1-*O*- β -*D*-glucoside, **9**)、3-[2-甲酰基-5-(羟甲基)-1*H*-吡咯-1-基]戊二酸 (3-[2-formyl-5-(hydroxymethyl)-1*H*-pyrrol-1-yl] pentanedioic acid, **10**)、大麻酰胺 D (cannabisin D, **11**)、淫羊藿次苷 D₂ (icariside D₂, **12**)、松柏苷 (coniferin, **13**)。其中, 化合物 **1** 为新单萜苷类化合物, 命名为云南沉香苷 C; 化合物 **2** 为新天然产物, 化合物 **7**、**9**~**13** 为首次从沉香属植物中分离得到, 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

高效液相-离子阱-飞行时间质谱仪 (日本岛津公司); Q Exactive Plus 质谱仪 (美国赛默飞公司);

Varian 核磁共振仪 (美国 Varian 公司); Rudolph Autopol IV automatic polarimeter 旋光测定仪 (美国 Rudolph 公司); Shimadzu UV-2401PC 紫外可见分光光度仪 (日本岛津公司); Thermo Nicolet Nexus 470 FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪 (美国热电尼高力公司); Sephadex LH-20 填料 (瑞典 Amersham Biosciences 公司); 薄层色谱 GF₂₅₄ 硅胶预制板和柱色谱用硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋化工厂生产; 半制备型高效液相色谱仪 (日本岛津公司); 半制备 HPLC 色谱柱 (YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μ m); Acquity UPLC C₁₈ (75 mm×2.1 mm, 1.7 μ m); 提取分离所用石油醚、正己烷、醋酸乙酯、二氯甲烷、正丁醇、甲醇为色谱纯; 水为超纯水。

云南沉香果壳于 2015 年 8 月采自云南省德宏州芒市, 由北京中医药大学中药现代研究中心屠鹏飞教授鉴定为 *Aquilaria yunnanensis* S. C. Huang 的果壳。标本 (JLI-AY-201508) 存放于北京中医药大学中药学院中药现代研究中心。

2 提取与分离

云南沉香果壳 (10.0 kg), 粉碎后用 95%乙醇回流提取 (3×80 L, 每次 1.5 h), 提取液减压回收溶剂, 得到总浸膏 (1.1 kg)。取浸膏 1.0 kg, 用水分散, 依次用正己烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到正己烷部位 (26.4 g)、醋酸乙酯部位 (351.8 g)、正丁醇部位 (214.5 g) 和水部位 (217.6 g)。

醋酸乙酯部位 (200.0 g) 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离, 正己烷-醋酸乙酯 (15:1→1:5) 和二氯甲烷-甲醇 (12:1→1:1) 梯度洗脱得到 19 个流分 (Fr. A~S)。Fr. I 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (25:1→0:1) 洗脱后得到 12 个流分 (Fr. I1~I12), Fr. I3 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 正己烷-醋酸乙酯 (1:1) 洗脱后得到 4 个流分 (Fr. I3a~I3d), Fr. I3c 经半制备液相 (乙腈-水 15:85) 纯化后得到化合物 **10** (t_R =22.0 min, 4.1 mg); Fr. I12 经半制备液相 (乙腈-水 30:70) 分离纯化后得到化合物 **9** (t_R =22.0 min, 4.7 mg)。Fr. J 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (13:1→0:1) 洗脱后得到 7 个流分 (Fr. J1~J7), Fr. J2 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (3:2) 洗脱后得到 6 个流分 (Fr. J2a~J2f), Fr. J2d 经过反复硅

胶柱色谱分离, 正己烷-醋酸乙酯 (1:1→1:5) 洗脱后得到化合物 **1** (3.4 mg); Fr. J3 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (3:2) 洗脱后得到 5 个流分 (Fr. J3a~J3e), Fr. J3c 经 Sephadex LH-20 分离, 甲醇洗脱后得到 9 个流分 (Fr. J3c1~J3c9), Fr. J3c3 经过半制备液相 (甲醇-水 50:50) 分离纯化后得到化合物 **2** ($t_R=26.4$ min, 1.0 mg) 和 **11** ($t_R=22.9$ min, 11.0 mg); Fr. J5 流分出现大量黄色沉淀, 经纯化后得到化合物 **8** (9.9 g)。Fr. M 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (10:1→1:1) 洗脱得到 8 个流分 (Fr. M1~M8)。Fr. M3 流分经 Sephadex LH-20 分离, 经过甲醇洗脱得到 10 个流分 (Fr. M3a~M3j), Fr. M3h 经过半制备液相 (甲醇-水 60:40) 分离纯化后得到化合物 **5** ($t_R=14.0$ min, 7.4 mg); Fr. M3j 经过半制备液相 (甲醇-水 60:40) 分离纯化后得到化合物 **6** ($t_R=13.0$ min, 1.2 mg); Fr. M4 经过半制备液相 (甲醇-水 15:85) 分离纯化后得到化合物 **12** ($t_R=22.0$ min, 1.9 mg); Fr. M4 再经过半制备液相 (甲醇-水 19:81) 分离纯化后得到化合物 **3** ($t_R=28.0$ min, 1.3 mg) 和 **4** ($t_R=28.5$ min, 1.7 mg)。Fr. N 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (10:1→0:1) 洗脱得到 6 个流分 (Fr. N1~N6), Fr. N3 经过半制备液相 (乙腈-水 25:75) 分离纯化后得到化合物 **13** ($t_R=14.0$ min, 2.1 mg) 和 **7** ($t_R=15.4$ min, 1.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{25} +10^\circ$ (c 0.1, MeOH)。HR-ESI-MS m/z : 397.184 9 $[M+Na]^+$, 计算值 397.183 3, 分子式为 $C_{18}H_{30}O_8$, 不饱和度为 4。IR 谱显示了羟基 ($3\ 398\ cm^{-1}$)、烯烃双键 ($2\ 977\ cm^{-1}$) 及羰基 ($1\ 742\ cm^{-1}$) 等官能团。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) 谱中显示 3 个烯氢质子信号 [δ_H 5.92 (1H, dd, $J=17.5, 11.0$ Hz), 5.23 (1H, dd, $J=17.0, 1.0$ Hz), 5.02 (1H, dd, $J=11.0, 1.5$ Hz)], 1 个连氧次甲基氢信号 [δ_H 4.02 (1H, t, $J=7.0$ Hz)], 1 个乙酰甲基氢信号 [δ_H 2.03 (3H, s)], 2 组亚甲基质子信号 [δ_H 1.94, 1.90, 1.84, 1.74 (each 1H, m)], 3 个甲基单氢信号 [δ_H 1.33, 1.25, 1.19 (each 3H, s)], 1 个糖的端基质子信号 [δ_H 4.51 (1H, d, $J=8.0$ Hz)]。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 中显示 18 个碳信号, 包括 1 个酯羰基碳信号 (δ_C 172.6), 2 个 sp^2 杂化的烯碳信号 (δ_C 144.8, 112.1), 1 个 sp^3 杂化的连氧次甲基碳信号 (δ_C 86.9), 2 个 sp^3 杂化的连氧季碳信号 (δ_C 84.9, 80.7), 2 个

sp^3 杂化的亚甲基碳信号 (δ_C 38.1, 28.1), 4 个甲基碳信号 (δ_C 26.8, 23.6, 20.9, 20.8), 以及 1 个葡萄糖单元碳信号 (δ_C 98.8, 77.8, 75.1, 74.9, 71.9, 65.0)。以上数据与文献报道的化合物 *trans*-linalool-3,6-oxide- β -D-glucopyranoside^[6] 的 NMR 数据比较, 发现化合物 **1** 多出 1 个乙酰基信号 (δ_C 172.6, 20.8; δ_H 2.03)。在 HMBC 谱中 (图 1), 葡萄糖的 H-1' (δ_H 4.51) 与 C-7 (δ_C 80.7) 存在氢-碳远程相关信号, 证明葡萄糖连接在萜元的 C-7 位, 且偶合常数 8.0 Hz 说明葡萄糖的相对构型为 β 型; 在 1D NMR 谱中, 葡萄糖的 H₂-6' (δ_H 4.34, 4.17) 和 C-6' (δ_C 65.0) 明显向低场位移, 推测葡萄糖 6'-OH 被酰化, 由此推断乙酰基连接在葡萄糖的 6' 位; 根据 HMBC 谱中葡萄糖 H₂-6' (δ_H 4.34, 4.17) 与乙酰基的羰基 C-1'' (δ_C 172.6) 存在氢-碳远程相关信号, 进一步证实了上述推断。在 NOESY 谱中 (图 1), 观察到 H-2 和 H-4、H-5a 和 H-6、H-5b 和 CH₃-9/CH₃-10 存在 NOE 相关信号, 因此, 推测化合物 **1** 为反式, 结构鉴定为 *trans*-linalool-3,6-oxide-7-O- β -D-(6'-O-acetyl)-glucoside, 为 1 个新化合物, 命名为云南沉香苷 C (aquilariside C)。核磁数据归属见表 1。

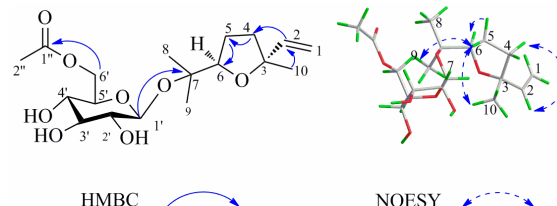


图 1 化合物 **1** 的结构和关键的 HMBC、NOESY 相关
Fig. 1 Structure and key HMBC and NOESY correlations of compound **1**

化合物 **2**: 无色油状物, 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.18~7.25 (4H, m, H-2~6), 4.40 (1H, dd, $J=11.5, 1.5$ Hz, Glc-H-6'a), 4.31 (1H, d, $J=7.5$ Hz, Glc-H-1'), 4.21 (1H, dd, $J=12.0, 6.0$ Hz, Glc-H-6'b), 4.01 (1H, m, H-8a), 3.77 (1H, m, H-8b), 3.45 (1H, m, Glc-H-5'), 3.35 (1H, m, Glc-H-4'), 3.28 (1H, m, Glc-H-3'), 3.18 (1H, t, $J=8.5$ Hz, Glc-H-2'), 2.93 (2H, m, H-7), 2.05 (3H, s, H-2''); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 172.7 (C-1''), 140.0 (C-1), 130.0 (C-2, 6), 129.3 (C-3, 5), 127.2 (C-4), 104.5 (Glc-C-1'), 77.9 (Glc-C-3'), 75.3 (Glc-C-5'), 75.0 (Glc-C-2'), 71.9 (C-8), 71.6 (Glc-C-4'), 64.8 (Glc-C-6'), 37.3 (C-7), 20.7 (C-2'')。在正离子模式下准分子离子峰为 m/z

表 1 化合物 1 的 NMR 数据归属 (500/125 MHz, CD₃OD)Table 1 NMR data (500/125 MHz, CD₃OD) of compound 1

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1a	5.02 (dd, $J = 11.0, 1.5$ Hz)	112.1	9	1.25 (s)	20.9
1b	5.23 (dd, $J = 17.0, 1.0$ Hz)		10	1.33 (s)	26.8
2	5.92 (dd, $J = 17.5, 11.0$ Hz)	144.8	1'	4.51 (d, $J = 8.0$ Hz)	98.8
3		84.9	2'	3.15 (m)	75.1
4a	1.90 (m)	38.1	3'	3.37 (m)	77.8
4b	1.84 (m)		4'	3.26 (t, $J = 9.5$ Hz)	71.9
5a	1.94 (m)	28.1	5'	3.45 (m)	74.9
5b	1.74 (m)		6'a	4.34 (dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz)	65.0
6	4.02 (t, $J = 7.0$ Hz)	86.9	6'b	4.17 (dd, $J = 12.0, 7.0$ Hz)	
7		80.7	1''		172.6
8	1.19 (s)	23.6	2''	2.03 (s)	20.8

349.129 8 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 断裂糖苷键形成特征碎片 m/z 123.116 5 $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6]^+$ 、 m/z 205.088 6 $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}]^+$ 、 m/z 187.077 9 $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O} - \text{H}_2\text{O}]^+$ 、 m/z 169.067 6 $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O} - 2\text{H}_2\text{O}]^+$ 、 m/z 109.101 1 $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH} - 2\text{H}_2\text{O}]^+$; 化合物 2 也可以通过丢失甲基 (CH_3) 或者水分子 (H_2O) 生成碎片离子 m/z 312.944 5 $[\text{M} + \text{H} - \text{CH}_3]^+$ 和 m/z 219.056 0 $[\text{M} + \text{H} - 6\text{H}_2\text{O}]^+$, 质谱裂解途径见图 2。根据文献报道^[7], 鉴定化合物 2 为苯乙基-8- O - β -D-(6'- O -乙酰基)-葡萄糖苷, Yu 等^[7]以葡萄糖为底物, 首次利用酶促反应合成了该化合物, 本研究为首次从自然界中分离得到该新天然产物。

化合物 3: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 423 $[\text{M} +$

$\text{H}]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.33 (1H, s, H-8), 6.78 (1H, s, H-5), 6.36 (1H, s, H-4), 4.59 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, Glc-H-1'), 4.04 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, Glc-H-2'), 3.68 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, Glc-H-6'a), 3.40 (1H, dd, $J = 11.0, 5.5$ Hz, Glc-H-6'b), 3.10~3.21 (3H, m, Glc-H-3'~5'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.8 (C-9), 163.7 (C-3), 161.8 (C-1), 156.1 (C-4a), 155.6 (C-6), 151.2 (C-10a), 144.2 (C-7), 110.8 (C-8a), 109.5 (C-8), 107.5 (C-2), 102.1 (C-5), 101.2 (C-9a), 93.2 (C-4), 81.6 (Glc-C-5'), 79.0 (Glc-C-3'), 73.1 (Glc-C-1'), 70.6 (Glc-C-2'), 70.2 (Glc-C-4'), 61.5 (Glc-C-6')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 3 为芒果苷。

化合物 4: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 571 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。

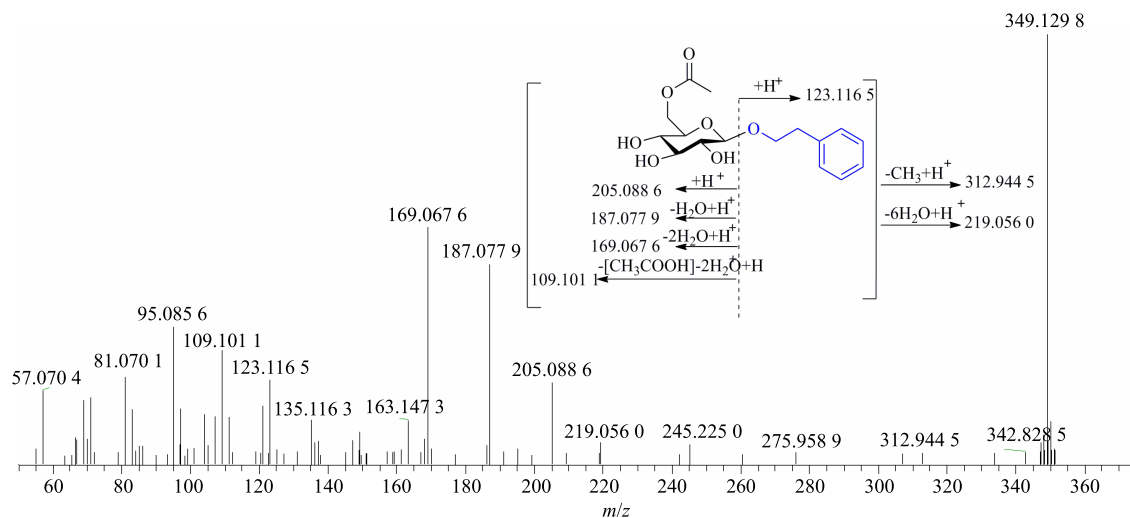


图 2 正离子模式下化合物 2 的二级质谱图

Fig. 2 Mass spectra of compound 2 in positive ion mode

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.65 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.77 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 4.92 (2H, d, $J = 10.0$ Hz, Glc-H-1'', 1'''), 3.42~3.85 (12H, overlapped, Glc-H-2''~6'', 2'''~6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 198.4 (C-7), 163.1 (C-4'), 159.5 (C-4), 157.9 (C-2, 6), 133.1 (C-2', 6'), 132.9 (C-1, 1'), 115.6 (C-3', 5'), 105.4 (C-3, 5), 82.7 (Glc-C-5'', 5'''), 79.3 (Glc-C-3'', 3'''), 77.0 (Glc-C-1'', 1'''), 74.2 (Glc-C-2'', 2'''), 71.1 (Glc-C-4'', 4'''), 62.0 (Glc-C-6'', 6'''). 以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 4 为鸢尾酚酮-3,5-*C*- β -D-二葡萄糖苷。

化合物 5: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 447 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.06 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.23 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1''), 3.69 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, Glc-H-6''a), 3.53 (1H, dd, $J = 12.0, 5.4$ Hz, Glc-H-6''b), 3.44 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, Glc-H-2''), 3.41 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, Glc-H-3''), 3.34 (1H, m, Glc-H-4''), 3.20 (1H, m, Glc-H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.3 (C-4), 167.4 (C-7), 163.1 (C-5), 161.6 (C-4'), 158.9 (C-2), 158.7 (C-9), 135.4 (C-3), 132.2 (C-2', 6'), 122.8 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 104.2 (C-10), 104.2 (Glc-C-1''), 100.4 (C-6), 95.0 (C-8), 78.4 (Glc-C-5''), 78.1 (Glc-C-3''), 75.7 (Glc-C-2''), 71.4 (Glc-C-4''), 62.6 (Glc-C-6'')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 5 为山柰酚-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 6: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 447 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.88 (1H, m, H-2'), 7.61 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.98 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.63 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 4.59 (1H, s, Glc-H-1''), 4.00 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, Glc-H-6''a), 3.75 (1H, dd, $J = 12.0, 6.6$ Hz, Glc-H-6''b), 3.64 (1H, m, Glc-H-5''), 3.53 (1H, m, Glc-H-2'', H-3''), 3.40 (1H, m, Glc-H-4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 183.8 (C-4), 166.7 (C-7), 165.8 (C-2), 163.1 (C-9), 159.5 (C-5), 153.4 (C-4'), 147.5 (C-3'), 123.7 (C-1'), 123.4 (C-6'), 118.0 (C-5'), 116.8 (C-2'), 105.1 (C-10), 104.4 (C-3), 104.0 (Glc-C-1''), 100.4 (C-6), 95.3 (C-8), 78.7 (Glc-C-2''), 77.6 (Glc-C-3''), 74.9 (Glc-C-4''), 71.6 (Glc-C-5''), 62.6 (Glc-C-6'')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化

合物 6 为木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 7: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 477 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.93 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.59 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.39 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Glc-H-1'), 3.95 (3H, s, 3'- OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 179.3 (C-4), 167.2 (C-7), 163.1 (C-5), 158.6 (C-2, 9), 150.9 (C-3'), 148.5 (C-4'), 135.4 (C-3), 123.9 (C-6'), 123.2 (C-1'), 116.0 (C-5'), 114.5 (C-2'), 103.9 (C-10, 1''), 100.3 (C-6), 95.0 (C-8), 78.5 (Glc-C-3''), 78.2 (Glc-C-5''), 75.9 (Glc-C-2''), 71.6 (Glc-C-4''), 62.6 (Glc-C-6''), 56.8 (3'- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 7 为异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 8: 无定形黄色粉末, ESI-MS m/z : 593 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.04 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.45 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'''), 7.36 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2''', 6'''), 6.87 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.85 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3''', 5'''), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.12 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'''), 5.29 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, Glc-H-1''), 4.35 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, Glc-H-6''a), 4.24 (1H, dd, $J = 11.5, 6.5$ Hz, Glc-H-6''b), 3.49~3.52 (4H, m, Glc-H-2''~5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 179.5 (C-4), 168.8 (C-9'''), 165.9 (C-7), 163.0 (C-5), 161.5 (C-4'''), 161.2 (C-4'), 159.4 (C-2), 158.4 (C-9), 146.5 (C-7'''), 135.2 (C-3), 132.2 (C-2', 6'), 131.2 (C-2''', 6'''), 127.1 (C-1'''), 122.7 (C-1'), 116.8 (C-3''', 5'''), 116.0 (C-3', 5'), 114.8 (C-8'''), 105.6 (C-10), 103.9 (Glc-C-1''), 100.0 (C-6), 94.8 (C-8), 78.0 (Glc-C-3''), 75.8 (Glc-C-5''), 75.7 (Glc-C-2''), 71.7 (Glc-C-4''), 64.3 (Glc-C-6'')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 8 为山柰酚-3-*O*- β -D-(6''-对-香豆酰基)-葡萄糖苷。

化合物 9: 无色油状物, ESI-MS m/z : 315 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.37 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-3), 5.11 (1H, t, $J = 6.5$ Hz, H-6), 4.35 (1H, m, Glc-H-1'), 4.26 (2H, m, H-1), 3.87 (1H, dd, $J = 12.0, 1.5$ Hz, Glc-H-6'a), 3.67 (1H, dd, $J = 12.0, 1.0$ Hz, Glc-H-6'b), 3.34 (1H, overlapped, Glc-H-5'), 3.31 (1H, overlapped, Glc-H-4'), 3.25 (1H, overlapped,

Glc-H-3'), 3.18 (1H, overlapped, Glc-H-2'), 2.12 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-5), 2.05 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4), 1.69 (3H, s, H-10), 1.68 (3H, s, H-9), 1.61 (3H, s, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 141.8 (C-2), 132.5 (C-7), 125.1 (C-6), 121.6 (C-3), 102.7 (Glc-C-1'), 78.1 (Glc-C-5'), 78.0 (Glc-C-3'), 75.1 (Glc-C-2'), 71.7 (Glc-C-4'), 66.3 (C-1), 62.8 (Glc-C-6'), 40.7 (C-4), 27.4 (C-5), 25.9 (C-9), 17.8 (C-8), 16.4 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为香叶醇-1-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 278 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 9.36 (1H, s, H-6'), 7.15 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-3'), 6.35 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-4'), 5.74 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-3), 4.70 (2H, brs, H-7'), 3.19 (2H, dd, $J = 17.5, 9.0$ Hz, H-2a, 4a), 2.84 (2H, dd, $J = 17.5, 6.5$ Hz, H-2b, 4b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 180.8 (C-6'), 177.4 (C-1, 5), 145.9 (C-5'), 133.3 (C-2'), 127.6 (C-3'), 111.7 (C-4'), 56.7 (C-3, 7'), 38.6 (C-4), 38.5 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为 3-[2-甲酰基-5-(羟甲基)-1*H*-吡咯-1-基] 戊二酸。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 625 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.21 (1H, s, H-4), 6.97 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2''', 6'''), 6.87 (1H, s, H-5), 6.82 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2'', 6''), 6.69 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-2'), 6.68 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3''', 5'''), 6.65 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'', 5''), 6.63 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-5'), 6.52 (1H, s, H-8), 6.41 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 4.34 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-1), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.75 (3H, s, 6-OCH₃), 3.68 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-2), 3.41 (1H, m, H- α'), 3.36 (1H, m, H- α), 3.24 (2H, m, H- α), 2.70 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H- β'), 2.48 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H- β); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 174.5 (C-2a), 170.4 (C-3a), 156.9 (C-4'''), 156.8 (C-4''), 150.1 (C-6), 148.8 (C-3'), 148.3 (C-7), 146.3 (C-4'), 135.9 (C-1'), 134.7 (C-4), 132.6 (C-8a), 131.4 (C-1'''), 131.1 (C-1''), 130.8 (C-2''', 6'''), 130.7 (C-2'', 6''), 127.4 (C-3), 124.6 (C-4a), 121.4 (C-6'), 117.3 (C-5'), 116.2 (C-3'', 5'', 3''', 5'''), 116.0 (C-8), 113.2 (C-5), 112.5 (C-2'), 56.6 (3'-OCH₃), 56.3 (6-OCH₃), 51.0 (C-2), 47.7 (C-1), 42.7 (C- α'), 42.4 (C- α), 35.7 (C- β'), 35.5 (C- β)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为大麻酰胺 D。

化合物 **12**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 299 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.14 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 7.02 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 4.86 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1'), 3.88 (1H, dd, $J = 12.0, 1.5$ Hz, Glc-H-6'a), 3.71 (2H, m, overlapped, H-8), 3.68 (1H, m, overlapped, Glc-H-6'b), 3.45 (2H, overlapped, Glc-H-2', 3'), 3.40 (2H, overlapped, Glc-H-4', 5'), 2.76 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 157.7 (C-4), 134.2 (C-1), 130.9 (C-2, 6), 117.8 (C-3, 5), 102.5 (Glc-C-1'), 78.1 (Glc-C-3'), 78.0 (Glc-C-5'), 74.9 (Glc-C-2'), 71.4 (Glc-C-4'), 64.4 (C-8), 62.5 (Glc-C-6'), 39.4 (C-7), 17.8 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为淫羊藿次苷 D₂。

化合物 **13**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 365 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.11 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.07 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6), 6.55 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.28 (1H, m, H-8), 4.89 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Glc-H-1'), 4.21 (2H, dd, $J = 6.0, 1.5$ Hz, H-9), 3.88 (3H, s, OCH₃), 3.86 (1H, m, Glc-H-6'a), 3.70 (1H, m, Glc-H-6'b), 3.39 ~ 3.50 (4H, m, Glc-H-2' ~ 5'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 151.0 (C-3), 147.7 (C-4), 133.8 (C-1), 131.3 (C-7), 129.0 (C-8), 120.8 (C-6), 118.1 (C-5), 111.6 (C-2), 102.9 (Glc-C-1'), 78.2 (Glc-C-5'), 77.9 (Glc-C-3'), 75.0 (Glc-C-2'), 71.4 (Glc-C-4'), 63.7 (C-9), 62.6 (Glc-C-6'), 56.8 (2-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **13** 为松柏苷。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] Hashim Y Z, Kerr P G, Abbas P, et al. *Aquilaria* spp. (agarwood) as source of health beneficial compounds: A review of traditional use, phytochemistry and pharmacology [J]. *J Ethnopharmacol*, 2016, 189: 331-360.
- [3] 侯云萍, 史富强, 徐玉梅. 云南沉香及其栽培技术 [J]. 云南林业, 2017, 60(3): 68-69.
- [4] 俞德浚, 吴征镒. 中国植物志 (第 52 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [5] Sun H, Zhang Y F, Huo H X, et al. Benzophenone glycosides from the pericarps of *Aquilaria yunnanensis* S. C. Huang [J]. *Nat Prod Res*, 2019, doi: 10.1080/14786419.2019.1573233.
- [6] Li Y L, Zhang J G, Yu P, et al. New monoterpenes,

- diterpenes, and lignans from *Abies recurvate* [J]. *Planta Med*, 2012, 78(14): 1574-1578.
- [7] Yu H L, Xu J H, Wang Y X, *et al.* Assembly of a three-dimensional array of glycoconjugates by combinatorial biocatalysis in nonaqueous media [J]. *J Comb Chem*, 2008, 10(1): 79-87.
- [8] Hara H, Ise Y, Morimoto N, *et al.* Laxative effect of agarwood leaves and its mechanism [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2008, 72(2): 335-345.
- [9] Supasuteekul C, Tadtong S, Putalun W, *et al.* Neuritogenic and neuroprotective constituents from *Aquilaria crassna* leaves [J]. *J Food Biochem*, 2017, 41(3): 1-8.
- [10] Kim H Y, Moon B H, Lee H J, *et al.* Flavonol glycosides from the leaves of *Eucommia ulmoides* O. with glycation inhibitory activity [J]. *J Ethnopharmacol*, 2004, 93(2/3): 227-230.
- [11] 刘 普, 卢宗元, 邓瑞雪, 等. 凤丹籽饼粕化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(22): 3105-3108.
- [12] 赵 猛, 李燕敏, 王鹏飞, 等. 华重楼地上部分化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2018, 53(16): 1342-1346.
- [13] Tian Y, Wu J, Zhang S. Flavonoids from leaves of *Heritiera littoralis* D. [J]. *J Pharm Sci*, 2004, 13(3): 214-216.
- [14] 陶华明, 王隶书, 崔占臣, 等. 麻黄根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 533-536.
- [15] Youn U J, Lee J Y, Kil Y S, *et al.* Identification of new pyrrole alkaloids from the fruits of *Lycium chinense* [J]. *Arch Pharm Res*, 2016, 39(3): 321-327.
- [16] Sakakibara I, Ikeya Y, Hayashi K, *et al.* Three phenyldihydronaphthalene lignanamides from fruits of *Cannabis Sativa* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(9): 3219-3223.
- [17] 晁利平, 阮静雅, 刘艳霞, 等. 绵草薺化学成分分离与结构鉴定 [J]. 天津中医药大学学报, 2016, 35(5): 336-339.
- [18] 潘其明, 黄日镇, 潘英明, 等. 山豆根的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41(1): 96-100.