

没药中倍半萜类化学成分研究

刘冠科^{1,2}, 李思瑶^{1,2}, 丁丽琴², 王莉宁^{1*}, 邱峰^{1,2*}

1. 天津中医药大学中药学院, 天津 301617

2. 天津中医药大学 天津市现代中药重点实验室, 天津 301617

摘要: 目的 研究没药属没药 *Commiphora myrrha* 的倍半萜类化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 等多种柱色谱, 结合制备液相等方法进行分离和纯化, 根据理化性质及波谱数据对化学成分进行结构鉴定。结果 从没药二氯甲烷提取物中分离得到 10 个倍半萜类化合物, 分别鉴定为 11-methoxyl-guaia-6,10-dien-4 α -ol (1)、(1R,4S,5R,10R)-isodauc-6-en-10,14-diol (2)、10 α -hydroxy-isodauc-6-en-14-al (3)、guaia-6,10-dien-4 α ,11-diol (4)、orientalol B (5)、(1S,4R,5R,10S)-isodauc-6-en-10,14-diol (6)、(1S,4S,5R,10S)-isodauc-6-en-10,14-diol (7)、alisanoid C (8)、guaiaandiol (9)、canangaterpene VI (10)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为没药醇 A。化合物 2~10 均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 没药; 倍半萜; 没药醇 A; 10 α -hydroxy-isodauc-6-en-14-al; orientalol B; alisanoid C; guaiaandiol; canangaterpene VI
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)13-3372-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.13.002

Studies of sesquiterpenes from *Myrrha*

LIU Guan-ke^{1,2}, LI Si-yao^{1,2}, DING Li-qin², WANG Li-ning¹, QIU Feng^{1,2}

1. School of Chinese Materia Medica, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 301617, China

2. Tianjin Key Laboratory of Modern Chinese Medicine, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 301617, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from *Myrrha*. **Methods** The compounds were isolated and purified by column chromatography over silica gel, Sephadex LH-20, RP-ODS and preparative RP-HPLC. Their structures were elucidated by physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Ten sesquiterpenes were isolated and identified as 11-methoxyl-guaia-6,10-dien-4 α -ol (1), (1R,4S,5R,10R)-isodauc-6-en-10,14-diol (2), 10 α -hydroxy-isodauc-6-en-14-al (3), guaia-6,10-dien-4 α ,11-diol (4), orientalol B (5), (1S,4R,5R,10S)-isodauc-6-en-10,14-diol (6), (1S,4S,5R,10S)-isodauc-6-en-10,14-diol (7), alisanoid C (8), guaiaandiol (9) and canangaterpene VI (10). **Conclusion** Compound 1 is a new compound, named as commiphorol A and compounds 2—10 are isolated from the genus for the first time.

Key words: *Myrrha*; sesquiterpenes; commiphorol A; 10 α -hydroxy-isodauc-6-en-14-al; orientalol B; alisanoid C; guaiaandiol; canangaterpene VI

没药 *Myrrha* 为橄榄科植物地丁树 *Commiphora myrrha* Engl. 或哈地丁树 *C. molmol* Engl. 的干燥树脂, 性平, 味苦, 具有活血止痛、消肿生肌的功效; 主治淤血心腹诸痛、跌扑伤痛、痹痛拘挛、痛疽肿痛或溃久不敛等^[1]。没药中主要化学成分有萜类、木脂素类、黄酮类等。现代药理研究表明没药具有

退热、抗炎、镇痛、兴奋、调血脂、黏膜保护、抗组胺、抗胃溃疡、抗寄生虫、抗肿瘤等多种药理活性^[2-10]。通过多种色谱方法, 对没药二氯甲烷提取物进行化学成分研究, 从中分离得到 10 个倍半萜类化合物 (图 1), 分别鉴定为 11-methoxyl-guaia-6,10-dien-4 α -ol (1)、(1R,4S,5R,10R)-isodauc-6-en-10,14-

收稿日期: 2020-03-05

基金项目: 国家重点研发计划资助 (2019YFC1711000); 西青区鼓励高端制造创新驱动发展项目 (cgzh-cgk-201801)

作者简介: 刘冠科 (1993—), 硕士研究生, 主要研究方向为天然药物化学。E-mail: lgk199303@163.com

*通信作者 王莉宁 (1981—), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为中药及天然药物药效物质基础的研究。

Tel: (022)59596238 E-mail: lining.wang@tjucm.edu.cn

邱峰 (1967—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事中药及天然药物的药效物质基础研究和中药成分体内代谢的研究。

Tel: (022)59596223 E-mail: fengqiu20070118@163.com

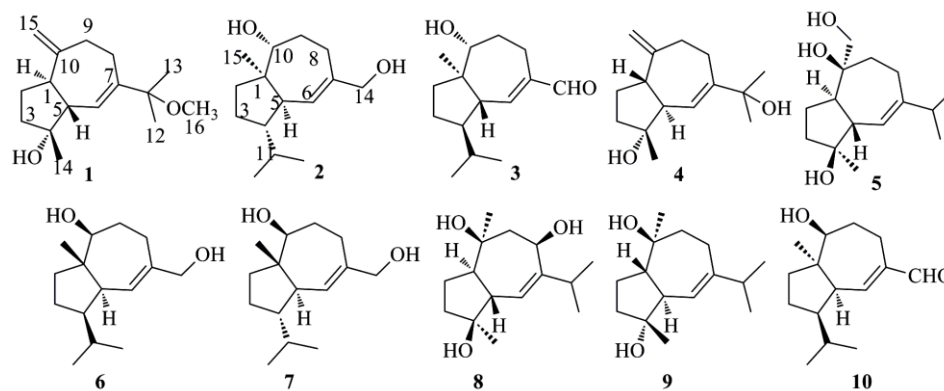


图1 没药中倍半萜类化合物的结构

Fig. 1 Structure of sesquiterpenoids from *Myrrha*

diol (2)、10 α -hydroxy-isodauc-6-en-14-al (3)、guaia-6,10-dien-4 α ,11-diol (4)、orientalol B (5)、(1S,4R,5R,10S)-isodauc-6-en-10,14-diol (6)、(1S,4S,5R,10S)-isodauc-6-en-10,14-diol (7)、alismanoid C (8)、guaiaandiol (9)、canangaterpene VI (10)。其中化合物 1 为新化合物,命名为没药醇 A。化合物 2~10 均为首次从没药属植物中分离得到。

1 仪器与材料

1.1 仪器

A1204 万分之一电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; Bruker AVANCE III 600 MHz 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); EYELA N-1100 系列旋转蒸发仪(日本东京理化 EYELA 公司); SB25-1DTN 超声清洗仪(宁波新芝生物科技有限公司); ZF-20D 暗箱式紫外分析仪(上海顾村电光仪器厂); Waters e2695 分析型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); Waters 2535 制备型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); Waters Xevo G2-S UPLC-Q/TOF(美国 Waters 公司); 分析型 RP C₁₈ 色谱柱: 250 mm $\times$ 4.6 mm, PBR ODS-3 5 μ m, Japan; 250 mm $\times$ 4.6 mm, YMC-pack-A 5 μ m, Japan。

1.2 材料

柱色谱硅胶(100~200、200~300 目,青岛海洋化工厂); ODS-A-HG 12 nm S-50 μ m(日本 YMC 公司); Silica gel 60 F254(美国 Merck 公司); TLC Silica gel 60 RP-18 F254s(美国 Merck 公司); Sephadex LH-20(美国 GE); 薄层制备硅胶 GF₂₅₄ 0.4~0.5 mm(于成化工上海有限公司); 色谱级甲醇、乙腈(天津市康科德科技有限公司),分析级石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、甲醇(天津市康科德科技有限公司)。

本实验所用没药药材,委托天津同仁堂公司购自于安国市四海通医药有限公司,批号 1038Q1512006,产地肯尼亚,经天津中医药大学张丽娟教授鉴定为橄榄科植物地丁树 *Commiphora myrrha* Engl. 干燥树脂,现保存于天津中医药大学中医药研究院。

2 提取与分离

取没药饮片 3 kg,粉碎后加二氯甲烷回流提取 4 次,提取时间分别为 3、2、1、1 h,合并提取液减压浓缩后得到没药总浸膏 840 g。

将没药二氯甲烷提取物 840 g 经硅胶柱色谱,用石油醚-醋酸乙酯(100:0、50:1、25:1、10:1、5:1、3:1、1:1、0:100)梯度洗脱,收集、浓缩后依据 TLC 检测合并得到 16 个馏份。依据 TLC 检测,将其中 11~15 馏份进行合并得到的馏份 183 g 经硅胶柱色谱,用二氯甲烷-甲醇(100:0、50:1、25:1、10:1、5:1、3:1、1:1、0:100)梯度洗脱,收集、浓缩后依据 TLC 检测合并得到 9 个馏份(Fr. 1~9)。

Fr. 3 (12.2 g) 经过反相 ODS 柱色谱(30%~100%甲醇-水体系)、Sephadex LH-20(二氯甲烷-甲醇 1:1)梯度洗脱后合并,得到 7 个馏份(Fr. 3-1~3-7)。Fr. 3-5 (260 mg) 经过半制备液相色谱得到化合物 10 (6.1 mg, 65%甲醇-水, t_R =20.5 min)、3 (4 mg, 65%甲醇-水, t_R =18.7 min)、9 (30 mg, 70%甲醇-水, t_R =12 min)。Fr. 37 (195 mg) 经过半制备液相色谱得到化合物 6 (9.5 mg, 65%甲醇-水, t_R =14 min)、7 (8.3 mg, 65%甲醇-水, t_R =16.2 min)、2 (2.8 mg, 70%甲醇-水, t_R =12.5 min)。

Fr. 4 (50.5 g) 用硅胶柱色谱分离,经石油醚-醋酸乙酯(100:0、50:1、25:1、10:1、5:1、

3:1、1:1、0:100) 梯度洗脱后合并, 后经 Sephadex LH-20 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 柱色谱及半制备液相得到化合物 **4** (15 mg 55%甲醇-水, t_R = 16.5 min)、**1** (3.6 mg 55%甲醇-水, t_R = 18.5 min)。

Fr. 6 (11.6 g) 依次经过正相硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 60:1→0:100)、反相 ODS 柱色谱 (30%~100%甲醇-水体系)、Sephadex LH-20 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 梯度洗脱后合并, 最后利用半制备液相得到化合物 **5** (4.2 mg, 50%甲醇-水, t_R = 19.6 min)、**8** (3.9 mg, 55%甲醇-水, t_R = 20.4 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状, $[\alpha]_D^{25} +20.0$ (c 0.04, MeOH), UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) 203 (3.20) nm; HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 273.183 2 $[M+Na]^+$ ($C_{16}H_{26}O_2Na$, 计算值为 273.183 0), 推测其分子式为 $C_{16}H_{26}O_2$, 计算其不饱和度为 4。

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) 谱中 (表 1), 在低场区显示有 3 个烯烃质子信号 δ_H 5.81 (1H, d, J = 2.8

表 1 化合物 **1** 的氢谱、碳谱和 DEPT-135 谱图数据 (600/150 MHz, $CDCl_3$)

Table 1 1H -NMR, ^{13}C -NMR (150 MHz) and DEPT-135 data of compound **1** (600/150 MHz, $CDCl_3$)

碳位	δ_C	碳原子级数	δ_H
1	47.0	CH	2.32 (1H, m)
2	24.8	CH ₂	1.76 (1H, m, H-2 α) 1.94 (1H, m, H-2 β)
3	40.5	CH ₂	1.77 (2H, m)
4	80.8	C	—
5	55.4	CH	2.34 (1H, brs)
6	125.7	CH	5.81 (1H, d, J = 2.8 Hz)
7	147.2	C	—
8	27.2	CH ₂	2.09 (1H, s, H-8 α) 2.42 (1H, m, H-8 β)
9	36.9	CH ₂	2.50 (1H, m, H-9 α) 2.10 (1H, m, H-9 β)
10	153.7	C	—
11	78.3	C	—
12	26.4	CH ₃	1.29 (3H, s)
13	24.7	CH ₃	1.30 (3H, s)
14	24.4	CH ₃	1.26 (3H, s)
15	106.7	CH ₂	4.78 (1H, s) 4.73 (1H, s)
16	50.6	CH ₃	3.04 (3H, s)

Hz, H-6), 4.78 (1H, s, H-15), 4.73 (1H, s, H-15); 1 个甲氧基质子信号 δ_H 3.04 (3H, s, H-16); 在高场区显示有 3 个角甲基质子信号 δ_H 1.35 (3H, s, H-13); 1.34 (3H, s, H-12); 1.28 (3H, s, H-14)。

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 谱和 DEPT-135 谱 (表 1) 中提示 16 个碳信号, 其中包括 4 个季碳信号、3 个叔碳信号、5 个仲碳信号和 4 个伯碳信号。碳谱中显示有 2 组双键碳信号 δ_C 153.7 (C-10), 147.2 (C-7), 125.7 (C-6), 106.7 (C-15); 2 个连氧碳信号 δ_C 80.8 (C-4), 78.3 (C-11); 1 个甲氧基碳信号 δ_C 50.6 (C-16)。HSQC 谱图 (表 1) 将直接相连的碳氢信号进行归属。在 HMBC 谱 (图 2) 中, 可以观察到如下远程相关信号: H-6 (δ_H 5.81)/C-1 (δ_C 47.0)、C-4 (δ_C 80.8)、C-5 (δ_C 55.4)、C-7 (δ_C 147.2)、C-8 (δ_C 27.2); H-15 (δ_H 4.78)、H-15 (δ_H 4.73)/C-1 (δ_C 47.0)、C-9 (δ_C 36.9); H-12 (δ_H 1.29)、H-13 (δ_H 1.30)/C-7 (δ_C 147.2)、C-11 (δ_C 78.3); H-16 (δ_H 3.04)/C-11 (δ_C 78.3)。

在 NOESY 谱中 (图 3), H-5 (δ_H 2.34) 与 H-14 (δ_H 1.26) 相关, H-5 (δ_H 2.34) 与 H-6 (δ_H 5.81) 相关, 提示 H-5 和 Me-14 是 β 构型。H-1 (δ_H 2.33) 与 H-2 α (δ_H 1.76) 相关, H-5 (δ_H 2.34) 与 H-2 β (δ_H 1.94)

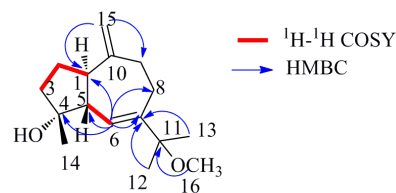


图 2 化合物 **1** 中主要 1H - 1H COSY 和 HMBC 相关信号
Fig.2 Key 1H - 1H COSY and HMBC correlations of compound **1**

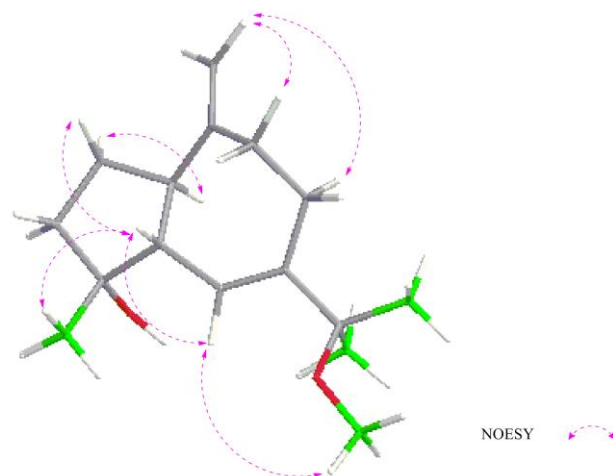


图 3 化合物 **1** 中主要 NOESY 相关信号
Fig.3 Key NOESY correlations of compound **1**

相关, 故推测 H-1 为 α 构型。经 Sci-Finder 检索, 化合物 **1** 与文献报道^[11]中 Carbinol 结构相似, 因此化合物 **1** 确定为 11-methoxyl-guaia-6,10-dien-4 α -ol, 为未见报道的新化合物, 命名为没药醇 A。

化合物 **2**: 无色油状物, HR-ESI-MS m/z : 239.200 3 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.35 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-6), 3.95 (2H, brs, H-14a, 14b), 3.41 (1H, dt, $J = 10.6, 5.5$ Hz, H-10), 0.96 (3H, s, H-15), 0.90 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-12), 0.89 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-13); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 46.4 (C-1), 39.8 (C-2), 27.3 (C-3), 56.0 (C-4), 51.6 (C-5), 129.9 (C-6), 140.0 (C-7), 25.9 (C-8), 29.2 (C-9), 76.1 (C-10), 33.9 (C-11), 22.5 (C-12), 20.3 (C-13), 66.9 (C-14), 20.3 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **2** 为 (1R,4S,5R,10R)-isodauc-6-en-10,14-diol。

化合物 **3**: 无色油状液体, HR-ESI-MS m/z : 237.177 6 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{24}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.37 (1H, s, H-14), 6.60 (1H, brd, $J = 4.9$ Hz, H-6), 3.49 (1H, dd, $J = 11.3, 3.8$ Hz, H-10), 2.25 (1H, dd, $J = 10.2, 5.1$ Hz, H-5), 0.90 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-12), 0.89 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-13), 0.74 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 49.5 (C-1), 39.6 (C-2), 25.0 (C-3), 50.4 (C-4), 50.1 (C-5), 159.7 (C-6), 143.8 (C-7), 19.6 (C-8), 29.0 (C-9), 83.4 (C-10), 32.3 (C-11), 19.5 (C-12), 21.7 (C-13), 193.3 (C-14), 13.6 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **3** 为 10 α -hydroxy-isodauc-6-en-14-al。

化合物 **4**: 白色粉末, HR-ESI-MS m/z : 219.175 0 $[M+H-H_2O]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{24}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.95 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-6), 4.78 (1H, s, H-15a), 4.74 (1H, s, H-15b), 2.52 (1H, dd, $J = 8.4, 13.2$ Hz, H-9), 2.32 (1H, dd, $J = 3.6, 11.4$ Hz, H-1), 2.26 (1H, m, H-5), 1.34 (3H, s, H-12), 1.35 (3H, s, H-13), 1.28 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 55.2 (C-1), 24.8 (C-2), 40.5 (C-3), 80.8 (C-4), 47.4 (C-5), 121.8 (C-6), 150.4 (C-7), 28.7 (C-8), 37.4 (C-9), 153.6 (C-10), 74.1 (C-11), 28.8 (C-12), 28.8 (C-13), 24.5 (C-14), 106.9 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **4** 为 guaia-6,10-dien-4 α ,11-diol。

化合物 **5**: 无色油状液体, HR-ESI-MS m/z :

255.370 0 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{26}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.56 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-6), 2.74 (1H, brd, $J = 9.6$ Hz, H-5), 2.29 (1H, m, H-11), 1.01 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-13), 0.99 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 45.8 (C-1), 21.4 (C-2), 40.6 (C-3), 80.7 (C-4), 48.5 (C-5), 123.3 (C-6), 150.8 (C-7), 25.3 (C-8), 36.6 (C-9), 76.2 (C-10), 38.2 (C-11), 21.7 (C-12), 21.9 (C-13), 69.2 (C-14), 22.4 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **5** 为 orientalol B。

化合物 **6**: 无色油状液体, HR-ESI-MS m/z : 239.193 3 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.78 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-6), 4.06 (2H, s, H-14), 3.40 (1H, dd, $J = 11.3, 4.1$ Hz, H-10), 0.91 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-12), 0.90 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-13), 0.67 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 48.7 (C-1), 39.2 (C-2), 27.3 (C-3), 47.5 (C-4), 44.8 (C-5), 127.1 (C-6), 139.3 (C-7), 25.8 (C-8), 29.5 (C-9), 83.9 (C-10), 29.5 (C-11), 23.8 (C-12), 20.4 (C-13), 68.4 (C-14), 14.2 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为 (1S,4R,5R,10S)-isodauc-6-en-10,14-diol。

化合物 **7**: 无色油状液体, HR-ESI-MS m/z : 239.193 1 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.48 (1H, d, $J = 4.3$ Hz, H-6), 4.03 (2H, s, H-14), 3.40 (1H, dd, $J = 11.3, 3.9$ Hz, H-10), 0.89 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-13), 0.88 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-12), 0.72 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 48.5 (C-1), 39.3 (C-2), 24.4 (C-3), 50.3 (C-4), 48.0 (C-5), 130.1 (C-6), 140.3 (C-7), 25.8 (C-8), 29.5 (C-9), 83.8 (C-10), 31.3 (C-11), 21.8 (C-12), 18.7 (C-13), 67.8 (C-14), 13.2 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为 (1S,4S,5R,10S)-isodauc-6-en-10,14-diol。

化合物 **8**: 白色粉末, HR-ESI-MS m/z : 278.188 2 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{26}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.35 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-6), 4.22 (1H, dd, $J = 6.7, 3.0$ Hz, H-8), 2.07 (1H, dd, $J = 14.4, 6.7$ Hz, H-9a), 1.90 (1H, dd, $J = 14.4, 3.0$ Hz, H-9b), 1.39 (3H, s, H-14), 1.15 (3H, s, H-15), 1.03 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-12), 1.02 (3H, d, $J = 2.8$ Hz, H-13); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 52.4 (C-1), 24.9 (C-2), 38.4 (C-3), 82.5 (C-4), 50.8 (C-5), 124.4 (C-6), 150.0

(C-7), 70.8 (C-8), 42.8 (C-9), 76.1 (C-10), 37.2 (C-11), 22.1 (C-12), 22.3 (C-13), 25.6 (C-14), 24.9 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为 alismanoid C。

化合物 **9**: 无色块状结晶 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 239.193 1 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.50 (1H, brd, $J = 3.0$ Hz, H-6), 2.24 (1H, m, H-11), 2.18 (1H, m, H-5), 1.94 (1H, m, H-8), 1.47 (2H, dd, $J = 12.7, 10.7$ Hz, H-9), 1.27 (3H, s, H-14), 1.22 (3H, s, H-15), 0.99 (3H, d, $J = 5.9$ Hz, H-12), 0.96 (3H, d, $J = 5.9$ Hz, H-13); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 52.4 (C-1), 24.9 (C-2), 38.4 (C-3), 82.5 (C-4), 50.8 (C-5), 124.4 (C-6), 150.0 (C-7), 70.8 (C-8), 42.8 (C-9), 76.1 (C-10), 37.2 (C-11), 22.1 (C-12), 22.3 (C-13), 25.6 (C-14), 24.9 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为 guaiaandiol。

化合物 **10**: 白色粉末, HR-ESI-MS m/z : 237.177 2 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{24}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.40 (1H, s, H-15), 6.88 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-6), 3.49 (1H, dd, $J = 11.1, 4.2$ Hz, H-10), 2.79 (1H, dd, $J = 11.1, 6.6$ Hz, H-5), 0.98 (3H, d, $J = 7.6$ Hz, H-13), 0.97 (3H, d, $J = 7.6$ Hz, H-12), 0.68 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 49.7 (C-1), 39.5 (C-2), 27.6 (C-3), 47.6 (C-4), 46.9 (C-5), 157.2 (C-6), 143.2 (C-7), 19.4 (C-8), 28.7 (C-9), 83.3 (C-10), 29.7 (C-11), 23.7 (C-12), 20.4 (C-13), 14.3 (C-14), 193.2 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为 canangaterpene VI。

4 讨论

没药中倍半萜类化合物类型丰富, 包括吉马烷型、杜松烷型、桉烷型、愈创木烷型、丁香烷型、檀香烷型等。本实验从没药中分离得到的 10 个倍半萜类化合物, 均为首次从该属植物中分离得到, 丰富了没药的化学组成, 同时也为阐明没药的药效物质基础提供依据, 对于没药的合理开发与应用具有一定的指导意义。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] Su S L, Hua Y Q, Wang Y Y, et al. Evaluation of the anti-inflammatory and analgesic properties of individual and combined extracts from *Commiphora myrrha*, and *Boswellia carterii* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2012, 139(2):

649-656.

- [3] Kim M, Bae G, Park K, et al. Myrrh inhibits LPS-induced inflammatory response and protects from cecal ligation and puncture-induced sepsis [J]. *Evid-Based Compl Alt*, 2012, 2012(5): 1-11.
- [4] Cheng Y W, Cheah K P, Lin C W, et al. Myrrh mediates haem oxygenase-1 expression to suppress the lipopolysaccharide-induced inflammatory response in RAW264.7 [J]. *J Pharm Pharmacol*, 2011, 63(9): 1211-1218.
- [5] Goyal S, Khilnani G, Singhvi I, et al. Guggulipid of *Commiphora mukul*, with antiallodynic and antihyperalgesic activities in both sciatic nerve and spinal nerve ligation models of neuropathic pain [J]. *Pharm Biol*, 2013, 51(12): 1487-1498.
- [6] Gao W, Su X, Dong X, et al. Cycloartan-24-ene-1 α , 2 α , 3 β -triol, a cycloartane-type triterpenoid from the resinous exudates of *Commiphora myrrha*, induces apoptosis in human prostatic cancer PC-3 cells [J]. *Oncol Rep*, 2015, 33(3): 1107-1114.
- [7] Mallavadhani U V, Chandrashekar M, Nayak V L, et al. Synthesis and anticancer activity of novel fused pyrimidine hybrids of myrrhanone C, a bicyclic triterpene of *Commiphora mukulgum* resin [J]. *Mol Divers*, 2015, 19(4): 745-757.
- [8] Tajuddeen N, Sallau M S, Musa A M, et al. A novel antimicrobial flavonoid from the stem bark of *Commiphora pedunculata* (Kotschy & Peyr.) Engl [J]. *Nat Prod Res*, 2016, 30(10): 1109-1115.
- [9] Kumari R, Meyyappan A, Nandi D, et al. Antioxidant and antibacterial activities of bark extracts from *Commiphora berryi* and *Commiphora caudata* [J]. *Nat Prod Res*, 2011, 25(15): 1454-1462.
- [10] 李国辉, 钟庆庆, 沈涛. 没药中环阿廷烷型三萜抑制前列腺肿瘤细胞增殖的研究 [J]. *中药材*, 2013, 36(10): 1640-1643.
- [11] Bohlmann F, Jakupovic J. Neue labdan-derivate und sesquiterpene aus *Silphium*-arten [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18(12): 1987-1992.
- [12] Cao S, Hou Y, Brodie P, et al. Antiproliferative compounds of *Cyphostemma greveana* from a madagascar dry forest [J]. *Chem Biodivers*, 2011, 8(4): 643-650.
- [13] 樊晓娜, 林生, 朱承根, 等. 小花异裂菊中的萜类成分及其活性 [J]. *中国中药杂志*, 2010, 35(3): 315-322.
- [14] Jin H G, Jin Q, Kim A R, et al. A new triterpenoid from *Alisma orientale* and their antibacterial effect [J]. *Arch Pharm Res*, 2012, 35(11): 1919-1926.

- [15] Yoshikawa M, Yamaguchi S, Matsuda H, *et al.* Crude drugs from aquatic plants. V. On the constituents of *Alismatis Rhizoma*. (3). Stereostructures of water-soluble bioactive sesquiterpenes, sulfoorientalols a, b, c, and d, from Chinese *Alismatis Rhizoma* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(12): 2430-2435.
- [16] Liu H B, Zhang C R, Dong S H, *et al.* Sesquiterpenes from *Dysoxylum oliganthum* and *Dysoxylum excelsum* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2012, 14(3): 224-234.
- [17] Ma X C, Yu Z L, Peng Y L, *et al.* Alismanoid A, an unprecedented 1, 2-*seco* bisabolene from *Alisma orientale* and the protective activity on H₂O₂-induced damage in SH-SY5Y cells [J]. *New J Chem*, 2017, 41(21): 12664-12670.
- [18] And K A, Hamann M T. A new norcembranoid dimer from the red sea soft coral *Sinularia gardineri* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(7): 687-689.
- [19] Matsumoto T, Nakamura S, Fujimoto K, *et al.* Structure of constituents isolated from the flower buds of *Cananga odorata* and their inhibitory effects on aldose reductase [J]. *J Nat Med*, 2014, 68(4): 709-716.

• 封面图片介绍 •

中国无忧花



中国无忧花 *Saraca dives* Pierre, 又名火焰花。为豆科无忧花属乔木, 高 5~20 m; 胸径达 25 cm。叶有小叶 5~6 对, 嫩叶略带紫红色, 下垂; 小叶近革质, 长椭圆形、卵状披针形或长倒卵形。花序腋生, 较大, 总轴被毛或近无毛; 总苞大, 阔卵形, 被毛, 早落; 苞片卵形、披针形或长圆形, 被毛或无毛; 花黄色, 后部分(萼裂片基部及花盘、雄蕊、花柱)变红色, 两性或单性; 萼管长 1.5~3 cm, 裂片长圆形, 4 片, 具缘毛。荚果棕褐色, 扁平, 果瓣卷曲; 种子 5~9 颗, 形状不一, 扁平, 两面中央有一浅凹槽。花期 4~5 月, 果期 7~10 月。

产自我国云南东南部至广西西南部、南部和东南部。广州华南植物园有少量栽培。普遍生于海拔 200~1 000 m 的密林或疏林中, 常见于河流或溪谷两旁。越南、老挝也有分布。树皮、叶味苦、涩, 性平。具有祛风活血、消肿止痛的功效, 用于风湿关节痛、跌打损伤、痛经、月经不调、产后腰腹痛。