

多穗金粟兰中 1 对倍半萜对映异构体的研究

黄伟明, 陈芳有, 卞玉婷, 陈志超, 双鹏程, 周洁, 罗永明*

江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004

摘要: 目的 对多穗金粟兰 *Chloranthus multistachys* 中倍半萜类化学成分进行研究。方法 利用多种色谱方法进行分离纯化, 然后利用 1D-NMR、2D-NMR、单晶 X 射线衍射等方法进行结构鉴定。结果 从多穗金粟兰二氯甲烷部位中分离得到 10 个倍半萜类化合物, 分别鉴定为 (1R,4R,5R,8S,10R)-1-羟基-4-乙氧基桉叶-7(11)-烯-12,8-内酯 (1a)、(1S,4S,5S,8R,10S)-1-羟基-4-乙氧基桉叶-7(11)-烯-12,8-内酯 (1b)、(9S,10S)-(-)-9 β -hydroxycyclocolorenon (2)、myrrheterpenoid N (3)、1 α ,8 α ,9 α -三羟基桉叶-3(4),7(11)-二烯-8 β ,12-内酯 (4)、dihydrocurcolone (5)、curvularin (6)、neolitacumone A (7)、银线草内酯 F (8) 和苍术内酯 III (9)。结论 其中化合物 1a 和 1b 为 1 对新的倍半萜对映异构体, 分别命名为 (+)-多穗金粟兰内酯 M 和 (-)-多穗金粟兰内酯 M; 化合物 2 为 1 个新的天然产物, 化合物 3~6 为首次从该属植物中分离得到, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 多穗金粟兰; 倍半萜; 多穗金粟兰内酯 M; 银线草内酯 F; 苍术内酯 III; (9S,10S)-9- β -hydroxycyclocolorenon

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)04-0925-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.04.002

A pair of sesquiterpene enantiomers from *Chloranthus multistachys*

HUANG Wei-ming, CHEN Fang-you, BIAN Yu-ting, CHEN zhi-chao, SHUANG Peng-cheng, ZHOU jie, LUO Yong-ming

School of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract: Objective To study the sesquiterpenoids from *Chloranthus multistachys*. **Methods** A variety of chromatographic methods were used for the separation and purification, and then the structures were identified by 1D-NMR, 2D-NMR and Single-crystal X-ray diffraction. **Results** A total of 10 sesquiterpenoids were isolated from dichloromethane fraction of *C. multistachys* and identified as (1R,4R,5R,8S,10R)-1-hydroxy-4-ethoxyeudesm-7(11)-en-12,8-olide (1a), (1S,4S,5S,8R,10S)-1-hydroxy-4-ethoxyeudesm-7(11)-en-12,8-olide (1b), (9S,10S)-(-)-9 β -hydroxycyclocolorenon (2), myrrheterpenoid N (3), 1 α ,8 α ,9 α -trihydroxyeudesman-3(4),7(11)-dien-8 β ,12-olide (4), dihydrocurcolone (5), curvularin (6), neolitacumone A (7), shizukanolide F (8), and atractylenolide III (9). **Conclusion** Compounds 1a and 1b are a new pair of sesquiterpene enantiomers, compound 2 is a new natural product, compounds 3-6 are isolated from this genus for the first time, and other compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Chloranthus multistachys* Pei; sesquiterpenoids; (1R,4R,5R,8S,10R)-1-hydroxy-4-ethoxyeudesm-7(11)-en-12,8-olide; (1S,4S,5S,8R,10S)-1-hydroxy-4-ethoxyeudesm-7(11)-en-12,8-olide; shizukanolide F; atractylenolide III; (9S,10S)-9- β -hydroxycyclocolorenon

多穗金粟兰 *Chloranthus multistachys* Pei 为金粟兰科 (Chloranthaceae) 金粟兰属 *Chloranthus* Sw. 植物, 又名四叶细辛、四眼牛膝等, 该植物广泛分布于我国南方地区, 常生于山坡林下阴湿地和沟谷溪旁草丛里、海拔 400~1650 m 处, 在我国民间具

有悠久的用药历史^[1]。多穗金粟兰常以根及根状茎入药, 其性味辛、苦、有小毒, 具有祛湿散寒、活血止痛、散瘀解毒等功效, 主治风寒咳嗽、瘀血肿痛、腰腿痛、疔肿、皮肤瘙痒等病症^[2]。现代药理学研究表明, 多穗金粟兰具有抑菌、抗炎、抗癌等

收稿日期: 2020-11-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (82060697); 江西省“赣鄱英才 555 工程”项目; 江西中医药大学博士科研启动基金 (2018BSZR003)

作者简介: 黄伟明 (1993—), 硕士, 研究方向为中药和天然药物化学成分的研究与开发。E-mail: 912647475@qq.com

*通信作者: 罗永明, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药和天然药物化学成分的研究与开发。E-mail: loym999@163.com

作用^[3]。本课题组在前期对多穗金粟兰的化学成分进行了初步的研究,并从中分离得到了一些倍半萜、二萜等类型化合物,且经药理活性筛选,发现倍半萜类化合物具有较好的生物活性^[4-5]。且此前本课题组对同属植物宽叶金粟兰和及己的研究也发现,倍半萜类化合物具有较好的药理活性^[6-8]。据此,推断出倍半萜类化合物可能为多穗金粟兰的活性成分。因此,本实验对多穗金粟兰的倍半萜类化学成分进行了深入的研究,以期发现结构新颖、药理活性好的倍半萜类化合物。利用多种色谱分离方法从多穗金粟兰中分离得到 10 个倍半萜类化合物,并通过 1D-NMR、2D-NMR、单晶 X 射线衍射等方法分别鉴定为 (1R,4R,5R,8S,10R)-1-羟基-4-乙氧基桉叶-7(11)-烯-12,8-内酯 [(1R,4R,5R,8S,10R)-1-hydroxy-4-ethoxyeudesm-7(11)-en-12,8-olide, **1a**]、(1S,4S,5S,8R,10S)-1-羟基-4-乙氧基桉叶-7(11)-烯-12,8-内酯 [(1S,4S,5S,8R,10S)-1-hydroxy-4-ethoxyeudesm-7(11)-en-12,8-olide, **1b**]、(9S,10S)-(-)-9 β -hydroxy-cyclocolorenol (**2**)、myrrheterpenoid N (**3**)、1 α ,8 α ,9 α -三羟基桉叶-3(4),7(11)-二烯-8 β ,12-内酯 [1 α ,8 α ,9 α -trihydroxyeudesman-3(4),7(11)-dien-8 β ,12-olide, **4**]、dihydrocurcolone (**5**)、curvularin (**6**)、neolitacumone A (**7**)、银线草内酯 F (shizukanolide F, **8**)、苍术内酯 III (atractylenolide III, **9**)。其中化合物 **1a** 和 **1b** 为 1 对新的倍半萜对映异构体,分别命名为 (+)-多穗金粟兰内酯 M 和 (-)-多穗金粟兰内酯 M; 化合物 **2** 为 (+)-环烯酮在雄兔体内通过 C₉-C₁₀ 位环氧键生物转化的代谢产物,本次首次从天然来源中分离得到,因此为新的天然产物,然后首次对该化合物进行了完整的碳氢归属; 化合物 **3~6** 为首次从该属植物中分离得到,化合物 **7~9** 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 公司), AB SCIEX Triple ESI 5600+ 型高分辨飞行时间质谱联用仪 (美国 AB SCIEX 公司), Waters 2695-2998 型高效液相、Waters 515 制备型液相 (美国 Waters 公司), 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (美国 Amersham Pharmacia Biotech 公司), 单晶 X 射线衍射仪 (XtaLAB PRO II, 北京嘉德利达科技有限公司), Anton paar MCP 500 旋光仪 (上海安东帕商贸有限公司), Spectrum Two 型 FT-IR 红外光谱仪 (PerkinElmer, 上海珀金埃尔默

企业管理有限公司), YMC-Pack ODS-A 制备色谱柱 (250 mm $\times$ 20 mm, 5 μ m, 日本 YMC 公司), Buchi 中压制备液相色谱仪 (瑞士 Buchi 公司), 手性半制备柱: Daicel Chiralpak AD-H (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m), YMC ODS 色谱填料 (50 μ m, 日本 YMC 公司), PRP 512 A 树脂 (75~100 μ m, 北京聚福树脂厂)。AB-104N 型分析天平 (瑞士 METTLER TOLEDO 公司), 薄层硅胶板 (GF₂₅₄)、柱色谱用硅胶 (100~200 目, 青岛海洋化工厂), 纯净水 (杭州娃哈哈集团有限公司), 甲醇 (上海星可生化有限公司) 为色谱纯, 其他所用试剂均为分析纯或色谱纯 (西陇科学股份有限公司)。

多穗金粟兰全草于 2018 年 11 月采自江西井冈山, 由江西中医药大学药学院邓可众副教授鉴定为金粟兰科金粟兰属多穗金粟兰 *Chloranthus multistachys* Pei 的全草。凭证标本 (20181128) 保存于江西中医药大学药学院中药化学教研室。

2 提取与分离

多穗金粟兰全草 20 kg, 切碎后加 4 倍量的 95% 乙醇提取 2 次, 合并提取液, 减压浓缩至无乙醇味, 得浸膏 1.1 kg。取大部分浸膏用甲醇完全溶解, 用硅藻土拌样后, 经硅藻土色谱柱, 分别使用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、甲醇洗脱, 减压浓缩各洗脱液后分别得石油醚部位 130 g、二氯甲烷部位 375 g、醋酸乙酯部位 30 g、甲醇部位 300 g。

取二氯甲烷部位浸膏 (350 g) 经 PRP 512 A 树脂柱色谱分离 (30%、50%、70%、95%乙醇) 得到 4 个组分 A~D。其中 B 组分 (100 g) 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (20:1 $\rightarrow$ 0:1) 为流动相梯度洗脱, 经薄层色谱合样后得到 10 个组分 Fr. 1~10。Fr. 5 (5.4 g) 经中压 ODS 柱色谱 (甲醇-水)、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 和制备液相色谱 (52%甲醇) 反复分离纯化得到化合物 **3** (4 mg)、**5** (5 mg)、**9** (5 mg)。Fr. 9 (14.9 g) 经硅胶柱色谱分离 [二氯甲烷-甲醇 (50:1 $\rightarrow$ 0:1)]、中压 ODS 柱色谱 (甲醇-水) 和制备液相柱色谱 (54%甲醇) 分离纯化得到化合物 **1** (5 mg)、**2** (2 mg)、**4** (3 mg)、**6** (6 mg)、**7** (6 mg), 化合物 **1** 通过半制备手性柱 [正己烷-异丙醇 (12:1), 体积流量 3 mL/min] 分离得到化合物 **1a** (1.8 mg, t_R =32.3 min) 和 **1b** (1.8 mg, t_R =38.0 min)。Fr. 10 (15 g) 经硅胶柱色谱 [二氯甲烷-甲醇 (50:1 $\rightarrow$ 0:1)]、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇)、中压 ODS

柱色谱、制备液相柱色谱(47%甲醇)反复分离纯化得到化合物 **8** (7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色颗粒晶体(甲醇); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 270; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3518, 2926, 2856, 1742, 1655, 1030, 结果表明该化合物中可能含有羟基、亚甲基、酯羰基、等官能团; HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 295.191 0 [M+H]⁺ (计算值 295.190 4, C₁₇H₂₇O₄)、317.173 0 [M+Na]⁺ (计算值 317.172 3, C₁₇H₂₆O₄Na), 再结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR 谱数据推测出化合物 **1** 的分子式为 C₁₇H₂₆O₄, 不饱和度为 5。

¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) 谱(表 1)显示有 4 个甲基氢的信号 δ_{H} 1.78 (3H, t, $J = 1.5$ Hz, 13-CH₃), 1.09 (3H, s, 14-CH₃), 1.19 (3H, s, 15-CH₃), 1.13 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, 17-CH₃), 4 个连氧氢的信号 δ_{H} 3.26 (1H, dd, $J = 11.1, 4.2$ Hz, H-1), 3.43 (1H, m, H-16), 3.36 (1H, m, H-16), 4.86 (1H, s, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) 谱(表 1)中显示了 17 个碳的位移信号, 其中包括 4 个甲基碳信号 δ_{C} 8.0 (C-13), 14.2 (C-14), 19.1 (C-15) 和 16.5 (C-17)、1 个酯羰基碳信号 δ_{C} 177.3 (C-12)、2 个烯碳信号 δ_{C} 166.3 (C-7), 120.0 (C-11)。由碳信号 δ_{C} 166.3 (C-7), 80.0 (C-8), 120.0 (C-11), 177.3 (C-12), 8.0 (C-13) 可推断出该结构中可能有 1 个 13-甲基-8,12- α,β -不饱和和内酯环的结构片段。¹H-¹H COSY 图谱(图 1)中显示 H-16 (δ_{H} 3.43, 3.36) 与 H-17 (δ_{H} 1.13) 之间相关, 说明结构中存在 1 个乙氧基, 同时 COSY 图谱中还显示了 H-1/H-2/H-3、H-5/H-6、H-8/H-9 之间的相关。

HMBC 图谱(图 1)中, 通过 H-13 (δ_{H} 1.78) 与 166.3 (C-7), 120.0 (C-11), 177.3 (C-12) 远程相关, 进一步证实了 13-甲基-8,12- α,β -不饱和和内酯环的结构片段的存在。通过 H-16 (δ_{H} 3.36) 与 76.7 (C-4) 之间远程相关, 可推断出乙氧基的取代在 C-4 位上。

表 1 化合物 **1** 的 ¹H- 和 ¹³C-NMR 数据 (600/125 MHz, CD₃OD)

Table 1 ¹H- and ¹³C-NMR data of compound **1** (600/125 MHz, CD₃OD)

碳位	δ_{C}	δ_{H}
1	78.8	3.26 (1H, dd, $J = 11.1, 4.2$ Hz)
2	28.7	1.71 (1H, m), 1.63 (1H, m)
3	36.1	1.57 (1H, m), 1.85 (1H, dt, $J = 12.6, 3.3$ Hz)
4	76.7	
5	52.1	1.44 (1H, dd, $J = 13.2, 3.6$ Hz)
6	23.5	3.01 (1H, dd, $J = 14.1, 3.3$ Hz), 2.31 (1H, m)
7	166.3	
8	80.0	4.86 (1H, s)
9	48.9	0.93 (1H, m), 2.64 (1H, dd, $J = 11.7, 6.2$ Hz)
10	41.3	
11	120.0	
12	177.3	
13	8.0	1.78 (3H, t, $J = 1.6$ Hz)
14	14.2	1.09 (3H, s)
15	19.1	1.19 (3H, s)
16	56.3	3.43 (1H, m), 3.36 (1H, m)
17	16.5	1.13 (3H, t, $J = 6.9$ Hz)

通过 HMQC 图谱对化合物 **1** 的 ¹H-NMR、¹³C-NMR 信号作进一步的归属, 确定了该化合物的平面结构, 再查阅文献后发现该化合物与另一已知化合物(1R,4R,5R,8S,10R)-2-hydroxy-4-methoxyeudesm-7(11)-en-12,8-olide 的平面结构非常相似^[9], 其不同点在于 C-4 位的取代基不同, 文献中的为甲氧基, 该结构中的为乙氧基。再结合 Scifinder 查询结果, 确定该化合物为新化合物, 然后通过单晶 X 射线衍射确定了化合物 **1** 的相对构型 (CCDC: 2024985)。但是该化合物比旋光度很小, 推测该化合物可能为外消旋体。然后通过手性柱在制备液相上分析, 发

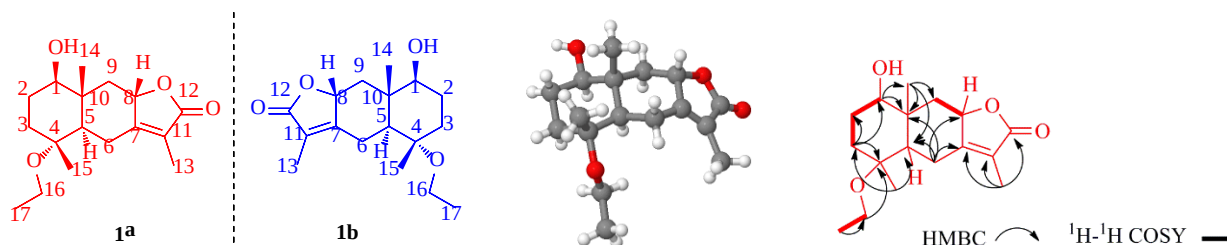


图 1 化合物 **1** 的结构以及主要 HMBC、¹H-¹H COSY 相关

Fig. 1 Structure of compound **1** and key HMBC, ¹H-¹H COSY correlations

现有2个峰面积大约为1:1的峰,进一步证实了该化合物为外消旋体,然后通过半制备手性柱分离得到2个光学纯化合物**1a**和**1b**,分别测得其比旋光度为 $[\alpha]_D^{20} +2.2^\circ$ (c 0.1, CHCl_3)、 $[\alpha]_D^{20} -2.4^\circ$ (c 0.1, CHCl_3)。然后测定出2个光学纯化合物**1a**和**1b**的CD图谱(图2),它们的Cotton效应曲线正好呈现镜像关系。其中化合物**1a**在228 nm处表现出正的Cotton效应,与文献中已知化合物(1*R*,4*R*,5*R*,8*S*,10*R*)-2-hydroxy-4-methoxyeudesm-7(11)-en-12,8-olide^[9]的Cotton效应曲线基本一致,比旋光度方向也一致,因此判断化合物**1a**的绝对构型与已知化合物一致均为(1*R*,4*R*,5*R*,8*S*,10*R*),因此鉴定化合物**1a**的结构为(1*R*,4*R*,5*R*,8*S*,10*R*)-1-羟基-4-乙氧基桉叶-7(11)-烯-12,8-内酯;化合物**1b**的CD图谱刚好与**1a**相反,因此鉴定化合物**1b**的结构为(1*S*,4*S*,5*S*,8*R*,10*S*)-1-羟基-4-乙氧基桉叶-7(11)-烯-12,8-内酯。

化合物**1**的单斜晶系,晶胞参数为 $a=7.640\ 4(12)\times 10^{-7}\text{mm}$, $b=7.518\ 5(10)\times 10^{-7}\text{mm}$, $c=14.290\ 0(19)\times 10^{-7}\text{mm}$, $\beta=100.420(15)^\circ$, $V=807.3(2)\times 10^{-7}\text{mm}^3$,空间群为P21(no. 4), $Z=2$, $T=293\text{ K}$, $\mu(\text{Cu K}\alpha)=0.684\text{ mm}^{-1}$,收集衍射点数为5 455,独立衍射点数2 301($R_{\text{int}}=0.125\ 8$)。wR(F2)为0.390 0。

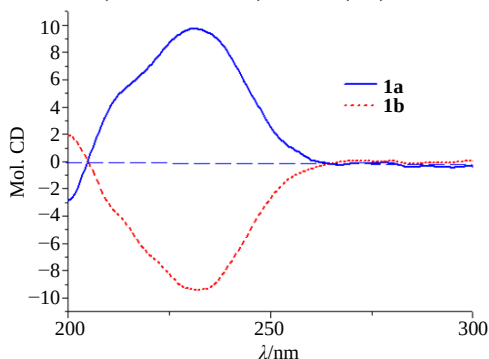


图2 化合物**1a**和**1b**的CD图谱

Fig. 2 CD spectra of **1a** and **1b**

化合物**2**:淡黄色油状物; $[\alpha]_D^{20} -41.6^\circ$ (c 0.1, CH_3OH); HR-ESI-MS m/z : 235.168 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 235.169 2, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2$); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 3.15 (1H, dt, $J=6.6, 2.4\text{ Hz}$, H-1), 2.05 (1H, ddd, $J=18.7, 2.4, 0.9\text{ Hz}$, H-2a), 2.55 (1H, dd, $J=18.7, 6.6\text{ Hz}$, H-2b), 1.55 (1H, d, $J=7.9\text{ Hz}$, H-6), 1.24 (1H, m, H-7), 2.17 (1H, ddd, $J=14.7, 6.9, 4.2\text{ Hz}$, H-8a), 1.73 (1H, m, H-8b), 3.77 (1H, ddd, $J=11.7, 4.5, 1.8\text{ Hz}$, H-9), 1.88 (1H, m, H-10), 1.05 (3H,

s, H-12), 1.27 (3H, s, H-13), 0.89 (3H, d, $J=7.5\text{ Hz}$, H-14), 1.69 (3H, dd, $J=2.1, 0.6\text{ Hz}$, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 41.8 (C-1), 41.3 (C-2), 210.7 (C-3), 141.5 (C-4), 178.5 (C-5), 29.7 (C-6), 28.2 (C-7), 31.5 (C-8), 76.7 (C-9), 43.9 (C-10), 26.5 (C-11), 16.8 (C-12), 29.3 (C-13), 15.2 (C-14), 8.1 (C-15)。以上数据与文献对比基本一致^[10],故鉴定化合物**2**为(9*S*,10*S*)-(-)-9 β -hydroxycyclocolorenon,为一新的天然产物,并通过2D-NMR首次对该化合物碳谱数据进行了归属。

化合物**3**:无色油状物; HR-ESI-MS m/z : 247.132 4 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 247.132 8, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_3$); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.76 (1H, dd, $J=10.2, 4.5\text{ Hz}$, H-1), 1.63 (1H, m, H-2a), 1.84 (1H, m, H-2b), 2.32 (1H, m, H-3a), 2.17 (1H, m, H-3b), 3.03 (1H, s, H-5a), 3.31 (1H, d, $J=17.7\text{ Hz}$, H-9a), 2.56 (1H, d, $J=17.7\text{ Hz}$, H-9b), 7.08 (1H, s, H-12), 2.18 (3H, s, H-13), 5.07 (1H, s, H-14a), 4.75 (1H, s, H-14b), 1.14 (3H, s, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 69.8 (C-1), 31.4 (C-2), 30.4 (C-3), 142.6 (C-4), 62.4 (C-5), 194.2 (C-6), 119.3 (C-7), 165.1 (C-8), 32.3 (C-9), 44.2 (C-10), 119.1 (C-11), 139.6 (C-12), 9.1 (C-13), 114.6 (C-14), 21.1 (C-15)。以上数据与文献对比基本一致^[11],故鉴定化合物**3**为myrrhterpenoid N。

化合物**4**:黄色油状物; HR-ESI-MS m/z : 281.139 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 281.138 4, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_5$); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 4.04 (1H, dd, $J=10.2, 6.6\text{ Hz}$, H-1), 2.27 (1H, m, H-2a), 2.05 (1H, m, H-2b), 5.30 (1H, d, $J=4.2\text{ Hz}$, H-3), 2.34 (1H, m, H-5), 2.27 (1H, m, H-6a), 2.80 (1H, dd, $J=12.6, 3.3\text{ Hz}$, H-6b), 3.99 (1H, s, H-9), 1.82 (3H, s, H-13), 1.10 (3H, s, H-14), 1.70 (3H, s, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 70.5 (C-1), 33.1 (C-2), 121.5 (C-3), 134.8 (C-4), 43.3 (C-5), 24.8 (C-6), 160.1 (C-7), 106.8 (C-8), 75.3 (C-9), 43.0 (C-10), 124.8 (C-11), 175.0 (C-12), 8.2 (C-13), 9.8 (C-14), 21.2 (C-15)。以上数据与文献对比基本一致^[12],故鉴定化合物**4**为1 α ,8 α ,9 α -三羟基桉叶-3(4),7(11)-二烯-8 β ,12-内酯。

化合物**5**:白色粉末; HR-ESI-MS m/z : 249.148 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 249.148 5, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3$); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.62 (1H, dd, $J=11.1, 4.5\text{ Hz}$, H-1), 3.05 (1H, d, $J=16.8\text{ Hz}$, H-2a), 2.70 (1H, d, $J=16.8\text{ Hz}$, H-2b), 1.66 (2H, m, H-3), 2.57 (1H, m, H-4),

2.38 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-5), 1.75 (2H, m, H-9), 7.07 (1H, s, H-12), 2.20 (3H, s, H-13), 1.09 (3H, s, H-14), 1.06 (3H, s, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 79.6 (C-1), 39.9 (C-2), 30.4 (C-3), 26.2 (C-4), 57.1 (C-5), 195.0 (C-6), 119.3 (C-7), 165.5 (C-8), 26.7 (C-9), 44.9 (C-10), 119.3 (C-11), 139.2 (C-12), 9.2 (C-13), 15.8 (C-14), 16.4 (C-15)。以上数据与文献对比基本一致^[13], 故鉴定化合物 5 为 dihydrocurcolone。

化合物 6: 淡黄色无定型粉末; HR-ESI-MS m/z : 293.137 4 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 293.138 3, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5$); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.25 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4), 6.21 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 3.87 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7a), 3.61 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7b), 3.19 (1H, m, H-10a), 2.75 (1H, m, H-10b), 1.26 (1H, m, H-11a), 1.37 (1H, m, H-11b), 1.56 (1H, m, H-12a), 1.72 (1H, m, H-12b), 1.33 (1H, m, H-13a), 1.43 (1H, m, H-13b), 1.52 (1H, m, H-14a), 1.60 (1H, m, H-14b), 4.92 (1H, m, H-15), 1.12 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-16); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 159.6 (C-1), 137.3 (C-2), 121.8 (C-3), 112.3 (C-4), 161.3 (C-5), 102.7 (C-6), 40.5 (C-7), 172.8 (C-8), 209.8 (C-9), 49.6 (C-10), 27.6 (C-11), 23.7 (C-12), 25.0 (C-13), 32.9 (C-14), 73.8 (C-15), 20.5 (C-16)。以上数据与文献对照基本一致^[14], 故鉴定化合物 6 为 curvularin。

化合物 7: 白色粉末; HR-ESI-MS m/z : 265.142 7 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 265.143 4, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4$); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 3.33 (1H, m, H-1), 1.86 (1H, m, H-2a), 1.60 (1H, m, H-2b), 2.12 (1H, td, $J = 13.6$, 5.4 Hz, H-3a), 2.35 (1H, ddd, $J = 13.6$, 5.1, 2.1 Hz, H-3b), 1.75 (1H, m, H-5), 2.69 (1H, dd, $J = 13.2$, 3.3 Hz, H-6a), 2.47 (1H, t, $J = 12.9$ Hz, H-6b), 1.42 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, H-9a), 2.64 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, H-9b), 1.79 (3H, s, H-13), 0.97 (3H, s, H-14), 4.69 (1H, s, H-15a), 4.89 (1H, s, H-15b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 79.4 (C-1), 31.6 (C-2), 34.8 (C-3), 148.9 (C-4), 50.7 (C-5), 25.1 (C-6), 162.8 (C-7), 105.7 (C-8), 49.0 (C-9), 42.3 (C-10), 122.6 (C-11), 174.5 (C-12), 8.1 (C-13), 11.1 (C-14), 108.1 (C-15)。以上数据与文献对比基本一致^[15], 故鉴定化合物 7 为 neoliticumone A。

化合物 8: 无色油状物; HR-ESI-MS m/z : 263.127 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 263.127 7, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_4$); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 1.54 (1H, td, $J = 8.1$,

3.7 Hz, H-1), 0.83 (1H, td, $J = 8.4$, 5.7 Hz, H-2a), 0.95 (1H, m, H-2b), 1.34 (1H, m, H-3), 1.63 (1H, m, H-4), 2.27 (1H, ddd, $J = 14.0$, 11.7, 3.7 Hz, H-5), 2.99 (1H, dd, $J = 17.2$, 3.7 Hz, H-6a), 2.42 (1H, m, H-6b), 6.44 (1H, s, H-9), 4.33 (2H, d, $J = 1.2$ Hz, H-13), 0.94 (3H, s, H-14), 3.75 (1H, dd, $J = 10.8$, 5.3 Hz, H-15a), 3.67 (1H, dd, $J = 10.8$, 6.3 Hz, H-15b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 28.1 (C-1), 17.4 (C-2), 23.2 (C-3), 47.4 (C-4), 61.2 (C-5), 23.8 (C-6), 150.7 (C-7), 153.4 (C-8), 124.4 (C-9), 43.0 (C-10), 125.2 (C-11), 171.6 (C-12), 54.6 (C-13), 21.2 (C-14), 64.7 (C-15)。以上数据与文献对比基本一致^[16], 故鉴定化合物 8 为银线草内酯 F。

化合物 9: 白色粉末; HR-ESI-MS m/z : 271.129 9 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 271.130 4, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Na}$); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.24 (1H, m, H-1a), 1.58 (H, m, H-1b), 1.64 (1H, m, H-2a), 1.63 (1H, m, H-2b), 1.96 (1H, td, $J = 12.6$, 6.9 Hz, H-3a), 2.36 (1H, ddd, $J = 11.7$, 4.5, 2.4 Hz, H-3b), 1.84 (1H, m, H-5a), 2.62 (1H, dd, $J = 13.2$, 3.3 Hz, H-6a), 2.43 (1H, td, $J = 13.2$, 1.8 Hz, H-6b), 1.55 (H, d, $J = 13.8$ Hz, H-9a), 2.26 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H-9b), 1.82 (3H, d, $J = 1.5$ Hz, H-13), 1.03 (3H, s, H-14), 4.60 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-15a), 4.86 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-15b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 41.5 (C-1), 22.5 (C-2), 36.2 (C-3), 148.7 (C-4), 51.4 (C-5), 24.7 (C-6), 161.1 (C-7), 103.7 (C-8), 51.8 (C-9), 36.9 (C-10), 122.3 (C-11), 172.4 (C-12), 8.4 (C-13), 16.7 (C-14), 107.0 (C-15)。以上数据与文献对比基本一致^[17], 故鉴定化合物 9 为苍术内酯 III。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 453.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第三十一卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1982: 79-80.
- [3] 康杰芳. 两种金粟兰属植物的化学成分及相关生物活性的研究 [D]. 西安: 陕西师范大学, 2010.
- [4] 林凤祥, 罗永明, 李宏焘, 等. 多穗金粟兰乌药烷型倍半萜二聚体类化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(18): 3169-3174.
- [5] 黄伟明, 陈芳有, 卞玉婷, 等. 多穗金粟兰的化学成分及其抗炎活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(10): 1688-1697.

- [6] 陈芳有, 李宏焘, 陈杰, 等. 宽叶金粟兰中 1 对具有神经保护活性的倍半萜对映体 [J]. 药学报, 2020, 55(8): 1855-1858.
- [7] 张珊珊, 付剑江, 陈怀远, 等. 宽叶金粟兰中具抗乳腺癌转移活性的倍半萜类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2017, 42(20): 3938-3944.
- [8] 陈芳有, 陈俊杰, 周健, 等. 及己根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(20): 3004-3008.
- [9] Xiong J, Liu S T, Tang Y, *et al.* Sesquiterpenoids from the aerial parts of *Chloranthus elatior* [J]. *Phytochem Lett*, 2013, 6(4): 586-589.
- [10] Asakawa Y, Ishida T, Toyota M, *et al.* Terpenoid biotransformation in mammals. IV Biotransformation of (+)-longifolene, (-)-caryophyllene, (-)-caryophyllene oxide, (-)-cyclocolorenone, (+)-nootkatone, (-)-elemol, (-)-abietic acid and (+)-dehydroabietic acid in rabbits [J]. *Xenobiotica*, 1986, 16(8): 753-767.
- [11] Xu J, Guo Y Q, Zhao P, *et al.* Four new sesquiterpenes from *Commiphora myrrha* and their neuroprotective effects [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(4): 801-805.
- [12] Wang C, Li Y, Li C J, *et al.* Three new compounds from *Sarcandra glabra* [J]. *Chin Chem Lett*, 2012, 23(7): 823-826.
- [13] Hikino H, Sakurai Y, Takemoto T. Structure and absolute configuration of curcolone [J]. *Chem Pharm Bull*, 1968, 16(5): 827-831.
- [14] 顾正兵, 杨根金, 丛海英, 等. 糙叶败酱化学成分的研究 [J]. 中草药, 2002, 33(9): 781-782.
- [15] Chang F R, Hsieh T J, Huang T L, *et al.* Cytotoxic constituents of the stem bark of *Neolitsea acuminatissima* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(3): 255-258.
- [16] Kawabata J, Mizutani J. Shizukanolides D, E and F, novel lindenanolides from *Chloranthus* spp. (Chloranthaceae) [J]. *Agric Biol Chem*, 1989, 53(1): 203-207.
- [17] 陈芳有, 邹雍, 陈杰, 等. 丝穗金粟兰化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(6): 1485-1490.

[责任编辑 王文倩]