

工业大麻地上部分化学成分研究

刘志华¹, 王金兰^{1,2*}, 赵明^{1,2}, 李军^{1,2}, 时志春^{1,2}, 王丹^{1,2}, 张树军^{1,2}

1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

2. 黑龙江省工业大麻加工技术创新中心, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

摘要: 目的 研究工业大麻 *Cannabis sativa* 地上部分的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱及 HPLC 等色谱技术进行分离纯化, 通过理化性质与波谱数据分析鉴定结构。结果 从工业大麻地上部分的醋酸乙酯萃取物中分离得到 30 个单体化合物, 分别为 13*S*-羟基-9*Z*,11*E*,15*E*-十八碳三烯酸甲酯 (1)、 Δ^9 -四氢次大麻酚酸 (2)、二氢猕猴桃内脂 (3)、苯甲酸 (4)、对羟基肉桂酸甲酯 (5)、二氢阿魏酸甲酯 (6)、9,10-二氢-2,3,5,6-四甲氧基菲-1,4-二酮 (7)、脱镁叶绿素甲酯 (8)、对羟基苯甲酸 (9)、大麻黄素 A (10)、反式对羟基肉桂酸酐对羟基苯乙胺 (11)、黑麦草素 (12)、3*S*-羟基-5 α ,6 α -环氧- β -紫罗兰酮 (13)、大麻艾松酸 B (14)、3-吲哚甲酸 (15)、亚油酸单甘油酯 (16)、反式对羟基肉桂酸 (17)、松脂醇 (18)、琥珀酸 (19)、反式肉桂酸 (20)、胡萝卜苷 (21)、 β -谷甾醇 (22)、顺式对羟基肉桂酸 (23)、顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺 (24)、木犀草素 (25)、甘油-1-(13-羟基-9*Z*,11*E*,15*E*-十八碳三烯酸)酯 (26)、6*S*,9*R*-二羟基-3-酮- α -紫罗兰醇 (27)、反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺 (28)、布卢姆醇 B (29) 以及儿茶素 (30)。结论 化合物 26 为新化合物, 命名为大麻三烯酸 A, 化合物 1 首次作为天然产物分离得到, 化合物 6、8、12、13、16、27 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 工业大麻; 紫罗兰酮; 苯丙素; 大麻三烯酸 A; 二氢阿魏酸甲酯; 黑麦草素; 6*S*,9*R*-二羟基-3-酮- α -紫罗兰醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)15-4463-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.15.003

Chemical constituents from aerial part of *Cannabis sativa*

LIU Zhi-hua^{1,2}, WANG Jin-lan^{1,2}, ZHAO Ming^{1,2}, LI Jun^{1,2}, SHI Zhi-chun^{1,2}, WANG Dan^{1,2}, ZHANG Shu-jun^{1,2}

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

2. Heilongjiang Industrial Hemp Processing Technology Innovation Center, Qiqihar 161006, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from aerial part of *Cannabis sativa*. **Methods** The chemical constituents were isolated by silica gel column chromatography and HPLC, and their structures were identified by their spectral data and physicochemical properties analysis. **Results** Thirty compounds were isolated from *C. sativa*, which were identified as methyl (9*Z*,11*E*,13*S*,15*Z*)-13-hydroxyoctadeca-9,11,15-trienoate (1), cannabidivarinic acid (2), dihydroactinidiolide (3), benzoic acid (4), methyl *p*-hydroxycinnamate (5), dihydroferulic acid methyl ester (6), 9,10-dihydro-2,3,5,6-tetramethoxyphenanthrene-1,4-dione (7), methyl phaeophorbide (8), *p*-hydroxybenzoic acid (9), cannflavin A (10), *N*-(*trans*-*p*-coumaroyl) tyramine (11), epiloliolide (12), 3*S*-hydroxy-5 α ,6 α -epoxy- β -ionone (13), cannabielsoic acid B (14), indole-3-carboxylic acid (15), glycerin linoleat (16), *trans*-*p*-hydroxy-cinnamic acid (17), pinoselinol (18), succinic acid (19), *trans*-cinnamic acid (20), daucosterol (21), β -sitosterol (22), *cis*-*p*-hydroxy-cinnamic acid (23), *N*-(*cis*-feruloyl) tyramine (24), luteolin (25), glycerin-1-(13-hydroxy-9*Z*,11*E*,15*E*-octadecatrienoic acid)ester (26), (6*S*,9*R*)-vomifoliol (27), *N*-(*trans*-feruloyl) tyramine (28), blumenol B (29), and catechin (30). **Conclusion** Compound 26 is new compound named as cannabitrienoic acid A. Compound 1 is new natural product. Compounds 6, 8, 12, 13, 16, and 27 are isolated from *Cannabis* for the first time.

Key words: *Cannabis sativa* L.; ionones; phenylpropanoid; cannabitrienoic acid A; dihydroferulic acid methyl ester; epiloliolide; (6*S*,9*R*)-vomifoliol

收稿日期: 2021-03-18

基金项目: 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目 (135309301)

作者简介: 刘志华, 女, 在读硕士研究生, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: 443011433@qq.com

*通信作者: 王金兰, 女, 副教授, 硕士生导师, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: jinlwang@163.com

工业大麻 *Cannabis sativa* L. 为桑科大麻属一年生草本植物, 其植株中四氢大麻酚 (tetrahydrocannabinol, THC) 质量分数低于 0.3%, 不具备提取毒性成分 THC 或直接作为毒品吸食的价值, 其又名汉麻, 在我国各地均广泛分布^[1]。《神农本草经》^[2]记载: “麻蕒, 味辛, 平。主五劳七伤, 利五脏, 下血寒气。多食令见鬼狂走。久服通神明, 轻身。一名麻勃” “麻子, 味甘, 平, 主补中益气, 肥健不老”。近年来人们对工业大麻进行了广泛的研究, 结果表明其提取物具有抗肿瘤^[3]、抗氧化^[4]、抗菌^[5]、抗炎^[6]、抗惊厥^[7]和神经保护^[8]等作用。为进一步开发利用工业大麻资源, 本研究对工业大麻地上部分甲醇提取液醋酸乙酯萃取物的化学成分进行了研究, 从中分离得到 30 个化合物, 分别鉴定为 13S-羟基-9Z,11E,15E-十八碳三烯酸甲酯 (methyl 13S-hydroxy-9Z,11E,15E-octadecatrienoic acid, **1**)、 Δ^9 -四氢次大麻酚酸 (cannabidiavarinic acid, **2**)、二氢猕猴桃内脂 (dihydroactinidiolide, **3**)、苯甲酸 (benzoic acid, **4**)、对羟基肉桂酸甲酯 (methyl *p*-hydroxycinnamate, **5**)、二氢阿魏酸甲酯 (dihydroferulic acid methyl ester, **6**)、9,10-二氢-2,3,5,6-四甲氧基菲-1,4-二酮 (9,10-dihydro-2,3,5,6-tetramethoxyphenanthrene-1,4-dione, **7**)、脱镁叶绿素甲酯 (methyl phaeophorbide, **8**)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, **9**)、大麻黄素 A (cannflavin A, **10**)、反式对羟基肉桂酸酐对羟基苯乙胺 [*N*-(*trans*-*p*-coumaroyl) tyramine, **11**]、黑麦草素 (epiloliolide, **12**)、3S-羟基-5 α ,6 α -环氧- β -紫罗兰酮 (3S-hydroxy-5 α ,6 α -epoxy- β -ionone, **13**)、大麻艾松酸 B (cannabielsoic acid B, **14**)、3-吲哚甲酸 (indole-3-carboxylic acid, **15**)、亚油酸单甘油酯 (glycerin linoleate, **16**)、反式对羟基肉桂酸 (*trans*-*p*-hydroxy-cinnamic acid, **17**)、松脂醇 (pinosresinol, **18**)、琥珀酸 (succinic acid, **19**)、反式肉桂酸 (*trans*-cinnamic acid, **20**)、胡萝卜苷 (daucosterol, **21**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **22**)、顺式对羟基肉桂酸 (*cis*-*p*-hydroxy-cinnamic acid, **23**)、顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺 [*N*-(*cis*-feruloyl) tyramine, **24**]、木犀草素 (luteolin, **25**)、甘油-1-(13-羟基-9Z,11E,15E-十八碳三烯酸) 酯 [glycerin-1-(13-hydroxy-9Z,11E,15E-octadecatrienoic acid) ester, **26**]、6S,9R-二羟基-3-酮- α -紫罗兰醇 [(6S,9R)-vomifoliol, **27**]、反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺

[*N*-(*trans*-feruloyl) tyramine, **28**]、布卢姆醇 B (blumenol B, **29**) 以及儿茶素 (catechin, **30**), 其中化合物 **26** 为新化合物, 命名为大麻三烯酸 A, 结构见图 1; 化合物 **1** 首次作为天然产物分离得到, 化合物 **6**、**8**、**12**、**13**、**16**、**27** 为首次从该属植物中分离得到。

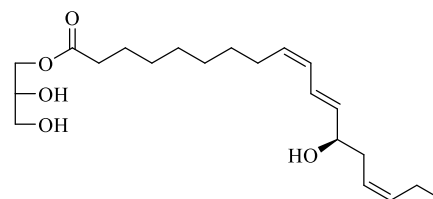


图 1 化合物 26 的结构

Fig. 1 Structure of compound 26

1 材料与仪器

X-6 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); Bruker AV-600 型核磁共振波谱仪 (瑞士 Bruker 公司, TMS 为内标); AUTOPOL V 型旋光仪 (美国鲁道夫公司); 半制备高压液相色谱仪 (日本日立公司, LC-6AD 泵, Shodex RI SE-61 视差折光检测器); PREP-SIL (250 mm×10 mm, 5 μ m) 不锈钢色谱柱; 柱色谱用硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品; 薄层色谱硅胶板为烟台化工厂生产。有机溶剂为国药集团上海试剂厂产品, 其他试剂为分析纯。

工业大麻于 2018 年 7 月采自于黑龙江省大兴安岭地区, 经大兴安岭金亿顺汉麻种植专业合作社祥忠高级农艺师鉴定为工业大麻 *C. sativa* L.。标本 (CSL-201807) 收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥的工业大麻地上部分 5.5 kg, 用甲醇室温浸泡 3 d 后滤过, 重复 3 次, 合并甲醇浸提液浓缩至小体积加水混悬, 依次用正己烷和醋酸乙酯萃取 5 次, 合并醋酸乙酯萃取液并减压浓缩至恒定质量, 得醋酸乙酯萃取物 87.7 g。

取醋酸乙酯萃取物 32.0 g, 用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 (6:4, 8.5 L; 3:7, 7.0 L), 醋酸乙酯-甲醇 (8:2, 4.0 L; 5:5, 4.0 L), 甲醇 (3.0 L) 洗脱, 经 TLC 检测合并相同流分, 浓缩得到 12 个组分 (F1~F12)。F3 (7.37 g) 用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 (9:1, 6.0 L; 7:3, 5.0 L), 醋酸乙酯 (2.0 L), 醋酸乙酯-甲醇 (5:5, 2.0 L) 洗脱, 经 TLC 检测合并相同流分, 浓缩得到 13 个组分 (F3-1~F3-13)。F3-7 (1.31 g) 经 2 次柱

胶柱色谱分离,再用正相高效液相色谱[正己烷-醋酸乙酯(97:3),体积流量4 mL/min]分离得化合物**1**(1.6 mg, t_R =66.76 min)。F4(4.0 g)经硅胶柱色谱分离,依次用正己烷-醋酸乙酯(8:2, 4.0 L; 6:4, 1.5 L; 3:7, 3.0 L),醋酸乙酯-甲醇(5:5, 1.0 L)洗脱,经TLC检测合并相同流分,浓缩得到9个组分(F4-1~F4-9)。F4-3(480.2 mg)经正相高效液相色谱[正己烷-醋酸乙酯(9:1),体积流量4 mL/min]分离得化合物**2**(3.9 mg, t_R =13.99 min)。F4-4(232.0 mg)经正相高效液相色谱[正己烷-醋酸乙酯(8:2),体积流量4 mL/min]分离得化合物**3**(1.0 mg, t_R =9.85 min)。F4-5(1.0 g)用正相高效液相色谱[正己烷-醋酸乙酯(8:2),体积流量4 mL/min]分离得到化合物**4**(2.8 mg, t_R =5.54 min)、**5**(2.7 mg, t_R =8.42 min)、**6**(1.6 mg, t_R =9.03 min)、**7**(3.3 mg, t_R =10.89 min)。F4-7(693.0 mg)用醋酸乙酯重结晶,得到化合物**8**(80.3 mg)。F5(2.3 g)经硅胶柱色谱分离,依次用正己烷-醋酸乙酯(7:3, 2.0 L; 5:5, 1.5 L; 1:9, 1.0 L),醋酸乙酯-甲醇(5:5, 1.0 L)洗脱,经TLC检测合并相同流分,浓缩得到10个组分(F5-1~F5-10)。F5-6(678.3 mg)用正相高效液相色谱[正己烷-醋酸乙酯(7:3),体积流量4 mL/min]分离得化合物**9**(6.9 mg, t_R =10.43 min)、**10**(4.1 mg, t_R =14.94 min)。F6(2.01 g)经硅胶柱色谱分离,依次用正己烷-醋酸乙酯(65:35, 2 L; 6:4, 1.5 L; 1:9, 1.0 L)洗脱,经TLC检测合并相同流分,浓缩得到15个组分(F6-1~F6-15)。F6-13(375.5 mg)用醋酸乙酯重结晶,得到化合物**11**(279.8 mg)。F6-9(93.0 mg)用正相高效液相色谱[正己烷-醋酸乙酯(4:6),体积流量4 mL/min]分离得化合物**12**(2.5 mg, t_R =9.83 min)、**13**(1.6 mg, t_R =11.59 min)、**14**(3.3 mg, t_R =9.75 min)。F6-10(688.0 mg)用正相高效液相色谱[正己烷-醋酸乙酯(6:4),体积流量4 mL/min]分离得化合物**15**(1.0 mg, t_R =8.59 min)、**16**(1.9 mg, t_R =15.28 min)、**17**(1.9 mg, t_R =16.98 min)、**18**(6.4 mg, t_R =17.98 min)。F6-11(132.8 mg)用正相高效液相色谱[正己烷-醋酸乙酯(55:45),体积流量4 mL/min]分离得化合物**19**(1.6 mg, t_R =35.43 min)。F7(600.0 mg)经硅胶柱色谱分离,依次用正己烷-醋酸乙酯(4:6, 1.5 L; 1:9, 0.7 L),醋酸乙酯-甲醇(5:5, 0.5 L)洗脱,经TLC检测合并相同流分,浓缩得到10个组分(F7-1~F7-10)。

F7-3(33.8 mg)用醋酸乙酯重结晶,得到化合物**20**(7.8 mg)。F7-9(38.3 mg)用醋酸乙酯重结晶,得到化合物**21**(5.1 mg)。F7-1(23.4 mg)用正相高效液相色谱分离[正己烷-醋酸乙酯(8:2),体积流量4 mL/min]得到化合物**22**(1.0 mg, t_R =4.43 min)。F7-5(117.7 mg)经正相高效液相色谱分离[正己烷-醋酸乙酯(4:6),体积流量4 mL/min]得到化合物**23**(1.0 mg, t_R =4.98 min)、**24**(4.1 mg, t_R =15.79 min)、**25**(1.4 mg, t_R =29.15 min)。F7-6(70.7 mg)经正相高效液相色谱分离[正己烷-醋酸乙酯(4:6),体积流量4 mL/min]得到化合物**26**(2.1 mg, t_R =24.37 min)、**27**(2.7 mg, t_R =25.16 min)、**28**(6.3 mg, t_R =41.33 min)。F7-8(104.4 mg)经正相高效液相色谱分离[正己烷-醋酸乙酯(3:7),体积流量4 mL/min]得到化合物**29**(1.0 mg, t_R =13.74 min)、**30**(1.2 mg, t_R =19.95 min)。

3 结构鉴定

化合物**26**:淡黄色脂状物; $[\alpha]_D^{25}$ -21.5° (c 0.05, CHCl_3), HR-ESI-MS m/z : 391.245 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 391.245 5), 推得分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_5$; 其 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱(表1)与化合物**1**对比,除甲氧基消失,增加了甘油单酯的结构单元 H-1' (δ 4.23, 4.15)/C-1' (δ 6.52); H-2' (δ 3.91)/C-2' (δ 70.3), H-3' (δ 3.70, 3.60)/C-3' (δ 63.3) 以外,其余基本一致,由此推得化合物**26**的为甘油-1-(13-羟基-9Z,11E,15Z-十八碳三烯酸)酯。为1个新化合物,命名为大麻三烯酸A,结构见图1。

化合物**1**:淡黄色脂状物; $[\alpha]_D^{25}$ -33.3° (c 0.09, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.52 (1H, dd, J = 15.2, 11.5 Hz, H-11), 5.97 (1H, brd, J = 11.0 Hz, H-10), 5.70 (1H, dd, J = 15.2, 6.4 Hz, H-12), 5.57 (1H, dd, J = 10.5, 7.5 Hz, H-16), 5.44 (1H, dt, J = 10.6, 7.6 Hz, H-9), 5.37 (1H, dt, J = 10.5, 7.6 Hz, H-15), 4.22 (1H, dt, J = 6.4, 5.9 Hz, H-13), 3.67 (3H, s, H-1'), 2.33 (2H, m, H-14), 2.30 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-2), 2.18 (2H, m, H-8), 2.08 (2H, m, H-17), 1.62 (2H, m, H-3), 1.39 (2H, m, H-7), 1.31 (6H, m, H-4~6), 0.97 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 174.4 (C-1), 135.2 (C-16), 135.1 (C-12), 132.9 (C-9), 127.8 (C-10), 125.9 (C-11), 123.8 (C-15), 72.1 (C-13), 51.5 (C-1'), 35.3 (C-14), 34.1 (C-2), 29.5 (C-7), 29.1 (C-5), 29.1 (C-6), 29.0 (C-4), 27.7 (C-8), 24.9 (C-3), 20.8 (C-17), 14.2 (C-18)。以上

表 1 化合物 1、26 的核磁共振波谱数据 (600/150 MHz, CDCl₃)Table 1 NMR data of compounds 1 and 26 (600/150 MHz, CDCl₃)

碳位	δ_C		δ_H	
	1	26	1	26
1	174.4 (s)	174.3 (s)		
2	34.1 (t)	34.1 (t)	2.30 (2H, t, $J = 7.5$ Hz)	2.35 (2H, t, $J = 6.8$ Hz)
3	24.9 (t)	24.8 (t)	1.62 (2H, m)	1.63 (2H, m)
4	29.0 (t)	28.9 (t)	1.31 (2H, m)	1.31 (2H, m)
5	29.1 (t)	29.0 (t)	1.31 (2H, m)	1.31 (2H, m)
6	29.1 (t)	29.0 (t)	1.31 (2H, m)	1.31 (2H, m)
7	29.5 (t)	29.4 (t)	1.39 (2H, m)	1.38 (2H, m)
8	27.7 (t)	27.6 (t)	2.18 (2H, m)	2.18 (2H, m)
9	132.9 (d)	132.9 (d)	5.44 (1H, dt, $J = 10.6, 7.6$ Hz)	5.45 (1H, dt, $J = 9.6, 8.5$ Hz)
10	127.8 (d)	127.8 (d)	5.97 (1H, brt, $J = 11.0$ Hz)	6.00 (1H, brt, $J = 10.9$ Hz)
11	125.9 (d)	125.9 (d)	6.52 (1H, dd, $J = 15.2, 11.5$ Hz)	6.53 (1H, dd, $J = 14.8, 11.9$ Hz)
12	135.1 (d)	135.0 (d)	5.70 (1H, dd, $J = 15.2, 6.4$ Hz)	5.70 (1H, dd, $J = 14.8, 6.2$ Hz)
13	72.1 (d)	72.2 (d)	4.22 (1H, dt, $J = 6.4, 5.9$ Hz)	4.23 (1H, m)
14	35.3 (t)	35.3 (t)	2.33 (2H, m)	2.33 (2H, m)
15	123.8 (d)	123.8 (d)	5.37 (1H, dt, $J = 10.5, 7.6$ Hz)	5.37 (1H, dt, $J = 9.8, 7.5$ Hz)
16	135.2 (d)	135.3 (d)	5.57 (1H, dt, $J = 10.5, 7.5$ Hz)	5.57 (1H, dt, $J = 9.8, 7.4$ Hz)
17	20.8 (t)	20.8 (t)	2.08 (2H, m)	2.07 (2H, m)
18	14.2 (q)	14.2 (q)	0.97 (3H, t, $J = 7.5$ Hz)	0.97 (3H, t, $J = 7.0$ Hz)
1'	51.5 (q)	65.2 (t)	3.67 (3H, s)	4.23 (1H, m), 4.15 (1H, dd, $J = 11.3, 6.2$ Hz)
2'		70.3 (d)		3.91 (1H, m)
3'		63.3 (t)		3.70 (1H, m), 3.60 (1H, dd, $J = 10.8, 5.3$ Hz)

数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **1** 为 13S-羟基-9Z,11E,15E-十八碳三烯酸甲酯。经系统查阅文献, 该化合物仅由人工合成得到, 未见作为植物的次级代谢产物报道。

化合物 **2**: 白色粉末, mp 102~105 °C; $[\alpha]_D^{25}$ -78.0° (c 0.1, MeOH); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 11.84 (1H, s, 2'-OH), 6.67 (1H, s, 6'-OH), 6.27 (1H, s, H-5'), 5.57 (1H, s, H-2), 4.55 (1H, s, H-9a), 4.39 (1H, s, H-9b), 4.10 (1H, brs, H-1), 2.92 (1H, m, H-1'a), 2.82 (1H, m, H-1'b), 1.80 (3H, s, H-7), 1.72 (3H, s, H-10), 0.96 (3H, t, $J = 7.8$ Hz, H-3'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 176.7 (-COOH), 164.2 (C-2'), 161.0 (C-6'), 147.4 (C-8), 147.1 (C-4'), 140.6 (C-3), 123.9 (C-2), 114.5 (C-1'), 112.2 (C-5'), 111.4 (C-10), 102.6 (C-3'), 46.6 (C-6), 38.6 (C-1), 35.4 (C-1'), 30.2 (C-4), 27.7 (C-5), 24.6 (C-7), 21.1 (C-2''), 18.9 (C-9),

14.2 (C-3''). 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **2** 为 Δ^9 -四氢次大麻酚酸。

化合物 **3**: 淡黄色油状物, $[\alpha]_D^{25} + 120.0^\circ$ (c 0.1, CHCl₃); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.65 (1H, s, H-7), 2.24 (1H, brd, $J = 11.9$ Hz, H-2a), 1.55 (3H, s, H-9), 1.27 (3H, s, H-10), 1.22 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 182.5 (C-8), 172.0 (C-6), 112.4 (C-7), 87.3 (C-1), 41.7 (C-2), 40.1 (C-4), 36.5 (C-5), 29.8 (C-9), 24.4 (C-10), 24.2 (C-11), 19.7 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **3** 为二氢猕猴桃内酯。

化合物 **4**: 白色针状结晶 (醋酸乙酯), mp 120~122 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 8.12 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-2, 6), 7.62 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4), 7.49 (2H, dd, $J = 7.8, 7.4$ Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 171.4 (C-7), 133.8 (C-4), 130.2 (C-2, 6),

129.2 (C-1), 128.5 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **4** 为苯甲酸。

化合物 **5**: 白色粉末, mp 134~138 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.64 (1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-7), 7.43 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2, 6), 6.85 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3, 5), 6.31 (1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-8), 3.80 (3H, s, 9-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 167.9 (C-9), 157.6 (C-4), 144.6 (C-7), 130.0 (C-2, 6), 127.2 (C-1), 115.9 (C-3, 5), 115.2 (C-8), 51.7 (8-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为反式对羟基肉桂酸甲酯。

化合物 **6**: 淡黄色粉末, mp 105~107 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 6.83 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.70 (2H, m, H-2, 6), 5.48 (1H, s, 4-OH), 3.88 (3H, s, 3-OCH₃), 3.67 (3H, s, 9-OCH₃), 2.88 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-8), 2.60 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-7); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 173.4 (C-9), 146.4 (C-3), 144.0 (C-4), 132.5 (C-1), 120.8 (C-6), 114.3 (C-5), 110.9 (C-2), 55.9 (OCH₃-3), 51.6 (OCH₃-9), 36.1 (C-8), 30.7 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为二氢阿魏酸甲酯。

化合物 **7**: 淡黄色粉末, mp 113~115 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 6.92 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-8), 6.90 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-7), 4.07 (3H, s, H-12), 4.04 (3H, s, H-11), 3.93 (3H, s, H-13), 3.86 (3H, s, H-14), 2.63 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-9), 2.54 (2H, brs, H-10); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 182.6 (C-1), 182.4 (C-4), 151.8 (C-6), 146.9 (C-5), 146.1 (C-3), 143.3 (C-2), 139.9 (C-1a), 139.8 (C-4a), 132.2 (C-8a), 123.0 (C-5a), 122.1 (C-7), 114.2 (C-8), 61.1 (C-12), 61.0 (C-13), 60.6 (C-11), 56.0 (C-14), 27.8 (C-9), 20.5 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **7** 为9,10-二氢-2,3,5,6-四甲氧基菲-1,4-二酮。

化合物 **8**: 黑色粉末, mp 118~120 °C; [α]_D²⁵ -375.0° (*c* 0.006 4, CHCl₃); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 9.46 (1H, s, H-10), 9.30 (1H, s, H-5), 8.55 (1H, s, H-20), 7.93 (1H, m, H-3¹), 6.26 (1H, s, H-13²), 6.25 (1H, d, *J* = 17.8 Hz, H-3²a), 6.15 (1H, d, *J* = 17.8 Hz, H-3²b), 4.46 (1H, m, H-18), 4.20 (1H, m, H-17), 3.88 (3H, s, H-13²), 3.65 (3H, s, H-12¹), 3.61 (3H, m, H-8¹), 3.58 (3H, s, H-17), 3.38 (3H, s, H-2¹), 3.16 (3H, s, H-7¹), 2.63 (1H, m, H-17²a), 2.51 (1H, m, H-17²b), 2.31 (1H, m, H-17¹a), 2.23 (1H, m, H-17¹b),

1.81 (3H, d, *J* = 7.4 Hz, H-18¹), 1.65 (3H, t, *J* = 7.7 Hz, H-8²); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 189.6 (C-13¹), 173.4 (C-17³), 172.2 (C-19), 169.6 (C-13³), 161.2 (C-16), 155.6 (C-6), 150.9 (C-9), 149.7 (C-14), 145.2 (C-8), 142.1 (C-1), 137.9 (C-11), 136.5 (C-3), 136.2 (C-4), 136.2 (C-7), 131.9 (C-2), 129.1 (C-12), 129.1 (C-13), 129.0 (C-3¹), 122.8 (C-3²), 105.2 (C-15), 104.4 (C-10), 97.5 (C-5), 93.1 (C-20), 64.7 (C-13²), 52.9 (C-13⁴), 51.7 (C-17⁴), 51.1 (C-17), 50.1 (C-18), 31.1 (C-17²), 29.9 (C-17¹), 23.1 (C-18¹), 19.4 (C-8¹), 17.4 (C-8²), 12.1 (C-21), 12.1 (C-12¹), 11.2 (C-7¹)。以上数据与文献基本一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为脱镁叶绿素甲酯。

化合物 **9**: 无色粉末, mp 213~214 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.43 (1H, br s, -COOH), 10.22 (1H, brs, Ar-OH), 7.79 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 167.6 (C-7), 162.1 (C-1), 132.2 (C-3, 5), 121.8 (C-4), 115.8 (C-2, 6)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **10**: 淡黄色粉末, mp 182~183 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.23 (1H, s, 5-OH), 11.30 (1H, s, 7-OH), 10.34 (1H, s, 4'-OH), 7.55 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-6'), 7.54 (1H, s, H-2'), 6.93 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.90 (1H, s, H-3), 6.55 (1H, s, H-8), 5.18 (1H, t, *J* = 7.1 Hz, H-2''), 5.03 (1H, t, *J* = 7.3 Hz, H-6''), 3.89 (1H, s, -OCH₃), 3.22 (2H, d, *J* = 7.1 Hz, H-1''), 2.00 (2H, m, H-5''), 1.92 (2H, t, *J* = 7.9 Hz, H-4''), 1.73 (3H, s, H-9''), 1.58 (3H, s, H-10''), 1.52 (3H, s, H-8''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 182.3 (C-4), 163.9 (C-2), 162.3 (C-5), 158.9 (C-7), 155.6 (C-9), 151.1 (C-4'), 148.5 (C-3'), 134.6 (C-3''), 131.1 (C-7''), 124.6 (C-6''), 122.5 (C-1'), 122.1 (C-2''), 120.8 (C-6'), 116.2 (C-5'), 111.4 (C-6), 110.7 (C-2'), 104.0 (C-10), 103.6 (C-3), 93.7 (C-8), 56.4 (-OCH₃), 40.5 (C-4''), 26.6 (C-5''), 25.9 (C-9''), 21.4 (C-1''), 18.0 (C-10''), 16.4 (C-8'')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为大麻黄素 A。

化合物 **11**: 白色粉末, mp 261~262 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.95 (1H, brs, 7-OH), 8.25 (1H, brs, 6'-OH), 8.09 (1H, brs, N-H), 7.37 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5, 9), 7.30 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-3), 7.01 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-4', 8'), 6.81 (2H,

d, $J = 8.1$ Hz, H-6, 8), 6.69 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5', 7'), 6.42 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-2), 3.32 (2H, m, H-1'), 2.65 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 165.8 (C-1), 159.3 (C-7), 156.2 (C-6'), 139.0 (C-3), 130.0 (C-3'), 129.9 (C-5, 9), 129.6 (C-4', 8'), 126.3 (C-4), 119.2 (C-2), 116.2 (C-6, 8), 115.6 (C-5', 7'), 41.2 (C-1'), 34.9 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为反式对羟基肉桂酸酐对羟基苯乙胺。

化合物 **12**: 无色针状结晶 (醋酸乙酯), mp 147~148 °C, $[\alpha]_D^{25} -61.0^\circ$ (c 0.1, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.70 (1H, s, H-7), 4.33 (1H, m, H-3), 2.46 (1H, brd, $J = 13.9$ Hz, H-2a), 1.98 (1H, brd, $J = 13.9$ Hz, H-2b), 1.78 (3H, s, H-9), 1.47 (3H, s, H-11), 1.28 (3H, s, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 182.4 (C-6), 171.9 (C-8), 113.0 (C-7), 86.7 (C-1), 66.9 (C-3), 47.3 (C-2), 45.6 (C-4), 35.9 (C-5), 30.7 (C-10), 27.0 (C-9), 26.5 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **12** 为黑麦草素。

化合物 **13**: 无色油状物, $[\alpha]_D^{25} -69.8^\circ$ (c 0.1, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.03 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 6.29 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8), 3.91 (1H, m, H-3), 2.38 (1H, dd, $J = 14.3, 4.6$ Hz, H-4a), 2.28 (3H, s, H-10), 1.64 (1H, m, H-4b), 1.19 (6H, s, H-12, 13), 0.98 (3H, s, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 197.4 (C-9), 142.4 (C-7), 132.6 (C-8), 69.5 (C-3), 67.3 (C-6), 64.0 (C-5), 46.7 (C-2), 40.6 (C-1), 35.1 (C-4), 29.4 (C-11), 28.3 (C-10), 25.0 (C-12), 19.9 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **13** 为 3S-羟基-5 α ,6 α -环氧- β -紫罗兰酮。

化合物 **14**: 白色粉末, mp 219~221 °C; $[\alpha]_D^{25} +20.6^\circ$ (c 0.1, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.42 (1H, s, H-4), 5.08 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-13), 4.35 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-5a), 3.44 (1H, dd, $J = 11.1, 5.8$ Hz, H-9a), 2.97 (2H, m, H-1'), 1.84 (3H, s, H-14), 1.53 (3H, s, H-11), 8.82 (3H, t, $J = 7.8$ Hz, H-5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 164.8 (C-12), 160.11 (C-1), 155.3 (C-9b), 152.9 (C-10), 149.5 (C-2), 116.9 (C-4a), 114.0 (C-4), 111.8 (C-13), 105.4 (C-3), 91.2 (C-5a), 68.7 (C-6), 48.0 (C-9), 41.5 (C-9a), 34.7 (C-1'), 34.6 (C-7), 32.0 (C-3'), 31.1 (C-2'), 28.1 (C-11), 25.6 (C-8), 22.7 (C-4'), 22.6 (C-14), 14.1 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化

合物 **14** 为大麻艾尔松酸 B。

化合物 **15**: 白色针状结晶 (醋酸乙酯), mp 209~210 °C; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.92 (1H, brs, -NH), 11.80 (1H, brs, -COOH), 8.00 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-8), 7.99 (1H, s, H-2), 7.46 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-5), 7.17 (2H, m, H-6, 7); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.4 (-COOH), 136.9 (C-9), 132.7 (C-2), 126.5 (C-8), 122.6 (C-5), 121.4 (C-4), 121.0 (C-7), 112.6 (C-6), 107.8 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **15** 为 3-吲哚甲酸。

化合物 **16**: 无色脂状物; $[\alpha]_D^{25} +147.2^\circ$ (c 0.3, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.36 (4H, m, H-9', 10', 12', 13'), 4.21 (1H, dd, $J = 11.6, 4.6$ Hz, H-1a), 4.15 (1H, dd, $J = 11.6, 6.2$ Hz, H-1b), 3.94 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, dd, $J = 11.4, 3.7$ Hz, H-3a), 3.61 (1H, dd, $J = 11.4, 5.8$ Hz, H-3b), 2.81 (2H, m, H-11'), 2.35 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2'), 2.04 (4H, m, H-8', 14'), 1.63 (2H, m, H-3'), 0.97 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-18'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 174.4 (C-1'), 130.3 (C-9'), 130.1 (C-13'), 128.2 (C-12'), 127.8 (C-10'), 70.8 (C-2), 65.6 (C-1), 63.8 (C-3), 34.3 (C-2'), 31.7 (C-16'), 29.8 (C-4'), 29.6 (C-5'), 29.4 (C-6'), 29.3 (C-7'), 29.3 (C-15'), 27.4 (C-8'), 27.4 (C-14'), 25.8 (C-11'), 25.1 (C-3'), 22.8 (C-17'), 14.3 (C-18')。以上数据与文献基本一致^[24], 故鉴定化合物 **16** 为单亚油酸甘油酯。

化合物 **17**: 白色粉末, mp 211~213 °C; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.51 (2H, d, $J = 7.9$ Hz, H-2, 6), 7.49 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.79 (2H, d, $J = 7.9$ Hz, H-3, 5), 6.28 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.4 (C-9), 160.1 (C-4), 144.6 (C-7), 130.6 (C-2, 6), 125.7 (C-1), 116.2 (C-3, 5), 115.8 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **17** 为反式对羟基肉桂酸。

化合物 **18**: 淡黄色脂状物; $[\alpha]_D^{25} +65^\circ$ (c 0.1, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.89 (4H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2, 2', 6, 6'), 6.82 (2H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-5, 5'), 4.74 (2H, d, $J = 4.1$ Hz, H-7, 7'), 4.25 (2H, dd, $J = 9.1, 6.8$ Hz, H-9b, 9'b), 3.91 (6H, s, -OCH₃), 3.88 (2H, dd, $J = 9.1, 3.5$ Hz, H-9a, 9'a), 3.10 (2H, m, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 146.7 (C-3, 3'), 145.2 (C-4, 4'), 132.9 (C-1, 1'), 119.0

(C-6, 6'), 114.3 (C-5, 5'), 108.6 (C-2, 2'), 85.9 (C-7, 7'), 71.7 (C-9, 9'), 56.0 (-OCH₃), 54.2 (C-8, 8')。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **18** 为松脂醇。

化合物 **19**: 白色针状结晶 (氯仿), mp 181~183 °C; 不同的薄层展开剂展开, 与琥珀酸对照品比较, 其 R_f 值一致, 混合后熔点不下降, 鉴定为琥珀酸。

化合物 **20**: 白色粉末, mp 127~130 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.81 (1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-7), 7.56 (2H, m, H-2, 6), 7.42 (3H, m, H-3, 4, 5), 6.47 (1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 172.5 (C-9), 147.2 (C-7), 134.0 (C-1), 130.8 (C-4), 129.0 (C-2, 6), 128.4 (C-3, 5), 117.3 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **20** 为反式肉桂酸。

化合物 **21**: 白色粉末, mp 280~282 °C; 乙酸酐-浓硫酸反应先紫红色渐变为污绿色, 不同的薄层展开剂展开, 与胡萝卜苷对照品比较, 其 R_f 值一致, 混合后熔点不下降, 鉴定为胡萝卜苷。

化合物 **22**: 白色针状结晶 (氯仿), mp 135~136 °C; 薄层喷硫酸-乙醇溶液加热显紫红色, 不同的薄层展开剂展开, 与 β-谷甾醇对照品比较, 其 R_f 值一致, 混合后熔点不下降, 鉴定为 β-谷甾醇。

化合物 **23**: 白色粉末, mp 136~138 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.64 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.77 (1H, d, *J* = 13.2 Hz, H-7), 6.75 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3, 5), 5.72 (1H, d, *J* = 13.2 Hz, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 168.1 (C-9), 159.0 (C-4), 142.1 (C-7), 132.8 (C-2, 6), 126.2 (C-1), 117.4 (C-8), 115.6 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[28], 故鉴定化合物 **23** 为顺式对羟基肉桂酸。

化合物 **24**: 无色酯状物; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.29 (1H, brs, 7-OH), 9.17 (1H, brs, 6'-OH), 8.11 (1H, brs, N-H), 7.70 (1H, s, H-5), 7.09 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-9), 6.99 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-4', 8'), 6.71 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-8), 6.67 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-5', 7'), 6.49 (1H, d, *J* = 13.4 Hz, H-3), 5.77 (1H, d, *J* = 13.4 Hz, H-2), 3.74 (3H, s, -OCH₃), 3.26 (2H, m, H-1'), 2.62 (2H, t, *J* = 7.4 Hz, H-2'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 166.7 (C-1), 156.1 (C-6'), 147.8 (C-7), 147.3 (C-6), 137.3 (C-3), 130.0 (C-3'), 129.9 (C-4', 8'), 127.3 (C-4), 124.8 (C-9), 121.5 (C-2),

115.6 (C-5', 7'), 115.3 (C-8), 114.7 (C-5), 55.9 (-OCH₃), 41.4 (C-1'), 34.7 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[29], 故鉴定化合物 **24** 为顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺。

化合物 **25**: 淡黄色粉末, mp 324~326 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.41 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.2 Hz, H-6'), 7.39 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.67 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 182.1 (C-4), 165.0 (C-2), 164.3 (C-5), 161.9 (C-7), 157.8 (C-9), 150.3 (C-3'), 146.3 (C-4'), 121.9 (C-1'), 119.4 (C-2'), 116.5 (C-5'), 113.8 (C-6'), 104.0 (C-3), 103.3 (C-10), 99.4 (C-6), 94.4 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[30], 故鉴定化合物 **25** 为木犀草素。

化合物 **27**: 无色油状物, [α]_D²⁵ +23.0° (*c* 0.01, MeOH); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 5.90 (2H, m, H-4), 5.85 (1H, dd, *J* = 15.6, 4.8 Hz, H-8), 5.77 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-7), 4.42 (1H, m, H-9), 2.46 (1H, d, *J* = 17.0 Hz, H-2a), 2.25 (1H, d, *J* = 17.0 Hz, H-2b), 1.91 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, H-13), 1.30 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-10), 1.08 (3H, s, H-11), 1.02 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 198.2 (C-3), 163.1 (C-5), 135.6 (C-8), 129.0 (C-7), 126.9 (C-4), 79.1 (C-6), 68.1 (C-9), 49.7 (C-2), 41.2 (C-1), 24.1 (C-11), 23.8 (C-12), 22.9 (C-10), 19.0 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[31], 故鉴定化合物 **27** 为 6*S*, 9*R*-二羟基-3-酮-α-紫罗兰醇。

化合物 **28**: 白色粉末, mp 81~83 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.42 (1H, brs, OH-7), 9.17 (1H, brs, OH-6'), 7.99 (1H, brs, N-H), 7.30 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-3), 7.11 (1H, s, H-5), 7.01 (2H, d, *J* = 7.7 Hz, H-4', 8'), 6.98 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-9), 6.78 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-8), 6.68 (2H, d, *J* = 7.7 Hz, H-5', 7'), 6.42 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-2), 3.74 (3H, s, -OCH₃), 3.32 (2H, m, H-1'), 2.64 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-2'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 165.8 (C-1), 156.1 (C-6'), 148.7 (C-7), 148.3 (C-6), 139.3 (C-3), 130.0 (C-3'), 129.9 (C-4', 8'), 126.9 (C-4), 122.0 (C-9), 119.5 (C-2), 116.1 (C-8), 115.6 (C-5', 7'), 111.2 (C-5), 56.0 (-OCH₃), 41.1 (C-1'), 34.9 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[32], 故鉴定化合物 **28** 为反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺。

化合物 **29**: 无色油状物, $[\alpha]_D^{25} -11.0^\circ$ (c 0.06, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.86 (1H, s, H-4), 3.80 (1H, m, H-9), 2.50 (1H, d, $J = 18.0$ Hz, H-2a), 2.25 (1H, d, $J = 18.0$ Hz, H-2b), 2.06 (3H, s, H-13), 1.91 (2H, m, H-7), 1.53 (2H, m, H-8), 1.22 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.10 (3H, s, H-11), 1.06 (3H, s, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 198.2 (C-3), 168.4 (C-5), 126.2 (C-4), 77.8 (C-6), 68.8 (C-9), 50.0 (C-2), 41.7 (C-1), 34.7 (C-7), 33.5 (C-8), 24.2 (C-11), 23.9 (C-10), 23.7 (C-12), 21.6 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[33], 故鉴定化合物 **29** 为布卢姆醇 B。

化合物 **30**: 淡黄色粉末, mp 92~94 $^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D^{25} -27.2^\circ$ (c 0.1, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.18 (1H, s, 5-OH), 8.94 (1H, s, 7-OH), 8.87 (1H, s, 3'-OH), 8.82 (1H, s, 4'-OH), 6.72 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.59 (1H, dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz, H-6'), 5.88 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.69 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 4.87 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, OH-3), 4.47 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2), 3.81 (1H, m, H-3), 2.67 (1H, dd, $J = 16.0, 5.3$ Hz, H-4a), 2.35 (1H, dd, $J = 16.0, 8.1$ Hz, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 156.9 (C-9), 156.6 (C-5), 155.8 (C-7), 145.3 (C-4'), 145.3 (C-3'), 131.1 (C-1'), 118.9 (C-6'), 115.5 (C-5'), 115.0 (C-2'), 99.5 (C-10), 95.6 (C-6), 94.3 (C-8), 81.5 (C-2), 66.8 (C-3), 28.3 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[30], 故鉴定化合物 **30** 为儿茶素。

4 讨论

工业大麻在抗肿瘤、抗氧化、抗菌、抗炎、抗惊厥和神经保护等方面具有极高的药理研究价值和应用价值, 其中以大麻二酚 (cannabidiol, CBD) 等大麻素类成分最受人们关注。由于这类成分极性较小, 易溶于正己烷等非极性有机溶剂, 所以关于工业大麻化学成分的研究更多集中在正己烷提取物。为进一步探讨工业大麻药效基础物质, 本研究对工业大麻醇提液醋酸乙酯萃取物化学成分进行研究。实验结果表明, 从工业大麻醋酸乙酯萃取物中得到大麻素类化合物 2 个, 非大麻素类化合物 28 个: 包括苯丙素类 5 个、降倍半萜类 5 个、酰胺类 3 个、黄酮 3 个、不饱和脂肪酸 3 个、甾体 2 个、芳香酸类 2 个、生物碱类 1 个、木脂素类 1 个、其他类 3 个。这些次生代谢产物大多具有较强的生物

活性, 如酰胺类成分: 反式对羟基肉桂酸酐对羟基苯乙胺 (**11**) 对 α -葡萄糖苷酶有明显抑制作用^[34]; 顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺 (**24**) 对 RAW264.7 巨噬细胞分泌 NO 有显著抑制作用^[35-36]; 反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺 (**28**) 具有抗氧化作用^[37]。黄酮类成分: 大麻黄素 A (**10**) 具有神经性保护作用^[38]; 木犀草素 (**25**) 对卵巢癌细胞有抑制作用^[39]; 儿茶素 (**30**) 有显著的抗氧化作用^[40]。苯丙素类成分中: 对羟基肉桂酸甲酯 (**5**) 具有抗氧化作用^[41]; 二氢阿魏酸甲酯 (**6**) 具有抑制真菌的作用^[42]; 反式对羟基肉桂酸 (**17**) 具有抑菌作用^[43]; 反式肉桂酸 (**20**) 对结肠癌细胞具有抑制作用^[44]。降倍半萜类成分: 3S-羟基-5 α ,6 α -环氧- β -紫罗兰酮 (**13**) 对种子萌发具有抑制作用^[45]; 6S,9R-二羟基-3-酮- α -紫罗兰醇 (**27**) 具有神经保护作用^[46]; 布卢姆醇 B (**29**) 具有抗炎活性^[47]; 二氢猕猴桃内脂 (**2**) 具有很强的乙酰胆碱酯酶抑制活性^[48]; 黑麦草素 (**12**) 对铜绿假单胞菌有显著的抑制作用^[49]。生物碱类成分: 3-吡啶甲酸 (**15**) 具有细胞毒活性并对枯草芽孢杆菌和白色念珠菌有显著的抑制作用^[49-50]。这些具有活性的成分在工业大麻醋酸乙酯萃取物中分离得到, 显示工业大麻的诸多生物活性及药理作用可能与工业大麻所含有的这些非大麻素类成分相关, 同时证明工业大麻具有较好的药物开发前景。本研究通过进一步研究工业大麻的物质基础, 并推测成分与生物活性的相关性, 可为综合利用工业大麻资源、研究开发新型药物等提供理论依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 李俊, 朱雪雯, 万会花, 等. 大麻中大麻素类化学成分及其分析方法研究进展 [J]. 中草药, 2020, 51(24): 6414-6425.
- [2] 清·孙星衍, 孙冯翼, 辑. 神农本草经 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1982.
- [3] Dariš B, Tancer Verboten M, Knez Ž, et al. Cannabinoids in cancer treatment: Therapeutic potential and legislation [J]. *Bosn J Basic Med Sci*, 2019, 19(1): 14-23.
- [4] Tang C H, Wang X S, Yang X Q. Enzymatic hydrolysis of hemp (*Cannabis sativa* L.) protein isolate by various proteases and antioxidant properties of the resulting hydrolysates [J]. *Food Chem*, 2009, 114(4): 1484-1490.
- [5] Khan I, Javaid A. Antifungal activity of leaf extract of *Cannabis sativa* against *Aspergillus flavipes* [J]. *Pak J Weed Sci Res*, 2020, 26(4): 447-453.

- [6] Liu C, Ma H, Slitt A L, *et al.* Inhibitory effect of cannabidiol on the activation of NLRP3 inflammasome is associated with its modulation of the P2X7 receptor in human monocytes [J]. *J Nat Prod*, 2020, 83(6): 2025-2029.
- [7] Anderson L L, Low I K, Banister S D, *et al.* Pharmacokinetics of phytocannabinoid acids and anticonvulsant effect of cannabidiolic acid in a mouse model of dravet syndrome [J]. *J Nat Prod*, 2019, 82(11): 3047-3055.
- [8] Li J, Wang G, Qin Y, *et al.* Neuroprotective constituents from the aerial parts of *Cannabis sativa* L. subsp. *sativa* [J]. *RSC Adv*, 2020, 10: 32043-32049.
- [9] Yadav J S, Deshpande P K, Sharma G. Stereoselective synthesis of (*S*)-13-hydroxy octadeca-(9*Z*, 11*E*)-di- and (9*Z*, 11*E*, 15*Z*)-trienoic acids: Selfdefensive substances against rice blast disease [J]. *Tetrahedron*, 1992, 48(21): 4465-4474.
- [10] Shoyama Y, Hirano H, Makino H, *et al.* Cannabis. X. The isolation and structures of four new propyl cannabinoid acids, tetrahydrocannabivarinic acid, cannabidivarinic acid, cannabichromevarinic acid and cannabigerovarinic acid, from Thai Cannabis, 'Meao variant' [J]. *Chem Pharm Bull*, 1977, 25(9): 2306-2311.
- [11] 李汝鑫, 程锦堂, 焦梦娇, 等. 钩藤叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(8): 1499-1505.
- [12] 曾贵俊, 黄玉平, 杨瑶, 等. 阔叶蒲桃的化学成分研究 [J]. 云南师范大学学报: 自然科学版, 2020, 40(6): 50-52.
- [13] 刘年珍, 赵碧清, 钱群刚, 等. 玄参化学成分的研究 [J]. 中成药, 2019, 41(3): 576-579.
- [14] 张春丽, 徐国波, 刘俊, 等. 太子参化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(7): 1132-1135.
- [15] Cheng L, Kong D Y, Hu G, *et al.* A new 9, 10-dihydrophenanthrenedione from *Cannabis sativa* [J]. *Chem Nat Compd*, 2010, 46(5): 710-712.
- [16] 李传宽, 张前军, 黄钟碧, 等. 饿蚂蝗化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(18): 2420-2423.
- [17] 杜伟东, 吴蓓, 李志峰, 等. 小花清风藤化学成分分离与鉴定 (II) [J]. 中草药, 2019, 50(18): 4277-4280.
- [18] Choi Y H, Hazekamp A, Peltenburg-Looman A M, *et al.* NMR assignments of the major cannabinoids and cannabiflavonoids isolated from flowers of *Cannabis sativa* [J]. *Phytochem Anal*, 2004, 15(6): 345-354.
- [19] 郭志琴, 郭强, 朱枝祥, 等. 藏药多刺绿绒蒿的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(7): 1152-1156.
- [20] 王金兰, 赵岩磊, 王丹, 等. 大籽蒿化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(17): 3486-3492.
- [21] 何江波, 牛艳芬, 李金仙, 等. 骆驼蹄瓣中萜类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(23): 4634-4638.
- [22] Shani A, Mechoulam R. Cannabielsoic acids: Isolation and synthesis by a novel oxidative cyclization [J]. *Tetrahedron*, 1974, 30(15): 2437-2446.
- [23] 陶曙红, 杨雅贤, 张珂, 等. 红树伴生植物相思子的化学成分研究 [J]. 广东药学院学报, 2016, 32(4): 425-427.
- [24] 范升, 陆盛胜, 吴秋艺, 等. 广东红冬蛇菰及其内生真菌 *Penicillium coprophilum* Mzz9 的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(9): 1539-1544.
- [25] 李小军, 金官佑, 吴贤哲, 等. 糙叶五加茎化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(5): 1055-1060.
- [26] 刘贵有, 黄家卫, 杨新周. 狭叶薰衣草中木脂素类化合物的研究 [J]. 中草药, 2020, 51(9): 2402-2407.
- [27] 王淑慧, 程锦堂, 郭丛, 等. 余甘子化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(20): 4873-4878.
- [28] 刘梦, 李志峰, 冯宇, 等. 荔枝核化学成分分离与鉴定 [J]. 中草药, 2019, 50(15): 3593-3597.
- [29] 管惠娟, 张雪, 屠凤娟, 等. 铁皮石斛化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(12): 1873-1876.
- [30] 彭谷, 黄娟, 周应军, 等. 水葱化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(19): 4902-4906.
- [31] 赵明, 安自强, 郭秀梅, 等. 白屈菜化学成分研究 [A]// 中国药学会第十届中国药师周论文集 [C]. 天津: 中国药学会, 2010: 5.
- [32] 王金兰, 李灵娜, 贺礼东, 等. 牵牛全草的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(3): 427-429.
- [33] 牛峥, 陈玲玲, 贺文达, 等. 河朔茺花化学成分的研究 [J]. 中成药, 2019, 41(7): 1586-1591.
- [34] Liu X C, Luo J G, Kong L Y. Phenylethyl cinnamides as potential alpha-glucosidase inhibitors from the roots of *Solanum melongena* [J]. *Nat Prod Commun*, 2011, 6(6): 851-853.
- [35] Kim Y, Han M S, Lee J S, *et al.* Inhibitory phenolic amides on lipopolysaccharide-induced nitric oxide production in RAW 264.7 cells from *Beta vulgaris* var. *cicla* seeds [J]. *Phytother Res*, 2003, 17(8): 983-985.
- [36] 王路, 孙睿, 徐萌, 等. 阿魏化学成分、药理作用及毒理研究进展 [J]. 世界中医药, 2020, 15(24): 3887-3894.
- [37] 张爱莲, 于敏, 徐宏化, 等. 齿瓣石斛的化学成分及其抗氧化活性 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(6): 844-847.
- [38] Eggers C, Fujitani M, Kato R, *et al.* Novel Cannabis flavonoid, cannflavin A displays both a hormetic and neuroprotective profile against amyloid β -mediated neurotoxicity in PC12 cells: Comparison with geranylated flavonoids, mimulone and diplacone [J]. *Biochem Pharmacol*, 2019, 169: 113609.
- [39] 惠雪莲, 舒瑾, 李俊玲, 等. 木犀草素对人卵巢癌

- A2780 细胞增殖、迁移及 AKT/STAT3 通路的影响 [J]. 热带医学杂志, 2020, 20(10): 1292-1295.
- [40] 覃姣兰, 袁涛, 钟雨佳. 儿茶素抗氧化活性研究 [J]. 广东化工, 2020, 47(21): 18-19.
- [41] Kwon Y S, Kim C M. Antioxidant constituents from the stem of *Sorghum bicolor* [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(7): 535-539.
- [42] Beck J J, Kim J H, Campbell B C, *et al.* Fungicidal activities of dihydroferulic acid alkyl ester analogues [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(5): 779-782.
- [43] 石丽娟. 毛竹提取物抑菌活性成分研究 [D]. 合肥: 安徽农业大学, 2015.
- [44] Zhu B Y, Shang B Y, Li Y, *et al.* Inhibition of histone deacetylases by trans-cinnamic acid and its antitumor effect against colon cancer xenografts in athymic mice [J]. *Mol Med Rep*, 2016, 13(5): 4159-4166.
- [45] Kurokawa M, Hirose T, Sugata Y, *et al.* 3-hydroxy-5, 6-epoxy- β -ionone as germination inhibitory active constituent in *Athyrium yokoscense* [J]. *Nat Prod Lett*, 1998, 12(1): 35-40.
- [46] Tan M A, Gonzalez S J B, Alejandro G J D, *et al.* Neuroprotective effects of vomifolioside, isolated from *Tarenna obtusifolia* Merr. (Rubiaceae), against amyloid-beta 1-42-treated neuroblastoma SH-SY5Y cells [J]. *J Biotech*, 2020, 10(10): 424.
- [47] 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.
- [48] Das M, Prakash S, Nayak C, *et al.* Dihydroactinidiolide, a natural product against A β ₂₅₋₃₅ induced toxicity in Neuro2a cells: Synthesis, *in silico* and *in vitro* studies [J]. *Bioorg Chem*, 2018, 81: 340-349.
- [49] 赵震宇, 罗宁, 陈晨, 等. 单针藻的化学成分及其体外抗菌、抗氧化活性研究 [J]. 中国药房, 2017, 28(4): 465-468.
- [50] 王宏鹏, 谢泽平, 况焱, 等. 海洋链霉菌 B170167 发酵产物中含氮化合物及其细胞毒活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(10): 1557-1561.

[责任编辑 王文倩]