

泽漆化学成分研究

查显进¹, 石强², 邵峰^{1*}, 张普照¹, 刘荣华¹, 杨明¹, 饶倩如¹

1. 江西中医药大学 现代中药制剂教育部重点实验室, 江西 南昌 330004

2. 江西中医药大学, 岐黄国医书院, 江西 南昌 330004

摘要: 目的 研究泽漆 *Euphorbia helioscopia* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱及制备液相色谱等方法进行分离纯化, 并理化性质与光谱数据鉴定化合物结构。结果 从泽漆 70% 乙醇提取物中分离得到 23 个化合物, 依次鉴定为 β -谷甾醇 (1)、euphoscopin B (2)、对羟基苯乙酮 (3)、euphoscopin F (4)、euphoscopin C (5)、nepheholin (6)、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛 (7)、antiquorin (8)、1*H*-吲哚-3-甲醛 (9)、7-羟基-6-甲氧基香豆素 (10)、泽漆内酯 A (11)、euphoheliosnoid A (12)、松脂素 (13)、(+)-去氢催吐萝芙木醇 (14)、loliolide (15)、1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-3-羟基丙-1-酮 (16)、3-羟基乙酰吲哚 (17)、橙皮酰胺 (18)、rayalinol (19)、3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基泽漆内酯 A (20)、柚皮素 (21)、4',5,7-三羟基异黄酮 (22)、槲皮素 (23)。结论 化合物 10、17、19、20、22 为首次从大戟属植物中分离得到, 化合物 3、7~9、14~16、18 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 大戟属; 泽漆; 7-羟基-6-甲氧基香豆素; 3-羟基乙酰吲哚; rayalinol; 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基泽漆内酯 A; 4',5,7-三羟基异黄酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)02-0341-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.02.006

Chemical constituents of *Euphorbia helioscopia*

ZHA Xian-jin¹, SHI Qiang², SHAO Feng¹, ZHANG Pu-zhao¹, LIU Rong-hua¹, YANG Ming¹, RAO Qian-ru¹

1. Key Laboratory of Modern Preparation of TCM, Ministry of Education, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. Qihuang Academy of Traditional Chinese Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Euphorbia helioscopia*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel, SephadexLH-20 column chromatography and preparative HPLC, and their structures were identified by analysis of physicochemical properties and spectroscopic evidences. **Results** Twenty-three compounds were isolated from the 70% EtOH extract of *E. helioscopia*. Their structures were identified as β -sitosterol (1), euphoscopin B (2), 4-hydroxyacetophenone (3), euphoscopin F (4), euphoscopin C (5), nepheholin (6), 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde (7), antiquorin (8), 1*H*-indole-3-carboxaldehyde (9), 7-hydroxy-6-methoxycoumarin (10), helioscopinolide A (11), euphoheliosnoid A (12), pinosresinol (13), (+)-dehydrovomifoliol (14), loliolide (15), 1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-3-hydroxypropan-1-one (16), 3-(hydroxyacetyl) indole (17), aurantiamide (18), rayalinol (19), 3-*O*- β -D-glucopyranosylhelioscopinolide A (20), naringenin (21), 4',5,7-trihydroxyisoflavones (22) and quercetin (23). **Conclusion** Compounds 10, 17, 19, 20, 22 are isolated from *Euphorbia* genus for the first time, 3, 7—9, 14—16, 18 are isolated from *E. helioscopia* for the first time.

Key words: *Euphorbia* Linn.; *Euphorbia helioscopia* L.; 7-hydroxy-6-methoxycoumarin; 3-(hydroxyacetyl) indole; rayalinol; 3-*O*- β -D-glucopyranosylhelioscopinolideA; 4',5,7-trihydroxy isoflavones

泽漆 *Euphorbia helioscopia* L. 为大戟科 间称为猫眼草、五凤灵芝、五朵云等, 其干燥全草 (Euphorbiaceae) 大戟属 *Euphorbia* Linn. 植物, 民间可入药^[1]。中药泽漆味辛、苦, 性微寒, 具有利水

收稿日期: 2020-05-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(82060698); 国家自然科学基金资助项目(81560637); 江西省自然科学基金资助项目(20161BAB205216)

作者简介: 查显进(1994—), 男, 硕士, 研究方向为中药活性成分与质量评价。E-mail: 724543064@qq.com

*通信作者: 邵峰(1980—), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事中药活性成分与质量评价研究。E-mail: shaofeng0729@163.com

消肿、消痰退热、散结杀虫之功效,临床常用于治疗腹水、水肿、肺结核、颈淋巴结、痰多喘咳及癬疮等疾病^[2]。迄今为止,已从泽漆中发现具有萜类、黄酮类及多酚类等结构特征的150余个化学成分。其中,有研究表明假白榄酮型二萜酯类化合物有可能成为抗肿瘤药物的先导化合物^[3],黄酮类成分如 heliosin 具有止咳作用^[4]。为进一步发掘泽漆植物化学资源,本实验从泽漆中分离鉴定了23个化学成分,其中,萜类7个、生物碱类4个、黄酮类3个、其他类9个,分别为 β -谷甾醇(β -sitosterol, **1**)、euphoscopin B (**2**)、对羟基苯乙酮(4-hydroxyacetophenone, **3**)、euphoscopin F (**4**)、euphoscopin C (**5**)、nepehinol (**6**)、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde, **7**)、antiquorin (**8**)、1*H*-吲哚-3-甲醛(1*H*-indole-3-carboxaldehyde, **9**)、7-羟基-6-甲氧基香豆素(7-hydroxy-6-methoxycoumarin, **10**)、泽漆内酯 A (helioscopinolide A, **11**)、euphoheliosnoid A (**12**)、松脂素(pinoresinol, **13**)、(+)-去氢催吐萝芙木醇 [(+)-dehydrovomifoliol, **14**]、loliolide (**15**)、1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-3-羟基丙-1-酮 [1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-3-hydroxypropan-1-one, **16**]、3-羟基乙酰吲哚 [3-(hydroxyacetyl)indole, **17**]、橙皮酰胺(aurantiamide, **18**)、rayalinol (**19**)、3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基泽漆内酯 A (3-*O*- β -D-glucopyranosylhelioscopinolide A, **20**)、柚皮素(naringenin, **21**)、4',5,7-三羟基异黄酮(4',5,7-trihydroxyisoflavones, **22**)、槲皮素(querletin, **23**)。化合物**10**、**17**、**19**、**20**、**22**为首次从该属植物中分离得到,化合物**3**、**7**~**9**、**14**~**16**、**18**为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance III HD 600 MHz 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 科技有限公司), LC-3000 型制备高效液相色谱仪(北京创新通恒科技有限公司), Agilent1260 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司), Sartorius BSA124S 型万分之一电子天平(Sartorius (上海)贸易有限公司), 薄层色谱硅胶板 GF₂₅₄、柱色谱硅胶 100~200、200~300 目(均购于青岛海洋化工有限公司), Sephadex LH-20 (美国 GE Healthcare 公司), 石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、丙酮、甲醇(均为分析级,购于西陇化工股份有限公司), 甲醇(色谱级, Dikma Technologies, Inc.),

双蒸水为实验室自制。

泽漆于2016年11月购自浙江丽水,经江西中医药大学石强副教授鉴定为大戟科大戟属草本植物泽漆 *E. helioscopia* L. 的干燥地上部分,凭证标本(20140523)存于江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室标本室。

2 提取与分离

取干燥泽漆药材 50.0 kg,加 8 倍量 70% 乙醇回流提取 3 次,每次 2 h,滤过,合并滤液,减压回收溶剂,浓缩至无醇味,得浸膏 3.9 kg。再加入适量水,制成混悬液,依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯萃取,回收溶剂,得到石油醚萃取部位 1.6 kg、二氯甲烷萃取部位 992.3 g、醋酸乙酯萃取部位 415.0 g。

石油醚萃取部位(1.56 kg)经硅胶柱色谱(100~200 目),石油醚-醋酸乙酯(200:1→1:20)梯度洗脱,得到 12 个流分 Fr. A~L。Fr. D (33.0 g)经硅胶柱色谱(200~300 目),石油醚-丙酮(30:1)等度洗脱,得 5 个流分 Fr. D.1~D.5。Fr. D.1 (5.94 g)经硅胶柱色谱(200~300 目),石油醚-醋酸乙酯(50:1→30:1)梯度洗脱,得 6 个流分 Fr. D.1.A~D.1.F。Fr. D.1.E (2.07 g)经硅胶柱色谱(200~300 目),石油醚-醋酸乙酯(30:1→20:1)梯度洗脱,得化合物 **1** (17.2 mg) 和 **2** (39.2 mg)。

二氯甲烷萃取部位(992.3 g)经硅胶柱色谱(100~200 目),石油醚-醋酸乙酯(100:1→1:50)梯度洗脱得 23 个流分 Fr. A~W。Fr. M (8.0 g)经硅胶柱色谱(100~200 目),石油醚-醋酸乙酯(20:1→1:2)梯度洗脱得 5 个流分 Fr. M.1~M.5。Fr. M.3 (862.0 mg)经硅胶柱色谱(200~300 目),石油醚-醋酸乙酯 30:1→5:1)梯度洗脱,得流分 Fr. M.3 (13-19) (25.0 mg)。Fr. M.3 (13-19)经高效液相[甲醇-水(18:82)]等度洗脱得化合物 **3** (2.0 mg, $t_R=19.4$ min)。Fr. M.3 (28-36)经高效液相[甲醇-水(72:28)]等度洗脱得化合物 **4** (2.0 mg, $t_R=20.9$ min) 和 **5** (3.0 mg, $t_R=41.3$ min)。Fr. O (31.5 g)经硅胶柱色谱(100~200 目),二氯甲烷-甲醇(200:1→5:1)梯度洗脱得 10 个流分 Fr. O.1~O.10。Fr. O.1 (190.0 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱[二氯甲烷-甲醇(1:1)]得化合物 **6** (5.0 mg)。Fr. O.2 (244.0 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱[二氯甲烷-甲醇(1:1)]得化合物 **7** (5.0 mg)。Fr. O.3 (8.3 g)经硅胶柱色谱(200~300 目),石油醚-二氯甲烷(1:150)等度洗脱,得 3 个流分 Fr. O.3.A~O.3.C。Fr.

O.3.A (3.9 g) 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 石油醚-醋酸乙酯 (6:1) 等度洗脱得 5 个流分 Fr. O.3.A.1~O.3.A.5。Fr. O.3.A.2 (274.0 mg) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱[二氯甲烷-甲醇(1:1)] 得化合物 **8** (5.0 mg)。Fr. O.3.A.3 (303.0 mg) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇(1:1) 等度洗脱得化合物 **9** (3.0 mg)。Fr. O.3.A.4 (276.0 mg) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇(1:1) 等度洗脱得化合物 **10** (7.0 mg)。Fr. O.3.C (1.4 g) 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 二氯甲烷-甲醇 (300:1→50:1) 梯度洗脱得 4 个流分 Fr. O.3.C.1~O.3.C.4。Fr. O.3.C.2 (950.0 mg) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇(1:1) 等度洗脱得 2 个流分 Fr. O.3.C.2.A~O.3.C.2.B。Fr. O.3.C.2.B (509.0 mg) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱[二氯甲烷-甲醇(1:1)] 等度洗脱得化合物 **11** (20.0 mg)。Fr. P (22.5 g) 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 二氯甲烷-甲醇 (100:0→25:1) 梯度洗脱得 3 个流分 Fr. P.1~P.3。Fr. P.1 (3.9 g) 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 石油醚-醋酸乙酯 (6:1→2:1) 梯度洗脱得 8 个流分 Fr. P.1.A~P.1.H。Fr. P.1.D (1.4 g) 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 二氯甲烷-甲醇 (100:0→25:1) 梯度洗脱得 5 个流分 Fr. P.1.D.1~P.1.D.5。Fr. P.1.D.4 (404.0 mg) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱[二氯甲烷-甲醇(1:1)] 等度洗脱得到化合物 **12** (5.0 mg) 和 **13** (5.0 mg)。Fr. P.2 (2.1 g) 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 二氯甲烷-甲醇 (100:0→25:1) 梯度洗脱得到 6 个流分 Fr. P.2.A~P.2.F。Fr. P.2.B (871.3 mg) 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 石油醚-醋酸乙酯 (16:1→1:1) 梯度洗脱得到 4 个流分 Fr. P.2.B.1~P.2.B.4。Fr. P.2.B.2 (181.2 mg) 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 石油醚-醋酸乙酯 (15:1) 等度洗脱得 2 个流分 Fr. P.2.B.2.A~P.2.B.2.B。Fr. P.2.B.2.A (144.6 mg) 经高效液相色谱, 甲醇-水 (20:80、27:73) 分别等度洗脱得化合物 **14** (8.7 mg, $t_R=38.9$ min) 和化合物 **15** (39.5 mg, $t_R=48.5$ min)。Fr. P.2.B.3 (148.2 mg) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱[二氯甲烷-甲醇(1:1)] 等度洗脱得化合物 **16** (15.0 mg) 和 **17** (2.9 mg)。Fr. Q (7.2 g) 经硅胶柱色谱 (100~200 目), 二氯甲烷-甲醇 (200:1→0:100) 梯度洗脱得 6 个流分 Fr. Q.1~Q.6。Fr. Q.3 (1.48 g) 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 石油醚-醋酸乙酯 (6:1→1:1) 梯度洗

脱得到流分 Fr. Q.3.A~Q.3.D。Fr. Q.3.C 经高效液相色谱, 甲醇-水 (50:50) 等度洗脱, 得到化合物 **18** (6.1 mg, $t_R=86.1$ min)。Fr. U (20.2 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱, 得到 6 个流分 Fr. U.1~U.6。Fr. U.1 (8.7 g) 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 二氯甲烷-甲醇 (50:1→2:1) 梯度洗脱, 得到流分 Fr. U.1(21)(30.0 mg)。Fr. U.1 (21) 经高效液相色谱, 甲醇-水 (45:55) 等度洗脱得到化合物 **19** (2.0 mg, $t_R=38.1$ min)。Fr. U.2 (4.1 g) 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 二氯甲烷-甲醇 (50:1→2:1) 梯度洗脱得到 5 个流分 Fr. U.2.A~U.2.E。Fr. U.2.C (1.3 g) 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 二氯甲烷-甲醇 (100:1→5:1) 梯度洗脱得到流分 Fr. U.2.C (29-31) (40.0 mg)。Fr. U.2.C (29-31) 经高效液相色谱, 甲醇-水 (48:52) 等度洗脱得到化合物 **20** (4.6 mg, $t_R=56.1$ min)。

醋酸乙酯萃取部位 (415.0 g) 经硅胶柱色谱 (100~200 目), 二氯甲烷-甲醇 (100:0→1:1) 梯度洗脱, 得 8 个流分 Fr. A~H。Fr. E (25.0 g) 经硅胶柱色谱 (100~200 目), 石油醚-醋酸乙酯 (10:1→1:20) 梯度洗脱得 9 个流分 Fr. E.1~E.9。Fr. E.7 (2.79 g) 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 石油醚-丙酮 (10:1→1:2) 梯度洗脱得到 3 个流分 Fr. E.7.A~E.7.C。Fr. E.7.C (236.8 mg) 经高效液相色谱, 甲醇-水 (42:58) 等度洗脱得化合物 **21** (2.0 mg, $t_R=37.9$ min) 和 **22** (2.0 mg, $t_R=39.2$ min)。Fr. F (6.4 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱得到化合物 **23** (40.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, 分子式 $C_{29}H_{50}O$; 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.39~5.36 (1H, m, H-6), 3.60~3.49 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, s, CH_3 -19), 0.94 (3H, d, $J=6.5$ Hz, CH_3 -21), 0.87 (3H, d, $J=7.4$ Hz, CH_3 -26), 0.86~0.85 (3H, m, CH_3 -29), 0.84 (3H, d, $J=6.8$ Hz, CH_3 -27), 0.70 (3H, s, CH_3 -18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 56.8 (C-14), 56.1 (C-17), 50.1 (C-9), 45.8 (C-24), 42.3 (C-4), 42.3 (C-13), 39.8 (C-12), 37.3 (C-1), 36.5 (C-10), 36.2 (C-20), 34.0 (C-22), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 31.7 (C-2), 29.2 (C-25), 28.3 (C-16), 26.1 (C-23), 24.3 (C-15), 23.1 (C-28), 21.1 (C-11), 19.8 (C-26), 19.4 (C-19), 19.0 (C-27), 18.8 (C-21), 12.0 (C-29), 11.9 (C-18)。以上数据与文献报

道一致^[5], 故鉴定化合物为 β -谷甾醇。

化合物 **2**: 白色粉末, 易溶于氯仿, 分子式 $C_{33}H_{42}O_6$; 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.99 (2H, brd, $J = 7.0$ Hz, H-3', 7'), 7.53 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-5'), 7.43 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-4', 6'), 5.92 (1H, brs, H-14), 5.66 (1H, dd, $J = 1.5, 8.6$ Hz, H-5), 5.38 (1H, dd, $J = 11.5, 4.5$ Hz, H-7), 5.35 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-11), 5.19 (1H, dd, $J = 7.4, 3.0$ Hz, H-3), 5.16 (1H, dd, $J = 15.2, 8.0$ Hz, H-12), 3.25 (1H, dd, $J = 8.3, 7.7$ Hz, H-4), 3.14 (1H, dd, $J = 15.8, 11.5$ Hz, H-8), 2.97 (1H, dd, $J = 15.2, 8.0$ Hz, H-1), 2.67 (1H, dd, $J = 15.8, 4.5$ Hz, H-8), 2.47~2.41 (1H, m, H-2), 2.22 (3H, s, 15-OCOCH₃), 2.19~2.15 (1H, m, H-13), 2.15 (3H, s, 14-OCOCH₃), 1.86 (3H, d, $J = 1.5$ Hz, H-17), 1.43 (1H, dd, $J = 15.2, 9.2$ Hz, H-1), 1.26 (3H, s, 7-OCOCH₃), 1.23 (3H, s, H-19), 1.09 (3H, s, H-18), 1.09 (3H, d, $J = 5.0$ Hz, H-20), 0.91 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-16); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 207.5 (C-9), 170.3 (14-OCOCH₃), 170.1 (15-OCOCH₃), 170.0 (7-OCOCH₃), 165.4 (C-1'), 135.8 (C-6), 133.7 (C-11), 133.6 (C-12), 132.8 (C-5'), 130.7 (C-2'), 129.5 (C-3', 7'), 128.3 (C-4', 6'), 122.6 (C-5), 92.3 (C-15), 83.3 (C-3), 75.3 (C-14), 73.4 (C-7), 49.0 (C-10), 44.2 (C-4), 43.1 (C-1), 42.9 (C-8), 37.7 (C-2), 37.7 (C-13), 25.3 (C-18), 24.9 (C-19), 23.0 (15-OCOCH₃), 22.1 (14-OCOCH₃), 21.0 (7-OCOCH₃), 20.1 (C-20), 18.9 (C-16), 18.9 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[6], 鉴定化合物 **2** 为 euphoscopin B。

化合物 **3**: 淡黄色粉末, 易溶于氯仿, 分子式 $C_8H_8O_2$; 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.84 (1H, s, 1-OH), 7.78 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 6.92 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 1.22 (3H, s, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 191.1 (CO), 160.8 (C-1), 132.2 (C-3, 5), 130.2 (C-4), 116.3 (C-2, 6), 29.4 (C-8)。以上数据与文献报道对照基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为对羟基苯乙酮。

化合物 **4**: 白色粉末, 易溶于氯仿, 分子式 $C_{31}H_{38}O_6$; 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.04 (2H, dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, H-2', 6'), 7.54 (1H, dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, H-4'), 7.46 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-3', 5'), 5.70 (1H, dd, $J = 9.1, 1.5$ Hz, H-5), 5.53 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-11), 5.26 (1H, dd, $J = 11.3, 4.8$ Hz, H-7), 5.18 (1H, dd, $J = 6.7, 2.4$ Hz, H-3), 5.03 (1H, dd, $J = 15.5, 9.4$

Hz, H-12), 3.44 (1H, dd, $J = 9.4, 6.7$ Hz, H-4), 3.09 (1H, dd, $J = 11.0, 7.8$ Hz, H-8), 3.07 (1H, m, H-1), 2.69 (1H, dd, $J = 14.9, 4.8$ Hz, H-8), 2.66 (1H, m, H-13), 2.35 (3H, s, 15-OCOCH₃), 2.26 (1H, m, H-2), 2.24 (1H, m, H-1), 1.67 (3H, d, $J = 1.4$ Hz, H-17), 1.29 (3H, s, 7-OCOCH₃), 1.22 (3H, d, $J = 3.2$ Hz, H-20), 1.21 (3H, s, H-19), 1.14 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-16), 1.10 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 211.6 (C-14), 206.6 (C-9), 170.8 (15-OCOCH₃), 169.8 (7-OCOCH₃), 165.2 (C-7'), 139.9 (C-6), 136.4 (C-11), 133.0 (C-4'), 132.3 (C-12), 130.5 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 128.4 (C-3', 5'), 119.3 (C-5), 95.9 (C-15), 83.4 (C-3), 73.2 (C-7), 51.4 (C-13), 49.3 (C-10), 45.5 (C-4), 43.6 (C-1), 42.5 (C-8), 39.2 (C-2), 25.1 (C-18), 22.0 (C-20), 21.9 (15-OCOCH₃), 20.1 (C-19), 19.0 (7-OCOCH₃), 18.9 (C-16), 18.7 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 euphoscopin F。

化合物 **5**: 白色粉末, 易溶于氯仿, 分子式 $C_{38}H_{44}O_9$; 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.85 (2H, d, $J = 7.1$ Hz, H-2'', 6''), 7.56 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 7.46 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4''), 7.31 (1H, m, H-4'), 7.28 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-3'', 5''), 6.96 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-3', 5'), 5.94 (1H, d, $J = 0.7$ Hz, H-14), 5.86 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-5), 5.70 (1H, dd, $J = 11.4, 4.2$ Hz, H-3), 5.39 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-11), 5.21 (1H, dd, $J = 16.0, 9.0$ Hz, H-7), 5.13 (1H, dd, $J = 6.5, 2.2$ Hz, H-12), 3.32 (1H, dd, $J = 10.9, 6.4$ Hz, H-4), 3.29 (1H, dd, $J = 10.5, 4.6$ Hz, H-8a), 2.99 (1H, dd, $J = 15.5, 8.4$ Hz, H-8b), 2.85 (1H, dd, $J = 15.7, 4.2$ Hz, H-1a), 2.45 (1H, m, H-13), 2.20 (3H, s, 15-OCOCH₃), 2.17 (3H, s, 14-OCOCH₃), 2.13 (1H, m, H-1b), 1.95 (3H, s, H-17), 1.49 (1H, m, H-2), 1.30 (3H, s, H-19), 1.13 (3H, s, H-18), 1.09 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-20), 0.93 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-16); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 207.6 (C-9), 170.1 (15-OCOCH₃), 170.0 (14-OCOCH₃), 165.9 (C-7''), 165.4 (C-7'), 135.5 (C-6), 133.7 (C-11), 133.6 (C-4'), 132.7 (C-4''), 132.4 (C-12), 130.4 (C-1'), 129.9 (C-1''), 129.3 (C-2', 6'), 129.2 (C-2'', 6''), 128.2 (C-3', 5'), 128.0 (C-3'', 5''), 122.7 (C-5), 92.4 (C-15), 84.3 (C-3), 75.6 (C-14), 74.2 (C-7), 49.1 (C-10), 44.0 (C-4), 43.6 (C-1), 42.8 (C-8), 38.0 (C-2), 37.8 (C-13), 25.5 (C-19), 24.9 (C-18), 22.9 (C-20), 22.1

(15-OCOCH₃), 21.1 (14-OCOCH₃), 19.3 (C-16), 18.9 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 euphoscopin C。

化合物 **6**: 白色粉末, 易溶于氯仿, 分子式 C₃₀H₅₀O; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 4.71 (1H, brs, H-29a), 4.63 (1H, brs, H-29b), 3.19 (1H, dd, *J* = 11.5, 4.7 Hz, H-3), 2.54 (1H, ddd, *J* = 15.6, 9.3, 5.5 Hz, H-19), 1.68 (3H, s, H-30), 1.05(3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-27), 0.91 (3H, s, H-23), 0.91 (3H, s, H-28), 0.84 (3H, s, H-25), 0.77 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 150.6 (C-20), 108.9 (C-29), 79.0 (C-3), 55.4 (C-5), 50.6 (C-9), 50.6 (C-18), 44.8 (C-19), 43.1 (C-17), 41.8 (C-14), 41.4 (C-22), 41.0 (C-8), 38.8 (C-4), 37.2 (C-10), 36.9 (C-1), 34.8 (C-13), 34.2 (C-7), 30.6 (C-16), 29.7 (C-21), 28.0 (C-23), 27.6 (C-2), 27.4 (C-15), 25.2 (C-12), 25.1 (C-28), 20.9 (C-11), 20.6 (C-30), 18.4 (C-6), 16.1 (C-25), 16.0 (C-26), 15.4 (C-24), 14.4 (C-27)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为 nephehinol。

化合物 **7**: 淡黄色粉末, 易溶于氯仿, 分子式 C₉H₁₀O₄; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 9.82 (1H, s, H-7), 7.15 (2H, s, H-2, 6), 3.97 (6H, s, 2×OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 190.8 (C=O, C-7), 147.4×2 (C-3, 5), 140.8 (C-4), 128.4 (C-1), 106.7 (C-2, 6), 56.5 (2×OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛。

化合物 **8**: 淡黄色粉末, 易溶于氯仿, 分子式 C₂₀H₂₈O₃; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 5.04 (1H, brs, H-17), 4.89 (1H, brs, H-17'), 3.90 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-13), 2.84 (1H, dt, *J* = 3.8, 2.8 Hz, H-12), 2.57(1H, ddd, *J* = 15.9, 13.2, 6.4 Hz, H-2), 2.44 (1H, dt, *J* = 13.6, 3.4 Hz, H-7), 2.39~2.35 (1H, m, H-2'), 2.37~2.34 (1H, m, H-15), 2.04 (1H, ddd, *J* = 14.1, 11.6, 3.8 Hz, H-11), 1.89 (1H, ddd, *J* = 13.4, 6.5, 3.2 Hz, H-1), 1.78 (1H, ddd, *J* = 14.1, 6.2, 2.5 Hz, H-11'), 1.68 (1H, dd, *J* = 11.5, 6.2 Hz, H-9), 1.55~1.50 (2H, m, H-2~6), 1.42(1H, dt, *J* = 13.3, 5.5 Hz, H'-1), 1.35~1.26 (2H, m, H-5, 15'), 1.11 (3H, s, CH₃-4α), 1.03 (3H, s, CH₃-4β), 0.99~0.95 (1H, m, H-7'), 0.87 (3H, s, CH₃-10); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 218.0 (C-14), 216.1 (C-3), 142.2 (C-16), 111.1 (C-17), 75.1 (C-13), 55.2 (C-5), 51.1 (C-9), 47.5 (C-8), 47.3 (C-4), 44.8 (C-12), 43.7 (C-15), 37.6 (C-10), 36.7

(C-1), 34.1 (C-2), 30.4 (C-7), 26.2 (CH₃-4α), 25.3 (C-11), 21.9 (CH₃-4β), 20.0 (C-6), 13.7 (CH₃-10)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为古柯碱。

化合物 **9**: 白色粉末, 分子式 C₉H₇NO; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 9.86 (1H, s, 3-CHO), 8.14 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-4), 8.07 (1H, s, H-2), 7.45 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-7), 7.25 (1H, t, *J* = 7.5 Hz, H-5), 7.21 (1H, t, *J* = 7.5 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 186.0 (3-CHO), 138.3 (C-7a), 137.5 (C-2), 124.3 (C-3a), 123.6 (C-6), 122.2 (C-5), 121.0 (C-4), 118.7 (C-3), 111.7 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为 1*H*-吲哚-3-甲醛。

化合物 **10**: 白色粉末, 易溶于氯仿, 分子式 C₁₀H₈O₄; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.62 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4), 6.94 (1H, s, H-5), 6.87 (1H, s, H-8), 6.29 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-3), 6.19 (1H, s, OH), 3.98 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 161.6 (C-2), 150.4 (C-7), 149.8 (C-9), 144.1 (C-6), 143.4 (C-4), 113.6 (C-10), 111.6 (C-5), 107.6 (C-3), 103.3 (C-8), 56.6 (OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为 7-羟基-6-甲氧基香豆素。

化合物 **11**: 白色粉末, 易溶于氯仿, 分子式 C₂₀H₂₈O₃; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 6.29 (1H, s, H-14), 4.87 (1H, dd, *J* = 13.4, 6.2 Hz, H-12), 3.29 (1H, dd, *J* = 8.0, 3.7 Hz, H-3), 2.59~2.54 (1H, m, H-11eq), 2.54~2.50 (1H, m, H-7eq), 2.25~2.19 (1H, m, H-7ax), 2.20~2.14 (1H, m, H-9), 2.00~1.94 (1H, m, H-1eq), 1.90~1.85 (1H, m, H-6eq), 1.84 (3H, s, H-20), 1.80~1.74 (1H, m, H-2eq), 1.68~1.61 (1H, m, H-2ax), 1.56~1.49 (1H, m, H-11ax), 1.49~1.42 (1H, m, H-6ax), 1.30~1.23 (1H, m, H-1ax), 1.20~1.14 (1H, m, H-5), 1.05 (3H, s, H-17), 0.94 (3H, s, H-19), 0.84 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 175.3 (C-16), 156.0 (C-13), 151.4 (C-8), 116.6 (C-15), 114.2 (C-14), 78.6 (C-3), 75.9 (C-12), 54.4 (C-5), 51.6 (C-9), 41.2 (C-10), 39.1 (C-4), 37.4 (C-1), 37.0 (C-7), 28.7 (C-17), 27.6 (C-2), 27.6 (C-11), 23.5 (C-6), 16.7 (C-19), 15.6 (C-18), 8.3 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为泽漆内酯 A。

化合物 **12**: 白色粉末, 易溶于氯仿, 分子式 C₃₇H₄₃NO₉; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 8.86 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-3''), 8.55 (1H, dd, *J* = 4.8, 1.6 Hz,

H-5''), 7.75 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-3', 7'), 7.73 (1H, m, H-7''), 7.40 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-5'), 7.22 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-4', 6'), 6.90 (1H, dd, $J = 7.9, 4.8$ Hz, H-6''), 5.97 (1H, s, H-14), 5.82 (1H, dd, $J = 8.7, 1.4$ Hz, H-5), 5.65 (1H, dd, $J = 11.5, 4.4$ Hz, H-7), 5.42 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-11), 5.23 (1H, dd, $J = 16.0, 8.9$ Hz, H-12), 5.16 (1H, dd, $J = 6.7, 2.6$ Hz, H-3), 3.37 (1H, dd, $J = 15.6, 11.5$ Hz, H-8 α), 3.32 (1H, dd, $J = 8.6, 6.9$ Hz, H-4), 2.99 (1H, dd, $J = 15.5, 8.3$ Hz, H-1 α), 2.85 (1H, dd, $J = 15.6, 4.3$ Hz, H-8 β), 2.46 (1H, m, H-13), 2.23 (3H, s, H-15-OCOCH₃), 2.19 (3H, s, 14-OCOCH₃), 2.14 (1H, m, H-2), 2.00 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, H-17), 1.50 (1H, dd, $J = 15.5, 8.0$ Hz, H-1 β), 1.33 (3H, s, H-19), 1.15 (3H, s, H-18), 1.08 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-16), 0.95 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-20); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 207.5 (C-9), 170.1 (14-OCOCH₃), 170.1 (15-OCOCH₃), 165.4 (C-1'), 164.4 (C-1''), 152.9 (C-5''), 150.6 (C-3''), 136.6 (C-7''), 136.0 (C-6), 133.8 (C-11), 133.8 (C-12), 132.8 (C-5'), 130.2 (C-2'), 129.2 (C-3', 7'), 128.3 (C-4', 6'), 125.9 (C-2''), 123.0 (C-5), 123.0 (C-6''), 92.4 (C-15), 84.1 (C-3), 75.6 (C-14), 75.0 (C-7), 49.3 (C-10), 44.1 (C-4), 43.6 (C-1 α , 1 β), 43.1 (C-8 α , 8 β), 38.0 (C-13), 37.8 (C-2), 25.4 (C-18), 25.1 (C-19), 23.1 (C-20), 22.2 (15-OCOCH₃), 21.2 (14-OCOCH₃), 19.3 (C-16), 19.0 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为 euphoheliosnoid A。

化合物 **13**: 白色粉末, 易溶于氯仿, 分子式 C₂₀H₂₂O₆; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.88 (2H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2, 2'), 6.87 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5, 5'), 6.81 (2H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6, 6'), 4.72 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H-7, 7'), 4.23 (2H, dd, $J = 9.1, 6.9$ Hz, H-9e, 9'e), 3.89 (6H, s, 2 \times OCH₃), 3.86 (2H, dd, $J = 9.2, 3.7$ Hz, H-9a, 9'a), 3.09 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 146.5 (C-3, 3'), 145.1 (C-4, 4'), 132.4 (C-1, 1'), 118.6 (C-6, 6'), 114.2 (C-5, 5'), 108.8 (C-2, 2'), 84.9 (C-7, 7'), 71.7 (C-9, 9'), 55.5 (2 \times OCH₃), 53.2 (C-8, 8')。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为松脂素。

化合物 **14**: 淡黄色粉末, 易溶于甲醇, 分子式 C₁₃H₁₈O₃; ¹H-NMR (600 MHz, CH₃OD) δ : 6.97 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-7), 6.41 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 5.94~5.90 (1H, m, H-4), 2.58 (1H, d, $J = 17.3$ Hz,

H-2a), 2.28 (1H, s, 10-CH₃), 2.25 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2b), 1.88 (3H, d, $J = 4.6$ Hz, 13-CH₃), 1.04 (3H, s, 11-CH₃), 0.99 (3H, s, 12-CH₃)。 ¹³C-NMR (150 MHz, CH₃OD) δ : 199.3 (C-9), 199.0 (C-3), 163.1 (C-5), 146.6 (C-7), 130.5 (C-8), 126.4 (C-4), 78.9 (C-6), 49.1 (C-2), 41.1 (C-1), 26.3 (C-10), 23.8 (C-11), 22.2 (C-12), 17.7 (C-13)。以上数据与文献对照一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为 (+)-去氢催吐萝芙木醇。

化合物 **15**: 淡黄色粉末, 易溶于甲醇, 分子式 C₁₁H₁₆O₃; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.74 (1H, s, H-7), 4.28~4.15 (1H, m, H-3), 2.46~2.37 (1H, m, H-4a), 2.02~1.94 (1H, m, H-2a), 1.75 (3H, s, H-11), 1.73 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-2b), 1.52 (1H, dd, $J = 14.4, 3.7$ Hz, H-4b), 1.45 (3H, s, H-9), 1.26 (3H, s, H-10); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 185.8 (C-6), 174.6 (C-8), 113.5 (C-7), 89.1(C-5), 67.4 (C-3), 48.1 (C-4), 46.6 (C-2), 37.7 (C-1), 31.2 (C-11), 27.6 (C-10), 27.1 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为 lolilide。

化合物 **16**: 淡黄色固体, 易溶于氯仿, 分子式 C₁₀H₁₂O₄; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.54 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6), 7.53 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.95 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.23 (1H, s, 4-OH), 4.02 (2H, dt, $J = 5.1$ Hz, H-9), 3.95 (3H, s, OCH₃), 3.18 (2H, t, $J = 5.3$ Hz, H-8), 2.80 (1H, s, 9-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 199.5 (C-7), 151.2 (C-4), 147.1 (C-3), 130.0 (C-1), 124.0 (C-6), 114.3 (C-5), 109.9 (C-2), 58.7 (C-9), 56.4 (OCH₃), 40.1 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **16** 为 1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-3-羟基丙-1-酮。

化合物 **17**: 灰色粉末, 易溶于氯仿, 分子式 C₁₀H₉O₂N; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 8.31~8.26 (1H, m, H-4), 7.93 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-2), 7.48~7.45 (1H, m, H-7), 7.38~7.32 (2H, m, H-5, 6), 4.79 (2H, s, CH₂OH); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 193.1 (C=O), 136.1 (C-7a), 130.5 (C-2), 124.9 (C-3a), 124.1(C-4), 123.1 (C-5), 121.9 (C-6), 114.2 (C-3), 111.6 (C-7), 65.3 (CH₂OH)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **17** 为化合物 3-羟基乙酰吲哚。

化合物 **18**: 白色粉末, 易溶于甲醇, 分子式 C₂₅H₂₆N₂O₃; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.68 (2H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3', 7'), 7.52 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-5'), 7.42 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-4', 6'), 7.28~7.19

(5H, m, H-5~9), 7.19~7.16 (2H, m, H-5'', 7''), 7.13 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-4'', 8''), 7.06 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-6''), 4.78 (1H, dd, $J = 9.0, 6.1$ Hz, H-2), 4.09~4.03 (1H, m, H-1''), 3.50~3.35 (2H, m, H-9''), 3.14 (1H, dd, $J = 13.8, 6.1$ Hz, H-3), 2.97 (1H, dd, $J = 13.8, 9.0$ Hz, H-3), 2.90 (1H, dd, $J = 13.7, 6.0$ Hz, H-2''), 2.70 (1H, dd, $J = 13.7, 8.2$ Hz, H-2''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 173.0 (C-1), 169.7 (C-1'), 139.3 (C-4), 138.4 (C-3''), 135.0 (C-2'), 132.6 (C-5'), 130.1 (C-6, 8), 130.1 (C-5'', 7''), 129.2 (C-4'', 8''), 129.1 (C-5, 9), 129.0 (C-3', 7'), 128.2 (C-7), 127.5 (C-4', 6'), 127.0 (C-6''), 63.6 (C-9''), 56.4 (C-2), 53.9 (C-1''), 38.5 (C-3), 37.6 (C-2''). 以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **18** 为橙皮酰胺。

化合物 **19**: 白色粉末, 易溶于氯仿, 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.96 (1H, brs, H-2), 6.86 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.73 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6), 6.63 (2H, s, H-2', 6'), 4.99 (1H, brs, H-9), 4.79 (1H, brs, H-7'), 4.34 (1H, dd, $J = 6.7, 4.8$ Hz, H-9'a), 4.13 (1H, brs, H-7), 3.97 (1H, dd, $J = 9.3, 2.4$ Hz, H-9'b), 3.92 (1H, dd, $J = 6.7, 3.4$ Hz, H_a-9a), 3.90 (9H, s, $\text{OCH}_3 \times 3$), 3.47 (1H, dd, $J = 12.1, 9.2$ Hz, H_b-9a), 3.14 (1H, brs, H-8'), 3.09 (1H, brs, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 153.5 (C-5'), 146.6 (C-3), 144.8 (C-4), 137.6 (C-4'), 134.3 (C-1), 131.2 (C-1'), 118.7 (C-6), 114.1 (C-5), 108.3 (C-2), 102.8 (C-2'), 102.7 (C-6'), 87.0 (C-7), 85.6 (C-7'), 72.5 (C-9), 72.0 (C-9'), 60.6 (C-9a), 56.3 ($2 \times \text{OCH}_3$), 56.0 (OCH_3), 54.5 (C-8), 54.4 (C-8'), 53.5 (C-3'). 以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **19** 为 rayalinol。

化合物 **20**: 白色粉末, 易溶于甲醇, 分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_8$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.38 (1H, s, H-14), 4.96 (1H, dd, $J = 13.6, 6.1$ Hz, H-12), 4.32 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.84 (1H, dd, $J = 11.7, 2.2$ Hz, H-6' β), 3.65 (1H, dd, $J = 11.8, 5.7$ Hz, H-6' α), 3.40 (1H, dd, $J = 11.9, 4.2$ Hz, H-3), 3.35 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-3'), 3.27~3.23 (1H, m, H-4'), 3.23~3.20 (1H, m, H-5'), 3.17~3.12 (1H, m, H-2'), 2.59 (1H, d, $J = 13.4, 6.3$ Hz, H-11 β), 2.56~2.52 (1H, m, H-7 β), 2.30~2.25 (1H, m, H-7 α), 2.25~2.19 (1H, m, H-9), 2.04~1.98 (1H, m, H-1 β), 1.90~1.87 (1H, m, H-6 β), 1.87~1.84 (1H, m, H-2 β), 1.78 (3H, s, H-17), 1.69~

1.62 (1H, m, H-2 α), 1.52~1.47 (1H, m, H-6 α), 1.47~1.44 (1H, m, H-11 α), 1.34~1.28 (1H, m, H-1 α), 1.23~1.20 (1H, m, H-5), 1.06 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, s, H-20), 0.85 (3H, s, H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CH_3OD) δ : 176.3 (C-16), 157.6 (C-13), 152.9 (C-8), 115.5 (C-15), 113.4 (C-14), 100.5 (C-1'), 84.1 (C-3), 76.8 (C-3'), 76.5 (C-5'), 76.4 (C-12), 73.7 (C-2'), 70.5 (C-4'), 61.6 (C-6'), 54.6 (C-5), 51.4 (C-9), 40.9 (C-10), 38.1 (C-4), 36.9 (C-1), 36.5 (C-7), 27.9 (C-18), 27.3 (C-11), 23.3 (C-6), 23.1 (C-2), 15.7 (C-19), 15.7 (C-20), 6.7 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **20** 为 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基泽漆内酯 A。

化合物 **21**: 白色粉末, 易溶于甲醇, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.30 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 5.86~5.87 (2H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6, 8), 5.33 (1H, dd, $J = 12.9, 3.0$ Hz, H-2a), 3.10 (1H, dd, $J = 17.1, 13.0$ Hz, H-3a), 2.68 (1H, dd, $J = 17.0, 2.9$ Hz, H-3e); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CH_3OD) δ : 196.3 (C-4), 167.4 (C-7), 164.1 (C-5), 163.6 (C-9), 157.6 (C-4'), 129.7 (C-1'), 127.7 (C-2', 6'), 114.9 (C-3', 5'), 101.7 (C-10), 95.8 (C-8), 94.9 (C-6), 79.1 (C-2), 42.6 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **21** 为柚皮素。

化合物 **22**: 白色粉末, 易溶于甲醇, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.04 (1H, s, H-2), 7.36 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.32 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 181.1 (C-4), 163.9 (C-7), 162.8 (C-5), 158.4 (C-8a), 157.5 (C-4'), 153.4 (C-2), 129.8 (C-2', 6'), 123.4 (C-3), 122.1 (C-1'), 114.7 (C-3', 5'), 104.9 (C-4a), 98.8 (C-6), 93.4 (C-8)。以上数据与文献对照一致^[25], 故鉴定化合物 **22** 为 4',5',7-三羟基异黄酮。

化合物 **23**: 黄色粉末, 易溶于甲醇, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.75 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.65 (1H, dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 175.9 (C-4), 161.1 (C-5), 156.8 (C-9), 147.4 (C-4'), 146.6 (C-2), 144.8 (C-3'), 135.8 (C-3), 122.7 (C-1'), 120.3 (C-6'), 114.8 (C-5'), 114.6 (C-2'), 103.1 (C-10), 93.0 (C-8), 64.2 (C-7), 7.8

(C-6)。以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 23 为槲皮素。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 胡小华, 李国强, 贾晓光. 泽漆的研究进展 [J]. 新疆中医药, 2008, 26(2): 80-81.
- [2] 庞维荣, 杜晨晖, 闫艳. 泽漆化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(20): 118-121.
- [3] 王珏, 李晓帆, 谢普, 等. 猫眼草的抗肿瘤活性成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(10): 1891-1895.
- [4] 杨莉, 陈海霞, 高文远. 泽漆化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2007, 38(10): 1585-1589.
- [5] 赵明, 赵英楠, 李军, 等. 白桦树皮化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(16): 4117-4123.
- [6] Tao H W, Hao X J, Liu P P, *et al.* Cytotoxic macrocyclic diterpenoids from *Euphorbia helioscopia* [J]. *Arch Pharm Res*, 2008, 31(12): 1547-1551.
- [7] 高啸巍, 陈玉婵, 孙章华, 等. 深海真菌 *Acaromyces ingoldii* FS121 次级代谢产物及其细胞毒活性 [J]. 中药材, 2017, 40(2): 359-363.
- [8] Chen H Q, Wang H, Yang B, *et al.* Diterpenes inhibiting NO production from *Euphorbia helioscopia* [J]. *Fitoterapia*, 2014, 95: 133-138.
- [9] Ahmad V U, Bano S, Mohammad F V. Nephehol-a new triterpene from *Nepeta hindostana* [J]. *Planta Med*, 1986, 51(6): 521-523.
- [10] de Carvalho M G, Gomes M S R, de Oliveira M C C, *et al.* Chemical constituents from *Piptadenia rigida* "angico" [J]. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 2011, 21(3): 397-401.
- [11] Abad A, Agulló C, Cuñat A C, *et al.* Diastereoselective synthesis of antiquorin and related polyoxygenated atisene-type diterpenes [J]. *Tetrahedron*, 2007, 63(7): 1664-1679.
- [12] Gutierrez-Lugo M T, Woldemichael G M, Singh M P, *et al.* Isolation of three new naturally occurring compounds from the culture of *Micromonospora* sp. P1068 [J]. *Nat Prod Res*, 2005, 19(7): 645-652.
- [13] 张维库, 杨国恩, 李茜, 等. 对叶大戟化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(20): 1694-1696.
- [14] 何素丽, 陈若芸. 白树的化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(5): 662-663.
- [15] Zhang W, Guo Y W. Three new jatrophone-type diterpenoids from *Euphorbia helioscopia* [J]. *Planta Med*, 2005, 71(3): 283-286.
- [16] 孔令义, 闵知大. 大戟根化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1996, 31(7): 524-529.
- [17] Wang D, Mu Y, Dong H J, *et al.* Chemical constituents of the ethyl acetate extract from *Diaphragma juglandis* fructus and their inhibitory activity on nitric oxide production *in vitro* [J]. *Molecules*, 2017, 23(1): 72.
- [18] Shinde P B, Mi A K, Byeng W S, *et al.* Apocarotenoids from an association of two marine sponges [J]. *Nat Prod Sci*, 2007, 13(4): 365-368.
- [19] Okuyama E, Suzumura K, Yamazaki M. Pharmacologically active components of *Todopon Puok* (*Fagraea racemosa*), a medicinal plant from Borneo [J]. *Chem Pharm Bull* (Tokyo), 1995, 43(12): 2200-2204.
- [20] Yang S W, Cordell G A. Metabolism studies of indole derivatives using a staurosporine producer, *Streptomyces staurosporeus* [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60(1): 44-48.
- [21] 王宜海, 易晓敏, 梁立青, 等. 桑椹的化学成分研究 [J]. 广东药科大学学报, 2017, 33(3): 310-313.
- [22] Siddiqui B S, Butabayeva K Z, Burasheva G S, *et al.* A new lignan and a new sesquiterpene from *Eurotia ceratoides* (L.) [J]. *Tetrahedron*, 2010, 66(9): 1716-1720.
- [23] Yu H W, Li B G, Li G Y, *et al.* Abietane lactones and iridoids from *Goldfussia Yunnanensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(12): 1744-1747.
- [24] 尹婷, 刘桦, 王邠, 等. 红血藤的化学成分 [J]. 药学学报, 2008, 43(1): 67-70.
- [25] 罗强, 陈全成, 吴瑶, 等. 熊胆的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(18): 2416-2419.
- [26] 罗蕾, 李祖强, 马国义. 美丽金丝桃中的一个新桥环化合物 [J]. 云南植物研究, 2003, 25(5): 620-624.

[责任编辑 王文倩]