

蜘蛛香中的环烯醚萜类成分及其抗流感病毒活性研究

刘 欢, 吴佳慧, 刘 丹, 李蓉涛, 李洪梅*

昆明理工大学生命科学与技术学院, 云南 昆明 650500

摘要: 目的 研究蜘蛛香 *Valeriana jatamansi* 根及根茎的环烯醚萜成分及其抗流感病毒活性。方法 采用正相硅胶柱色谱、羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20) 和高效液相色谱 (HPLC) 等色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质和 NMR 波谱技术对化合物进行结构鉴定, 同时用流感 A/WSN/33/2009 (H1N1) 病毒感染 MDCK 细胞模型评价化合物的抗流感病毒活性。结果 从蜘蛛香的醋酸乙酯部位中共分离鉴定了 20 个环烯醚萜类成分, 分别鉴定为缬草醛 (1)、11-methoxyviburtinal (2)、去乙酰基缬草醛 (3)、异缬草素 (4)、去乙酰基异缬草素 (5)、10-isovalerony-Valtrathydri (6)、jatamanvaltrate Q (7)、缬草醚 F (8)、isovaltrate acetoxhydrin (9)、jatamanvaltrate K (10)、rupesin B (11)、patriscadoid II (12)、jatamanvaltrate W (13)、patriscadoid I (14)、缬草醚 D (15)、蜘蛛香素 E (16)、jatamanin C (17)、(1S,3R,5S,7S,8S,9S)-1-methoxy-7-hydroxy-8-methyl-3,8-epoxy- $\Delta^{4,11}$ -dihydronepetane (18)、(3S,4S,5S,7S,8S,9S)-3,8-ethoxy-7-dihydroxy-4,8-dimethylperhydrocyclopenta [c] pyran (19)、8,9-didehydro-7-hydroxy-dolichodial (20)。结论 化合物 5、9、12、14 和 20 为首次从该植物中分离得到。化合物 4 和 9 对流感病毒具有抑制作用, 半数抑制浓度 (IC₅₀) 值分别为 85.45、19.26 $\mu\text{mol/L}$ 。

关键词: 缬草属; 蜘蛛香; 环烯醚萜; 抗流感病毒活性; 去乙酰基异缬草素; isovaltrate acetoxhydrin

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)11-2886-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.11.005

Iridoids from *Valeriana jatamansi* and their related anti-influenza virus activity

LIU Huan, WU Jia-hui, LIU Dan, LI Rong-tao, LI Hong-mei

School of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

Abstract: Objective To investigate the iridoids from the roots of *Valeriana jatamansi* and their anti-influenza virus activity. **Methods** The compounds were isolated and purified over several chromatographic methods, such as silica gel, Sephadex LH-20, HPLC and so on. Their structures were identified by the analysis of their physicochemical properties and NMR data. Their anti-influenza virus activity was evaluated by A/WSN/33/2009 (H1N1) infected MDCK cells. **Results** Twenty known iridoids (1—20) were isolated from the EtOAc-soluble fraction of 95% EtOH extract of *V. jatamansi*, and their structures were identified as baldrinal (1), 11-methoxyviburtinal (2), desacylbaldrinal (3), isovaltrate (4), deacetylisovaltrate (5), 10-isovalerony-Valtrathydri (6), jatamanvaltrate Q (7), valerandoid F (8), isovaltrate acetoxhydrin (9), jatamanvaltrate K (10), rupesin B (11), patriscadoid II (12), jatamanvaltrate W (13), patriscadoid I (14), valerandoid D (15), valjatrane E (16), jatamanin C (17), (1S,3R,5S,7S,8S,9S)-1-methoxy-7-hydroxy-8-methyl-3,8-epoxy- $\Delta^{4,11}$ -dihydronepetane (18), (3S,4S,5S,7S,8S,9S)-3,8-ethoxy-7-dihydroxy-4,8-dimethylperhydrocyclopenta [c] pyran (19) and 8,9-didehydro-7-hydroxy-dolichodial (20). **Conclusion** Compounds 5, 9, 12, 14, and 20 are isolated from *V. jatamansi* for the first time. Furthermore, compounds 4 and 9 exhibit anti-influenza A virus activity with IC₅₀ values of 85.45 and 19.26 $\mu\text{mol/L}$.

Key words: *Valeriana* Linn.; *Valeriana jatamansi* Jones; iridoids; anti-influenza A virus activity; deacetylisovaltrate; isovaltrate; isovaltrate acetoxhydrin

蜘蛛香 *Valeriana jatamansi* Jones 为败酱科 (Valerianaceae) 缬草属 *Valeriana* Linn. 植物, 又名马蹄香、雷公七、臭药、老虎七等, 为多年生草本植物, 主要分布于中国西南地区 and 印度等地, 因为

其主根粗大, 须根分布于其周围, 形似蜘蛛, 并且气味芳香, 故而得名^[1-2]。

蜘蛛香的药用历史很悠久, 以其根及根茎入药, 曾先后收载于《滇南本草》^[3]、《本草纲目》^[4]、《中

收稿日期: 2019-12-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31560103)

作者简介: 刘 欢 (1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。E-mail: 1194175959@qq.com

*通信作者 李洪梅 (1983—), 女, 副教授, 主要从事天然药物化学研究。E-mail: lihongmei0823@163.com

华本草》^[1]和历版《中国药典》等多部医药典籍中。《中国药典》2015 年版^[5]记载, 该品具有理气止痛、消食止泻、祛风除湿和镇静安神的功效, 用于脘腹胀痛、食积不化、腹泻痢疾、风湿痹痛、腰膝酸软和失眠。

现代药理研究表明, 蜘蛛香中的环烯醚萜类成分除了具有镇静安神活性外, 同时还具有细胞毒性、抗肿瘤、抗焦虑、神经保护、抗病毒和抗菌等多种活性。并且在这些活性中, 细胞毒和抗病毒的作用十分显著^[6-10]。蜘蛛香的化学成分以环烯醚萜和倍半萜为主, 同时还含有木脂素、多糖、有机酸和氨基酸等其他成分^[7,11-14]。

为了寻找到更多具有抗流感病毒活性的次生代谢产物^[15-16], 本实验对蜘蛛香乙醇提取物的醋酸乙酯相进行了系统的化学成分研究及抗流感病毒活性评价, 从中分离鉴定了 20 个环烯醚萜类化合物(1~20), 主要为多酰基取代的环烯醚萜, 此外, 还包括 3,8-环氧型和裂环环烯醚萜。分别为缬草醛(baldrinal, 1)、11-methoxyviburtinal (2)、去酰基缬草醛(desacylbaldrinal, 3)、异缬草素(isovaltrate,

4)、去乙酰基异缬草素(deacetylisovaltrate, 5)、10-isovaleroxy-valtrathydin (6)、jatamanvaltrate Q (7)、缬草醚 F (valeriandoid F, 8)、isovaltrate acetoxhyhydri (9)、jatamanvaltrate K (10)、rupesin B (11)、patriscadoid II (12)、jatamanvaltrate W (13)、patriscadoid I (14)、缬草醚 D (valeriandoid D, 15)、蜘蛛香素 E (valjatrte E, 16)、jatamanin C (17)、(1S,3R,5S,7S,8S,9S)-1-methoxy-7-hydroxy-8-methyl-3,8-epoxy- $\Delta^{4,11}$ -dihyronepetane (18)、(3S,4S,5S,7S,8S,9S)-3,8-ethoxy-7-dihydroxy-4,8-dimethylperhydro-cyclopenta [c] pyran (19) 和 8,9-didehydro-7-hydroxy-dolichodial (20), 结构见图 1。同时, 对化合物 1~20 进行了体外抗 H1N1 流感病毒活性评价, 其中, 化合物 9 活性较为显著, 半数抑制浓度(IC₅₀) 值为 19.26 μ mol/L。

1 仪器与材料

1.1 药材

蜘蛛香的干燥根及根茎于 2017 年 10 月购自昆明市新螺蛳湾药材市场, 并由昆明理工大学钟金栋

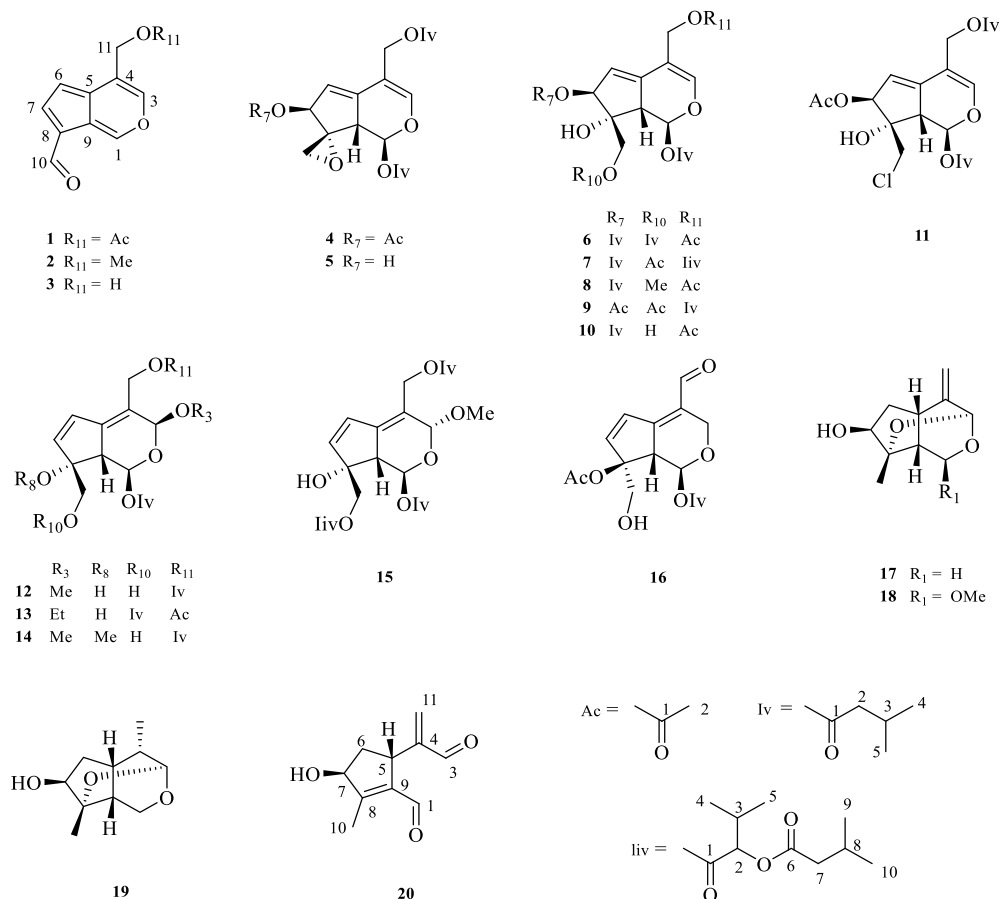


图 1 化合物 1~20 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—20

副教授鉴定为蜘蛛香 *Valeriana jatamansi* Jones, 凭证标本 (KUMST20171001) 存放于昆明理工大学生命科学与技术学院资源药物化学重点实验室。

1.2 仪器与试剂

羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20, 20~100 μm , Pharmacia 公司); 拌样硅胶 (80~100 目)、柱色谱用硅胶 (200~300 目)、薄层色谱 (TLC) 用硅胶板 (G 和 GF₂₅₄, 青岛海洋化工厂); 反相填充材料 RP-18 (40~60 μm , Merck 公司); MCI 填充材料 (MCI-gel CHP-20P, 75~150 μm , Pharmacia 公司); 色谱纯试剂甲醇和乙腈 (Fisher 公司); 显色剂 5% H₂SO₄-EtOH 溶液 (喷洒后适当加热); 胎牛血清 (Hyclone 公司); DMEM 培养基 (Thermofisher 公司); MTT 和 DMSO (Solarbio 公司)。

Bruker DRX-500 和 Bruker AV III-600 核磁共振仪 (德国 Bruker BioSpin Group); Agilent 1200 高效液相色谱仪 (Agilent 公司), 配备 ZORBAX SB-C₁₈ 反相柱和二极阵列检测器 (Agilent 公司); Spectra Max M2 多功能读板机 (美国 Molecular Devices 公司); CO₂ 恒温培养箱 (Thermofisher 公司)。

2 方法

2.1 提取与分离

干燥的蜘蛛香根及根茎 (20 kg) 经粉碎后在室温下用 95% 乙醇冷浸提取 3 次 (每次 25 L、24 h), 合并提取液, 减压浓缩除去乙醇后, 将提取物分散溶于水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇分别萃取 3 次, 分别合并得到相应的石油醚相 (48.0 g)、醋酸乙酯相 (64.0 g) 和正丁醇相 (58.0 g)。

醋酸乙酯相利用硅胶柱色谱 (80~100 目硅胶 65 g 拌样, 200~300 目硅胶 290 g 装柱) 进行粗分段, 经石油醚-醋酸乙酯 (80:1、60:1、40:1、20:1、10:1、5:1、3:1、2:1、1:1、0:1) 梯度洗脱, 得到 4 个部分, Fr. 1~4 (其中, 80:1 和 60:1 合并为 Fr. 1, 40:1 和 20:1 合并为 Fr. 2, 10:1 和 5:1 合并为 Fr. 3, 3:1~0:1 合并为 Fr. 4)。Fr. 1 (2.14 g) 利用硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 40:1) 进行洗脱, 进一步分为 4 个组分: Fr. 1.1~Fr. 1.4。Fr. 1.1 (460.0 mg) 用硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 60:1) 进行洗脱, 得到 Fr. 1.1.1 和 Fr. 1.1.2。Fr. 1.1.1 (115.0 mg) 经半制备 HPLC (68% 甲醇-水) 纯化得到化合物 **4** (2.5 mg, $t_R=17.0$ min) 和 **5** (5.0 mg, $t_R=17.5$ min)。Fr. 1.1.2 (199.0 mg) 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 纯化得到化合物 **2** (6.2 mg)

和 Fr. 1.1.2.2。Fr. 1.1.2.2 (110.8 mg) 用硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 20:1) 进行洗脱得到化合物 **16** (13.1 mg)。Fr. 1.2 (320.0 mg) 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 除去部分杂质后, 得到 2 个组分 Fr. 1.2.1 和 Fr. 1.2.2。Fr. 1.2.1 (128.6 mg) 用硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 50:1) 进行洗脱, 得到化合物 **13** (9.0 mg) 和 **14** (4.0 mg)。Fr. 1.2.2 (105.6 mg) 用硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 20:1) 进行洗脱, 得到化合物 **7** (3.1 mg)、**8** (5.0 mg) 和 **9** (8.0 mg)。Fr. 1.3 (420.0 mg) 通过硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 20:1) 进行洗脱, 得到 4 个组分 Fr. 1.3.1~1.3.4。Fr. 1.3.1 (85.0 mg) 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 纯化得到化合物 **3** (20.0 mg)。Fr. 1.3.2 (66.8 mg) 经半制备 HPLC (68% 甲醇-水) 纯化得到化合物 **11** (9.0 mg, $t_R=16.5$ min)。Fr. 1.3.3 (43.2 mg) 用硅胶柱色谱 (氯仿-丙酮 30:1) 进行纯化, 得到化合物 **15** (8.5 mg)。Fr. 1.3.4 (21.8 mg) 用硅胶柱色谱 (石油醚-异丙醇 50:1) 进行纯化, 得到化合物 **10** (6.5 mg)。Fr. 1.4 (181.4 mg) 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 纯化得到化合物 **1** (17.2 mg) 和 Fr. 1.4.2。Fr. 1.4.2 (108.4 mg) 经半制备 HPLC (48% 甲醇-水) 得到化合物 **12** (2.5 mg, $t_R=16.3$ min) 和 **6** (7.0 mg, $t_R=17.8$ min)。

Fr. 2 (10.8 g) 用硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 20:1) 进行洗脱, 进一步分为 2 个组分, 即 Fr. 2.1 和 Fr. 2.2。Fr. 2.1 (5.6 g) 用硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 30:1) 进行纯化, 得到化合物 **19** (34.5 mg)。Fr. 2.2 (4.4 g) 用硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 20:1) 进行洗脱, 得到 2 个组分 Fr. 2.2.1 和 Fr. 2.2.2。Fr. 2.2.1 (172.8 mg) 用硅胶柱色谱 (石油醚-异丙醇 50:1) 进行纯化, 得到化合物 **20** (8.0 mg)。Fr. 2.2.2 (148.4 mg) 用硅胶柱色谱 (石油醚-异丙醇 50:1) 进行洗脱, 得到化合物 **17** (6.3 mg) 和 **18** (7.2 mg)。

2.2 抗流感病毒活性筛选

2.2.1 犬肾细胞 MDCK 的培养 MDCK 细胞使用 DMEM 培养基 (含有 10% 胎牛血清和 1% 青链霉素双抗溶液), 于 35 °C、5% CO₂ 培养箱中培养, 每日观察细胞生长的状态。

2.2.2 MTT 法检测细胞活力 MDCK 细胞以 1.0×10^5 个/孔的密度接种于 96 孔板, 在 35 °C、5% CO₂ 条件下正常培养至 3 代以后, 采用 A/WSN/33/2009 (H1N1) 病毒感染 MDCK 细胞, 对化合物 **1**~**20** 进行抗流感病毒活性评价。以奥司他韦作为阳性对

照, MTT 活性检测法于 490 nm 下检测其各自的吸光度值^[17-19]。再使用 IBM SPSS Statistics 20 分别计算半数细胞毒浓度 (CC₅₀) 和 IC₅₀。

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末, 分子式 C₁₂H₁₀O₄。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ: 9.19 (1H, s, H-1), 8.18 (1H, s, H-3), 6.67 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-6), 7.95 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-7), 9.93 (1H, s, H-10), 5.28 (2H, s, H-11), 2.07 (3H, s, -OCOCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ: 151.4 (C-1), 143.4 (C-3), 120.4 (C-4), 134.1 (C-5), 110.1 (C-6), 146.5 (C-7), 125.8 (C-8), 123.6 (C-9), 184.9 (C-10), 60.9 (C-11), 170.8 (-OCOCH₃), 20.5 (-OCOCH₃)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[20], 故鉴定化合物 **1** 为缬草醛。

化合物 **2**: 黄色粉末, 分子式 C₁₁H₁₀O₃。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ: 9.19 (1H, s, H-1), 8.08 (1H, s, H-3), 6.64 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-6), 7.93 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-7), 9.92 (1H, s, H-10), 4.65 (2H, s, H-11), 3.40 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ: 151.4 (C-1), 142.4 (C-3), 122.4 (C-4), 134.1 (C-5), 110.1 (C-6), 146.5 (C-7), 125.8 (C-8), 123.6 (C-9), 184.8 (C-10), 69.2 (C-11), 58.4 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[20], 故鉴定化合物 **2** 为 11-methoxyviburtinal。

化合物 **3**: 黄色粉末, 分子式 C₁₀H₈O₃。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ: 9.20 (1H, s, H-1), 8.02 (1H, s, H-3), 6.65 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-6), 7.92 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-7), 9.86 (1H, s, H-10), 4.87 (2H, s, H-11); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ: 151.4 (C-1), 141.7 (C-3), 123.5 (C-4), 134.5 (C-5), 119.5 (C-6), 146.2 (C-7), 125.7 (C-8), 125.4 (C-9), 184.7 (C-10), 59.3 (C-11)。以上波谱数据与文献报道数据一致^[21-22], 故鉴定化合物 **3** 为去酰基缬草醛。

化合物 **4**: 微黄色油状物, 分子式 C₂₂H₃₀O₈。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.93 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-1), 6.77 (1H, s, H-3), 5.83 (1H, t, *J* = 2.8 Hz, H-6), 5.73 (1H, d, *J* = 2.8 Hz, H-7), 3.05 (1H, dd, *J* = 10.2, 2.5 Hz, H-9), 2.87 (1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-10a), 3.01 (1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-10b), 4.89 (1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-11a), 4.85 (1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-11b), 2.24 (2H, m, H-2'), 2.14 (1H, m, H-3'), 0.96 (6H, d, *J* = 6.5 Hz, H-4', 5'), 2.02 (3H, s, H-2''), 2.24 (2H, m, H-2'''),

2.03 (1H, m, H-3'''), 0.95 (6H, d, *J* = 6.5 Hz, H-4'', 5''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 93.0 (C-1), 149.0 (C-3), 109.7 (C-4), 138.4 (C-5), 120.5 (C-6), 76.1 (C-7), 63.9 (C-8), 43.8 (C-9), 47.8 (C-10), 61.8 (C-11), 171.9 (C-1'), 44.0 (C-2'), 25.2 (C-3'), 22.7 (C-4'), 22.6 (C-5'), 174.2 (C-1''), 20.8 (C-2''), 172.7 (C-1'''), 43.8 (C-2'''), 26.9 (C-3'''), 22.5 (C-4'''), 22.4 (C-5''')。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[23], 故鉴定化合物 **4** 为异缬草素。

化合物 **5**: 黄色油状物, 分子式 C₂₀H₂₈O₇。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.88 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-1), 6.79 (1H, s, H-3), 5.86 (1H, t, *J* = 2.8 Hz, H-6), 4.58 (1H, d, *J* = 2.8 Hz, H-7), 3.41 (1H, dd, *J* = 10.4, 2.4 Hz, H-9), 3.02 (1H, d, *J* = 4.7 Hz, H-10a), 2.93 (1H, d, *J* = 4.7 Hz, H-10b), 4.76 (1H, d, *J* = 12.5 Hz, H-11a), 4.69 (1H, d, *J* = 12.5 Hz, H-11b), 2.24 (2H, d, *J* = 6.4 Hz, H-2'), 2.19 (1H, m, H-3'), 0.99 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-4'), 0.97 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-5'), 2.14 (2H, d, *J* = 7.2 Hz, H-2''), 2.02 (1H, m, H-3''), 0.96 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-4''), 0.95 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-5''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 93.9 (C-1), 149.9 (C-3), 109.9 (C-4), 142.6 (C-5), 119.5 (C-6), 84.5 (C-7), 65.4 (C-8), 44.2 (C-9), 48.6 (C-10), 61.8 (C-11), 171.9 (C-1'), 44.1 (C-2'), 26.9 (C-3'), 22.6 (C-4', 5'), 174.2 (C-1''), 43.7 (C-2''), 26.8 (C-3''), 22.5 (C-4'', 5'')。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[24], 故鉴定化合物 **5** 为去乙酰基异缬草素。

化合物 **6**: 黄色油状物, 分子式 C₂₇H₄₀O₁₀。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 6.12 (1H, d, *J* = 10.1 Hz, H-1), 6.77 (1H, s, H-3), 5.75 (1H, d, *J* = 2.7 Hz, H-6), 5.48 (1H, d, *J* = 2.7 Hz, H-7), 2.93 (1H, d, *J* = 10.1, H-9), 4.26 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-10a), 4.29 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-10b), 4.64 (1H, d, *J* = 12.3 Hz, H-11a), 4.67 (1H, d, *J* = 12.3 Hz, H-11b), 2.21 (2H, m, H-2'), 2.06 (1H, m, H-3'), 0.90 (18H, d, *J* = 6.6 Hz, H-4', 5', 4'', 5'', 4''', 5'''), 2.20 (4H, m, H-2'', 2'''), 2.05 (1H, m, H-3''), 2.04 (1H, m, H-3'''), 2.03 (3H, s, H-2'''); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 94.0 (C-1), 149.4 (C-3), 110.4 (C-4), 140.8 (C-5), 118.5 (C-6), 84.6 (C-7), 80.7 (C-8), 48.9 (C-9), 66.7 (C-10), 61.9 (C-11), 174.4 (C-1'), 44.3 (C-2'), 26.9 (C-3'), 22.7 (C-4', 5', 4'', 5''), 173.6 (C-1''), 44.0 (C-2''), 26.8 (C-3''), 172.6 (C-1'''), 43.9 (C-2'''), 26.7 (C-3'''), 22.6

(C-4''', 5'''), 172.1 (C-1'''), 20.8 (C-2'''). 以上波谱数据与文献报道的数据一致^[25-26], 故鉴定化合物 **6** 为 10-isovaleroxo-valtrathydin。

化合物 **7**: 无色油状物, 分子式 $C_{32}H_{48}O_{12}$ 。

1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.02 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-1), 6.69 (1H, s, H-3), 5.64 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-6), 5.42 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-7), 2.84 (1H, dd, $J = 10.1, 2.8$ Hz, H-9), 4.33 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-10a), 4.69 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-10b), 4.72 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-11a), 4.66 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-11b), 2.18 (2H, m, H-2'), 2.11 (1H, m, H-3'), 0.92 (12H, d, $J = 6.4$ Hz, H-4', 5', 4'', 5''), 2.31 (2H, m, H-2''), 2.06 (1H, m, H-3''), 2.04 (3H, s, H-2'''), 4.63 (1H, d, $J = 4.3$ Hz, H-2'''), 2.16 (1H, m, H-3'''), 0.90 (6H, d, $J = 6.4$ Hz, H-4''', 5'''), 2.24 (2H, m, H-7'''), 2.18 (1H, m, H-8'''), 1.00 (6H, d, $J = 6.4$ Hz, H-9''', 10'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 92.6 (C-1), 148.1 (C-3), 109.1 (C-4), 139.3 (C-5), 117.1 (C-6), 83.2 (C-7), 79.2 (C-8), 47.6 (C-9), 66.2 (C-10), 60.3 (C-11), 170.6 (C-1'), 42.8 (C-2'), 25.6 (C-3'), 21.5 (C-4'), 21.4 (C-5'), 172.8 (C-1''), 42.4 (C-2''), 25.5 (C-3''), 21.2 (C-4'', 5''), 170.8 (C-1'''), 19.7 (C-2'''), 169.7 (C-1'''), 76.5 (C-2'''), 29.7 (C-3'''), 17.8 (C-4'''), 16.1 (C-5'''), 173.2 (C-6'''), 42.6 (C-7'''), 25.5 (C-8'''), 21.3 (C-9''', 10'''). 以上波谱数据与文献报道数据一致^[27], 故鉴定化合物 **7** 为 jatamanvaltrate Q。

化合物 **8**: 无色油状物, 分子式 $C_{23}H_{34}O_9$ 。

1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.34 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-1), 6.43 (1H, s, H-3), 5.62 (1H, dd, $J = 2.6, 1.2$ Hz, H-6), 5.65 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-7), 2.78 (1H, dd, $J = 10.1, 1.2$ Hz, H-9), 3.21 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-10a), 3.19 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-10b), 4.66 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-11a), 4.61 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-11b), 2.21 (2H, m, H-2'), 2.15 (1H, m, H-3'), 0.88 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-4'), 0.87 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-5'), 2.06 (2H, m, H-2''), 2.01 (1H, m, H-3''), 0.87 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-4''), 0.86 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-5''), 1.98 (3H, s, H-2'''), 3.29 (3H, s, $-OCH_3$); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 88.8 (C-1), 144.0 (C-3), 112.8 (C-4), 148.6 (C-5), 123.3 (C-6), 77.9 (C-7), 73.5 (C-8), 48.2 (C-9), 61.2 (C-10), 59.2 (C-11), 171.4 (C-1'), 42.8 (C-2'), 25.4 (C-3'), 21.4 (C-4', 5'), 173.1

(C-1''), 42.4 (C-2''), 25.3 (C-3''), 21.2 (C-4'', 5''), 171.4 (C-1'''), 19.6 (C-2'''), 52.4 ($-OCH_3$)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[28], 故鉴定化合物 **8** 为缬草醚 F。

化合物 **9**: 黄色油状物, 分子式 $C_{24}H_{34}O_{10}$ 。

1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.03 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-1), 6.68 (1H, s, H-3), 5.66 (1H, dd, $J = 3.0, 2.7$ Hz, H-6), 5.38 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-7), 2.84 (1H, dd, $J = 10.1, 2.7$ Hz, H-9), 4.25 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-10a), 4.19 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-10b), 4.68 (1H, d, $J = 12.3$ Hz, H-11a), 4.57 (1H, d, $J = 12.3$ Hz, H-11b), 2.26 (2H, m, H-2'), 2.11 (1H, m, H-3'), 0.90 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-4'), 0.89 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-5'), 2.02 (3H, s, H-2''), 2.06 (3H, s, H-2'''), 1.98 (2H, m, H-2'''), 2.05 (1H, m, H-3'''), 0.86 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-4'''), 0.85 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-5'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 92.6 (C-1), 148.1 (C-3), 109.0 (C-4), 139.4 (C-5), 117.1 (C-6), 83.2 (C-7), 79.3 (C-8), 48.2 (C-9), 65.3 (C-10), 60.6 (C-11), 171.3 (C-1'), 42.6 (C-2'), 25.4 (C-3'), 21.4 (C-4', 5'), 170.8 (C-1''), 21.3 (C-2''), 172.4 (C-1'''), 19.4 (C-2'''), 173.0 (C-1'''), 42.6 (C-2'''), 25.4 (C-3'''), 21.3 (C-4''', 5''')。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[24], 故鉴定化合物 **9** 为 isovaltrate acetoxhydrin。

化合物 **10**: 无色油状物, 分子式 $C_{22}H_{32}O_9$ 。

1H -NMR (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 6.48 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-1), 6.55 (1H, s, H-3), 5.71 (1H, dd, $J = 2.7, 2.3$ Hz, H-6), 5.76 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-7), 2.67 (1H, dd, $J = 10.2, 2.3$ Hz, H-9), 3.30 (2H, s, H-10), 4.76 (1H, d, $J = 12.1$ Hz, H-11a), 4.73 (1H, d, $J = 12.1$ Hz, H-11b), 2.29 (2H, m, H-2'), 2.15 (1H, m, H-3'), 0.97 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-4'), 0.96 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-5'), 2.12 (2H, m, H-2''), 2.08 (1H, m, H-3''), 0.94 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, H-4'', 5''), 2.01 (3H, s, H-2'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 89.0 (C-1), 147.8 (C-3), 113.6 (C-4), 149.2 (C-5), 123.4 (C-6), 77.8 (C-7), 73.6 (C-8), 52.9 (C-9), 61.0 (C-10), 59.5 (C-11), 170.2 (C-1'), 42.9 (C-2'), 25.4 (C-3'), 21.8 (C-4', 5'), 171.9 (C-1''), 42.6 (C-2''), 25.3 (C-3''), 21.7 (C-4''), 21.6 (C-5''), 170.8 (C-1'''), 20.1 (C-2''')。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[29], 故鉴定化合物 **10** 为 jatamanvaltrate K。

化合物 **11**: 无色油状物, 分子式 $C_{22}H_{31}O_8Cl$ 。

1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.02 (1H, d, $J = 10.1$

Hz, H-1), 6.67 (1H, s, H-3), 5.66 (1H, t, $J = 2.8$ Hz, H-6), 5.34 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-7), 2.84 (1H, dd, $J = 10.1, 2.7$ Hz, H-9), 3.90 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-10a), 3.67 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-10b), 4.67 (1H, d, $J = 12.3$ Hz, H-11a), 4.56 (1H, d, $J = 12.3$ Hz, H-11b), 2.23 (2H, m, H-2'), 2.11 (1H, m, H-3'), 0.92 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-4'), 0.90 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-5'), 1.91 (3H, s, H-2''), 2.07 (2H, m, H-2'''), 2.00 (1H, m, H-3'''), 0.87 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-4'''), 0.85 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-5'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 92.6 (C-1), 147.9 (C-3), 109.1 (C-4), 139.7 (C-5), 116.9 (C-6), 82.8 (C-7), 80.2 (C-8), 49.4 (C-9), 47.7 (C-10), 60.6 (C-11), 171.3 (C-1'), 42.9 (C-2'), 25.6 (C-3'), 21.4 (C-4'), 21.3 (C-5'), 172.3 (C-1''), 19.4 (C-2''), 170.7 (C-1'''), 42.5 (C-2'''), 25.4 (C-3'''), 21.2 (C-4''', 5'''). 以上波谱数据与文献报道的数据一致^[10], 故鉴定化合物 **11** 为 rupesin B。

化合物 **12**: 无色油状物, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.23 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1), 5.22 (1H, s, H-3), 6.74 (1H, d, $J = 5.7$ Hz, H-6), 6.24 (1H, d, $J = 5.7$ Hz, H-7), 2.94 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-9), 4.02 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-10a), 4.00 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-10b), 4.71 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-11a), 4.58 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-11b), 2.27 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2'), 2.19 (1H, m, H-3'), 0.99 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-4'), 0.98 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-5'), 2.26 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2''), 2.09 (1H, m, H-3''), 0.94 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-4''), 0.93 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-5''), 3.41 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 92.4 (C-1), 100.3 (C-3), 126.1 (C-4), 143.9 (C-5), 130.9 (C-6), 145.0 (C-7), 81.8 (C-8), 46.3 (C-9), 68.2 (C-10), 61.3 (C-11), 173.4 (C-1'), 44.4 (C-2'), 26.8 (C-3'), 22.7 (C-4', 5'), 174.2 (C-1''), 44.1 (C-2''), 26.8 (C-3''), 22.6 (C-4''), 22.7 (C-5''), 55.9 (3- OCH_3)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[30], 故鉴定化合物 **12** 为 patriscadoid II。

化合物 **13**: 无色油状物, 分子式 $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_9$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.23 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1), 5.25 (1H, s, H-3), 6.74 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-6), 6.13 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-7), 3.08 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-9), 4.29 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-10a), 4.04 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-10b), 4.84 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-11a), 4.73 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-11b), 2.29 (2H, m,

H-2'), 2.26 (1H, m, H-3'), 1.03 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-4'), 1.02 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-5'), 2.18 (2H, m, H-2''), 2.10 (1H, m, H-3''), 0.93 (6H, d, $J = 6.5$ Hz, H-4'', 5''), 2.03 (3H, s, H-2'''), 3.33 (2H, m, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.18 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 91.1 (C-1), 98.9 (C-3), 124.7 (C-4), 142.5 (C-5), 129.5 (C-6), 143.6 (C-7), 80.4 (C-8), 54.4 (C-9), 66.8 (C-10), 59.9 (C-11), 172.9 (C-1'), 43.0 (C-2'), 25.5 (C-3'), 21.4 (C-4'), 21.3 (C-5'), 172.1 (C-1''), 42.6 (C-2''), 25.4 (C-3''), 21.4 (C-4'', 5''), 171.2 (C-1'''), 21.3 (C-2'''), 64.6 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 19.3 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[31], 故鉴定化合物 **13** 为 jatamanvaltrate W。

化合物 **14**: 无色油状物, 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.24 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1), 5.28 (1H, s, H-3), 6.74 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-6), 6.13 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-7), 2.81 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-9), 3.94 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-10a), 3.45 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-10b), 4.81 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-11a), 4.69 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-11b), 2.34 (2H, dd, $J = 7.2, 5.0$ Hz, H-2'), 2.06 (1H, m, H-3'), 1.04 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-4'), 1.03 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-5'), 2.14 (2H, dd, $J = 7.2, 5.0$ Hz, H-2''), 2.02 (1H, m, H-3''), 0.98 (6H, d, $J = 6.5$ Hz, H-4'', 5''), 3.33 (3H, s, 3- OCH_3), 3.08 (3H, s, 8- OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 90.5 (C-1), 98.9 (C-3), 122.1 (C-4), 143.2 (C-5), 128.9 (C-6), 143.4 (C-7), 82.4 (C-8), 47.8 (C-9), 64.7 (C-10), 59.6 (C-11), 172.4 (C-1'), 42.8 (C-2'), 25.4 (C-3'), 21.4 (C-4', 5'), 171.1 (C-1''), 42.5 (C-2''), 25.2 (C-3''), 21.3 (C-4'', 5''), 54.5 (3- OCH_3), 52.4 (8- OCH_3)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[30], 故鉴定化合物 **14** 为 patriscadoid I。

化合物 **15**: 无色油状物, 分子式 $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 6.19 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1), 5.11 (1H, s, H-3), 6.78 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-6), 6.10 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-7), 2.95 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-9), 4.25 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-10a), 4.19 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-10b), 4.70 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-11a), 4.38 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-11b), 2.29 (2H, m, H-2'), 2.17 (1H, m, H-3'), 0.96 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-4'), 0.95 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-5'), 4.74 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-2''), 2.27 (1H, m, H-3''), 0.95 (6H, d, $J =$

6.6 Hz, H-4'', 5''), 2.29 (2H, m, H-7''), 2.22 (1H, m, H-8''), 1.00 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-9''), 0.97 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-10''), 2.33 (2H, m, H-2'''), 2.21 (1H, m, H-3'''), 0.99 (6H, d, $J = 6.6$ Hz, H-4''', 5'''), 3.48 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 92.4 (C-1), 97.7 (C-3), 130.5 (C-4), 143.8 (C-5), 136.8 (C-6), 146.9 (C-7), 80.8 (C-8), 46.9 (C-9), 64.9 (C-10), 60.3 (C-11), 170.6 (C-1'), 42.9 (C-2'), 25.5 (C-3'), 21.7 (C-4', 5'), 169.9 (C-1''), 87.1 (C-2''), 30.0 (C-3''), 19.9 (C-4''), 19.8 (C-5''), 173.0 (C-6''), 42.7 (C-7''), 25.5 (C-8''), 21.7 (C-9''), 21.6 (C-10''), 172.4 (C-1'''), 42.7 (C-2'''), 25.4 (C-3'''), 21.6 (C-4''', 5'''), 55.1 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[28], 故鉴定化合物 **15** 为缬草醚 D。

化合物 **16**: 白色针状结晶 (石油醚), 分子式 C₁₇H₂₂O₇。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ : 5.31 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-1), 4.91 (1H, s, H-3a), 3.93 (1H, s, H-3b), 6.86 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-6), 6.97 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-7), 3.97 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-9), 4.29 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H_a-10), 4.18 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H_b-10), 8.25 (1H, s, H-11), 2.15 (2H, m, H-2'), 2.22 (1H, m, H-3'), 0.96 (6H, d, $J = 6.4$ Hz, H-4', 5'), 2.02 (3H, s, H-2''); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ : 104.0 (C-1), 58.6 (C-3), 129.2 (C-4), 165.2 (C-5), 135.9 (C-6), 146.1 (C-7), 97.1 (C-8), 59.7 (C-9), 71.8 (C-10), 191.9 (C-11), 174.0 (C-1'), 44.4 (C-2'), 26.9 (C-3'), 22.7 (C-4'), 20.7 (C-5'), 172.5 (C-1''), 20.6 (C-2'')。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[32], 故鉴定化合物 **16** 为蜘蛛香素 E。

化合物 **17**: 无色油状物, 分子式 C₁₀H₁₄O₃。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 4.07 (1H, dd, $J = 9.6, 2.9$ Hz, H-1a), 3.90 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-1b), 4.84 (1H, s, H-3), 2.93 (1H, dd, $J = 6.6, 5.4$ Hz, H-5), 2.04 (1H, dd, $J = 13.6, 6.6$ Hz, H-6a), 1.85 (1H, ddd, $J = 13.6, 7.2, 3.2$ Hz, H-6b), 3.73 (1H, dd, $J = 7.2, 2.7$ Hz, H-7), 2.04 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-9), 1.35 (3H, s, H-10), 4.77 (1H, s, H-11a), 4.80 (1H, s, H-11b); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 60.2 (C-1), 92.9 (C-3), 151.1 (C-4), 39.0 (C-5), 42.0 (C-6), 78.5 (C-7), 82.4 (C-8), 41.0 (C-9), 18.1 (C-10), 105.9 (C-11)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[33], 故鉴定化合物 **17** 为 jatamanin C。

化合物 **18**: 黄色油状物, 分子式 C₁₁H₁₆O₄。

¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 4.69 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-1), 4.97 (1H, s, H-3), 3.02 (1H, dd, $J = 5.8, 4.2$ Hz, H-5), 2.03 (1H, dd, $J = 13.2, 5.8$ Hz, H-6a), 1.85 (1H, ddd, $J = 13.2, 5.8, 4.2$ Hz, H-6b), 3.80 (1H, dd, $J = 4.2, 3.2$ Hz, H-7), 2.26 (1H, dd, $J = 5.0, 3.2$ Hz, H-9), 1.32 (3H, s, H-10), 4.79 (1H, s, H-11a), 4.80 (1H, s, H-11b), 3.32 (3H, s, 1-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 96.8 (C-1), 93.2 (C-3), 150.7 (C-4), 37.0 (C-5), 42.9 (C-6), 78.3 (C-7), 81.9 (C-8), 42.8 (C-9), 18.4 (C-10), 105.2 (C-11), 54.0 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[32], 故鉴定化合物 **18** 为 (1*S*,3*R*,5*S*,7*S*,8*S*,9*S*)-1-methoxy-7-hydroxy-8-methyl-3,8-epoxy- $\Delta^{4,11}$ -dihyronepetane。

化合物 **19**: 无色油状物, 分子式 C₁₀H₁₆O₃。

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.09 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-1), 4.64 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-3), 1.65 (1H, m, H-4), 1.97 (1H, m, H-5), 2.10 (1H, dd, $J = 13.8, 7.8$ Hz, H_a-6), 1.63 (1H, ddd, $J = 13.8, 7.2, 3.6$ Hz, H_b-6), 3.88 (1H, dd, $J = 7.8, 3.6$ Hz, H-7), 1.82 (1H, dd, $J = 3.0, 2.4$ Hz, H-9), 1.39 (3H, s, H-10), 1.04 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-11); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 59.6 (C-1), 93.7 (C-3), 43.7 (C-4), 39.9 (C-5), 42.9 (C-6), 77.2 (C-7), 79.5 (C-8), 38.7 (C-9), 18.3 (C-10), 17.9 (C-11)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[33], 故鉴定化合物 **19** 为 (3*S*,4*S*,5*S*,7*S*,8*S*,9*S*)-3,8-ethoxy-7-dihydroxy-4,8-dimethylperhydrocyclopenta [c] pyran。

化合物 **20**: 无色油状物, 分子式 C₁₀H₁₂O₃。

¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 10.04 (1H, s, H-1), 9.58 (1H, s, H-3), 3.95 (1H, m, H-5), 2.06 (1H, m, H-6a), 1.97 (1H, m, H-6b), 4.82 (1H, m, H-7), 2.27 (3H, s, H-10), 5.99 (2H, overlapped, H-11); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 187.9 (C-1), 193.76 (C-3), 151.0 (C-4), 39.8 (C-5), 38.6 (C-6), 78.5 (C-7), 164.8 (C-8), 137.2 (C-9), 10.7 (C-10), 132.0 (C-11)。以上波谱数据与文献报道的数据一致^[34], 故鉴定化合物 **20** 为 8,9-didehydro-7-hydroxy-dolichodial。

3.2 抗流感病毒活性评价

流感病毒 A/WSN/33/2009 (H1N1) 感染 MDCK 建立病毒感染模型, 对 **1**~**20** 进行抗流感病毒活性评价, 以奥司他韦作为阳性对照。实验结果 (表 1) 表明化合物 **4** 和 **9** 都具有一定的抗流感病毒活性, 其中化合物 **9** 的活性较为明显, 结果见图 2。

表 1 化合物 4 和 9 的抗 H1N1 流感病毒活性 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)Table 1 Anti-influenza A (H1N1) virus activity of compounds 4 and 9 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	CC ₅₀ /($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
4	85.45 $\pm$ 0.98	94.63 $\pm$ 1.18
9	19.26 $\pm$ 1.08	48.63 $\pm$ 1.88
奥司他韦	4.00 $\pm$ 0.18	> 100

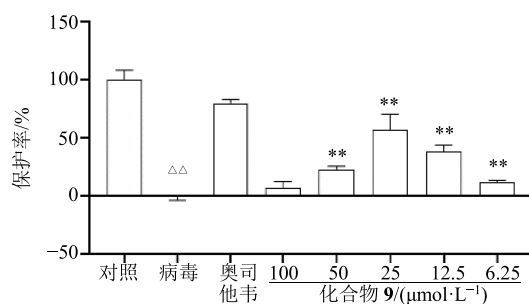
与对照组比较: $\Delta\Delta P < 0.01$; 与病毒组比较: $**P < 0.01$ $\Delta\Delta P < 0.01$ vs control group; $**P < 0.01$ vs virus group

图 2 化合物 9 抗 H1N1 流感病毒活性

Fig. 2 Anti-influenza A (H1N1) virus activity of compound 9

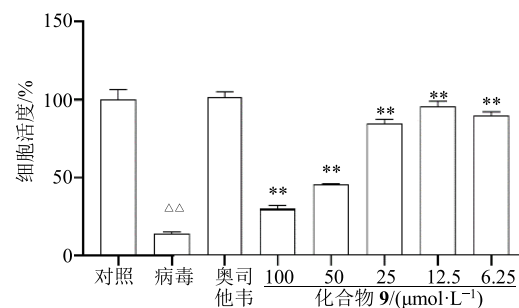
病毒活性,表明蜘蛛香中含有抗流感病毒的活性成分,该结果为蜘蛛香抗流感病毒功效的综合开发与利用提供了科学依据。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草(第七卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [3] 兰 茂. 滇南本草(第 2 卷) [M]. 昆明: 云南人民出版社, 1977.
- [4] 李时珍. 本草纲目(第 2 册) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1979.
- [5] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [6] Lin S, Zhang Z X, Chen T, et al. Characterization of chlorinated valepotriates from *Valeriana jatamansi* [J]. *Phytochemistry*, 2013, 85: 185-193.
- [7] Dong F W, Wu Z K, Yang L, et al. Iridoids and sesquiterpenoids of *Valeriana stenoptera* and their effects on NGF-induced neurite outgrowth in PC12 cells [J]. *Phytochemistry*, 2015, 118: 51-60.
- [8] Lin S, Shen Y H, Zhang Z X, et al. Revision of the structures of 1,5-dihydroxy-3,8-epoxyvalechlorine, volvaltrate B, and valeriotetrate C from *Valeriana jatamansi* and *V. officinalis* [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(10): 1723-1726.

4 讨论

本实验从蜘蛛香乙醇提取物的醋酸乙酯相中分离鉴定得到 20 个环烯醚萜类化合物,其中化合物 5、9、12、14、20 为首次从该植物中分离得到,在以往的研究基础上进一步阐明了蜘蛛香的化学成分组成。对化合物 1~20 进行了体外抗流感病毒活性筛选,结果显示,化合物 4 和 9 都具有一定的抗流感



- [9] Murakami N, Ye Y, Kawanishi M, et al. New rev-transport inhibitor with anti-HIV activity from *Valeriana Radix* [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2002, 12(20): 2807-2810.
- [10] Yang X P, Li E W, Zhang Q, et al. Five new iridoids from *Patrinia rupestris* [J]. *Chem Biodiver*, 2006, 3(7): 762-770.
- [11] 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.
- [12] Lin S, Chen T, Liu X H, et al. Iridoids and lignans from *Valeriana jatamansi* [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(4): 632-638.
- [13] Verma R S, Verma R K, Padalia R C, et al. Chemical diversity in the essential oil of Indian Valerian (*Valeriana jatamansi* Jones) [J]. *Chem Biodiver*, 2011, 8(10): 1921-1929.
- [14] Tang Y P, Liu X, Yu B. Two new flavone glycosides from *Valeriana jatamansi* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2003, 5(4): 257-261.
- [15] 赵得瑞, 薛 永, 陈宣钦, 等. 苦参中的喹诺里西啶类生物碱成分研究 [J]. 昆明理工大学学报, 2018, 43(4): 93-97.
- [16] Ma J Y, Zhao D R, Yang T, et al. Prenylflavanones isolated from *Sophora flavescens* [J]. *Phytochem Lett*, 2019, 29: 138-141.
- [17] 宋高鹏, 申新田, 李素梅, 等. 马铃薯三糖五环三萜类

- 化合物体外 H5N1 流感病毒的活性评价 [J]. 中国药理学通报, 2015, 31(5): 647-654.
- [18] Yu M R, Si L L, Wang Y F, *et al.* Discovery of pentacyclic triterpenoids as potential entry inhibitors of influenza viruses [J]. *J Med Chem*, 2014, 57(23): 10058-10071.
- [19] Gong Y H. *Antiviral Methods and Protocols (Methods in Molecular Biology)* [M]. Totowa: Humana Press, 2013.
- [20] Chen Y G, Yu L L, Huang R, *et al.* 11-Methoxyviburtinal, a new iridoid from *Valeriana jatamansi* [J]. *Arch Pharm Res*, 2005, 28(10): 1161-1163.
- [21] Schneider G, Willems M. Neue abbauprodukte der valepotriate aus *Kentranthus ruber* (L.) DC [J]. *Arch Pharm*, 1979, 312(6): 555-557.
- [22] Tan Y Z, Peng C, Hu C J, *et al.* Iridoids from *Valeriana jatamansi* induce autophagy-associated cell death via the PDK1/Akt/mTOR pathway in HCT116 human colorectal carcinoma cells [J]. *Bioorg Chem*, 2019, 87: 136-141.
- [23] Lacher S K, Mayer R, Sichardt K, *et al.* Interaction of valerian extracts of different polarity with adenosine receptors: identification of isovaltrate as an inverse agonist at A1 receptors [J]. *Biochem Pharmacol*, 2007, 73(2): 248-258.
- [24] Yang B, Cheng R B, Wang Y Q, *et al.* Two new cytotoxic iridoid esters from the rhizomes and roots of *Patrinia heterophylla* Bunge [J]. *Nat Prod Res*, 2013, 27(22): 2105-2110.
- [25] Hölzl J, Chari V M, Seligmann O. Zur struktur von drei genuinen valtrathydrinen aus *Valeriana tiliaefolia* [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, 17(15): 1171-1174.
- [26] Finner E, David S, Thies P W. On the active agents of Valerian [J]. *Planta Med*, 1984: 4-6.
- [27] Wang S J, Qiu X Q, Zhu J Y, *et al.* Two new iridoids from the root and rhizome of *Valeriana jatamansi* Jones [J]. *Helv Chim Acta*, 2014, 97(5): 722-726.
- [28] Xu J, Guo Y Q, Jin D Q, *et al.* Three new iridoids from the roots of *Valeriana jatamansi* [J]. *J Nat Med*, 2012, 66(4): 653-657.
- [29] Lin S, Shen Y H, Li H L, *et al.* Acylated iridoids with cytotoxicity from *Valeriana jatamansi* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(4): 650-655.
- [30] Choi E J, Liu Q H, Jin Q L, *et al.* New iridoid esters from the roots of *Patrinia scabiosaefolia* [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2009, 30(6): 1407-1409.
- [31] Lin S, Fu P, Chen T, *et al.* Minor valepotriates from *Valeriana jatamansi* and their cytotoxicity against metastatic prostate cancer cells [J]. *Planta Med*, 2015, 81(1): 56-61.
- [32] 陈朝勇. 蜘蛛香醇提物化学成分及抗肿瘤活性研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2014.
- [33] Lin S, Chen T, Liu X H, *et al.* Iridoids and lignans from *Valeriana jatamansi* [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(4): 632-638.
- [34] Schneider G, Veith J. Valepotriat-artefakte aus *Centranthus ruber* (L.) DC [J]. *Arch Pharm*, 1985, 318(6): 515-519.