

• 化学成分 •

红花八角茎叶的化学成分研究

耿剑亮^{1,2,3}, 王振中², 王秋红¹, 肖伟^{2,3*}

1. 广东药科大学中药学院, 广东 广州 510006

2. 江苏康缘药业股份有限公司, 中药制药过程新技术国家重点实验室, 江苏 连云港 222001

3. 南京中医药大学, 江苏 南京 210023

摘要: 目的 研究红花八角 *Illicium dunnianum* 干燥茎叶的化学成分。方法 综合应用 HP-20、硅胶、ODS、Sephadex LH-20 和半制备液相等多种色谱学方法进行分离纯化, 并根据化合物的理化性质和核磁共振波谱数据进行结构鉴定。结果 从红花八角叶干燥茎叶部分 70%乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为反-8-羟基-2,7-二甲基-4-葵烯-1,10-二羧酸 (1)、(2*E*,4*E*)-8-hydroxy-2,7-dimethyl-decadien-(2,4)-disaeure-(1,10)-dioic acid (2)、2,7-dimethyl-4-octenedioic acid (3)、2,7-dimethyl-2,4-octadienedioic acid (4)、二氢山柰酚 (5)、牡荆素 (6)、槲皮素 3-*O*- β -D-半乳糖苷 (7)、山柰酚 3-*O*- β -D-葡萄糖基-6''- α -L-鼠李糖苷 (8)、水仙苷 (9)、菜豆酸 (10)、川芎内酯 I (11)、脱落酸 (12)。结论 化合物 1 为新的类胡萝卜素衍生物, 命名为八角葵烯二酸; 化合物 9、10 为首次从该植物中分离得到; 化合物 2~4、11 为首次从八角属植物中分离得到。

关键词: 红花八角; 反-8-羟基-2,7-二甲基-4-葵烯-1,10-二羧酸; 八角葵烯二酸; 水仙苷; 菜豆酸; 川芎内酯 I

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)24-7407-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.24.001

Chemical constituents from stems and leaves of *Illicium dunnianum*GENG Jian-liang^{1,2,3}, WANG Zhen-zhong², WANG Qiu-hong¹, XIAO Wei^{2,3}

1. School of Traditional Chinese Medicine, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China

2. State Key Laboratory of New-tech for Chinese Medicine Pharmaceutical Process, Jiangsu Kanion Pharmaceutical Co., Ltd., Lianyungang 222001, China

3. Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

Abstract: Objective To study the constituents from the dried stems and leaves of *Illicium dunnianum*. **Methods** The compounds were isolated and purified by column chromatography of HP-20 macroporous resin, silica gel, ODS, Sephadex LH-20, and semi-preparative RP-HPLC. Their structures were elucidated by physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Twelve compounds were isolated and identified from the 70% ethanol extract of the dried stems and leaves of *I. dunnianum*, including (*E*)-8-hydroxy-2,7-dimethyldec-4-decene-1,10-dioic acid (1), (2*E*,4*E*)-8-hydroxy-2,7-dimethyl-decadien-(2,4)-disaeure-(1,10)-dioic acid (2), 2,7-dimethyl-4-octenedioic acid (3), 2,7-dimethyl-2,4-octadienedioic acid (4), dihydrokaempferol (5), vitexin (6), quercetin 3-*O*- β -D-galactoside (7), kaempferol 3-*O*- β -D-glucosyl-6''- α -L-rhamnopyranoside (8), narcissin (9), phaseic acid (10), senkynolide I (11) and abscisic acid (12), respectively. **Conclusion** Compound 1 is a new carotenoid derivative, named illicium decene diacid. Compounds 9—10 are identified from *I. dunnianum* for the first time. Compounds 2—4, and 11 are identified from *Illicium* for the first time.

Key words: *Illicium dunnianum* Tutch.; (*E*)-8-hydroxy-2,7-dimethyldec-4-decene-1,10-dioic acid; illicium decene diacid; narcissin; phaseic acid; senkynolide I

收稿日期: 2021-07-08

基金项目: 江苏省博士后资助计划 B 类 (2019K164); 连云港博士后专项资助; 江苏省工信厅 2020 年度工业和信息化产业转型升级专项资金项目

作者简介: 耿剑亮, 男, 博士, 研究方向为中药及天然药物活性成分。E-mail: gengjianliang8521@126.com

*通信作者: 肖伟, 中国工程院院士, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药新剂型研究与开发。E-mail: xw_kanion@163.com

红花八角 *Illicium dunnianum* Tutch. 为木兰科 (Magnoliaceae) 八角属 *Illicium* Linn. 植物^[1]。八角属植物为具有芳香气味的常绿乔木或灌木, 全世界有 34 种, 我国有 28 种、2 变种, 大多数分布在亚州东部、东南部, 少数分部在北美洲东南部和中美洲^[2]。红花八角为中国特有, 分布于广西、福建、贵州、湖南、广东等省, 常生长于河流沿岸、山谷水旁、山地林中、湿润山坡或岩石缝中, 海拔 400~1000 m^[1]。其果实形态似红茴香, 果瘦小, 通常由 7~8 个果组成, 少数 13 枚, 有明显钻形尖头, 略弯曲; 果梗纤细但其果柄较短, 种子较小, 易区别^[3]。味苦、辛, 性温, 由于其具有散瘀消肿、祛风除湿、止痛的功效, 民间常用其治疗风湿骨痛、跌打损伤、挫伤骨折^[4-5]; 文献调研发现, 目前的研究主要聚焦在其果实以及根茎的化学成分研究, 而对其茎叶的研究较少, 只有极少数文献报道从红花八角茎叶中分离得到 12 个苯丙素^[6-7]、15 个黄酮^[8-10]以及 5 个三萜类成分^[10]。有药理研究表明, 红花八角根茎的乙醇提液具有中枢及外周镇痛作用, 对多种疼痛及急性软组织损伤具有较好的止痛和消肿作用, 此外还能解除胃肠平滑肌的痉挛以及具有抗炎作用^[11]。为了丰富红花八角茎叶的化学多样性, 为红花八角的进一步开发利用奠定基础, 本实验对红花八角叶 70%乙醇提取物经大孔树脂 50%乙醇洗脱部位进行化学成分研究, 从中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为反-8-羟基-2,7-二甲基-4-葵烯-1,10-二羧酸 [(E)-8-hydroxy-2,7-dimethyldec-4-decene-1,10-dioic acid, **1**]、(2E,4E)-8-hydroxy-2,7-dimethyl-decadiene-(2,4)-disuccinic-(1,10)-dioic acid (**2**)、2,7-dimethyl-4-octenedioic acid (**3**)、2,7-dimethyl-2,4-octadienedioic acid (**4**)、二氢山柰酚 (dihydrokaempferol, **5**)、牡荆素 (vitexin, **6**)、槲皮素 3-O-β-D-半乳糖苷 (quercetin 3-O-β-D-galactoside, **7**)、山柰酚 3-O-β-D-葡萄糖基-6"-α-L-鼠李糖苷 (kaempferol 3-O-β-D-glucosyl-6"-α-L-rhamnopyranoside, **8**)、水仙苷 (narcissin, **9**)、菜豆酸 (phaseic acid, **10**)、川芎内酯 I (senkyunolide I, **11**)、脱落酸 (abscisic acid, **12**); 其中化合物 **1** 为新的类胡萝卜素衍生物, 命名为八角葵烯二酸; 化合物 **9**~**10** 为首次从该植物中分离得到, **2**~**4**、**11** 首次从八角属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Brucker AVANCE 600 型/400 型核磁共振仪 (德国 Brucker 公司), Finnigan LCQ Advantage MAX 质

谱仪 (Finnigan 公司), Waters Snapt G2 mass spectrometer 高分辨质谱仪 (美国沃特世公司), Shimadzu 分析高效液相色谱 [Shimadzu LC-6AD series pump equipped with a UV detector] (日本岛津公司), Shimadzu 型制备型高效液相色谱 (日本岛津公司), P2000 型旋光测定仪 (日本 Jasco 公司), FT/IR-480 plus 红外光谱仪 (KBr 压片) (日本 Jasco 公司), JASCOV-550 紫外-可见光谱仪 (日本 Jasco 公司)。分析高效液相色谱柱为 Phenomenex Gemini (C₁₈, 250 mm×4.6 mm, 5 μm, FLM Inc.), 制备高效液相色谱柱为 C₁₈ 柱 (250 mm×20 mm, 5 μm, Nacalai tesque Inc., 日本)。AB-8 大孔树脂 (天津允开树脂科技有限公司), 薄层硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂), 反相 ODS 填料 (Merck 公司), Toyopearl HW-40 填料 (Toyo Soda MFG), Sephadex LH-20 填料 (Amersham Biosciences 公司)。

红花八角茎叶于 2019 年购买自贵州省黔西县, 由黑龙江中医药大学匡海学教授鉴定为木兰科八角属植物红花八角 *I. dunnianum* Tutch. 的茎叶, 药材标本 (2019ID001) 保存于广东药科大学中药学院。

2 提取与分离

取红花八角干燥茎叶药材 10.0 kg, 用 10 倍量 70%乙醇回流提取 3 次, 每次 1.5 h, 合并提取液, 减压回收乙醇, 喷干得红花八角叶干膏粉 1.4 kg。将得到的总提物用适量水分散后, 经 AB-8 大孔吸附树脂柱色谱, 水及 30%、50%、95%乙醇梯度洗脱, 得到 4 个洗脱部位: 水洗脱部位 (ID-1, 850 g)、30%乙醇洗脱部位 (ID-2, 220 g)、50%乙醇洗脱部位 (ID-3, 160.1 g) 和 95%乙醇洗脱部位 (ID-4, 91.2 g)。取 50%乙醇水洗脱部分 ID-3 (155.0 g) 进行硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:0、98:2、95:5、90:10、85:15、80:20、70:30、60:40、50:50、0:100) 梯度洗脱, 得到 15 个馏分 Fr. 3A~3O。Fr. 3F 经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (30:70、35:65、40:60、45:55、50:50、60:40、100:0) 梯度洗脱得到 Fr. 3F1~3F17, Fr. 3F9 经半制备液相色谱 [19%甲醇-酸水 (0.01%甲酸)] 纯化得到化合物 **12** (22.7 mg, *t_R*=38.0 min) 以及 Fr. 3F9B。对 3F9B 进行纯化 [13%乙腈-酸水 (0.01%甲酸)] 得到化合物 **3** (21.6 mg, *t_R*=43.0 min)、**4** (5.7 mg, *t_R*=48.0 min)。Fr. 3F8 经硅胶柱色谱分离, 环己烷-醋酸乙酯 (9:1、8:2、7:3、6:4、1:1、4:6、3:7、0:100) 梯度洗脱得到 Fr. 3F8A~

3F8K。3F8D 经半制备液相 [35%甲醇-酸水 (0.01% 甲酸)] 纯化得到化合物 **5** (2.5 mg, $t_R=35.0$ min), 3F8F 经半制备液相 [18%乙腈-酸水 (0.01% 甲酸)] 纯化得到化合物 **11** (3.9 mg, $t_R=34.0$ min)。Fr. 3F6 经半制备液相 [14%乙腈-酸水 (0.01% 甲酸)] 洗脱得到 Fr. 3F6B~3F6G, 3F6D 经 [30%甲醇-酸水 (0.01% 甲酸)] 纯化得到化合物 **10** (5.2 mg, $t_R=30.0$ min)。Fr. 3G 经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (25%、30%、35%、40%、45%、55%、65%、100%) 梯度洗脱得到 Fr. 3G1~3G15。Fr. 3G7 经凝胶 LH-20 柱色谱分离, 甲醇洗脱得到 Fr. 3G7A~3G7H。Fr. 3G7D 经半制备液相 [20%乙腈-酸水 (0.01% 甲酸)] 纯化得到化合物 **2** (38.5 mg, $t_R=29.0$ min)。Fr. 3G8 经制备液相 [24%乙腈-酸水 (0.01% 甲酸)] 洗脱得到 Fr. 3G8A~3G8I, 3G8A 经半制备液相 [40%甲醇-酸水 (0.01% 甲酸)] 纯化得到化合物 **1** (189.4 mg, $t_R=33.0$ min)。Fr. 3K 经重结晶得到化合物 **6** (205.5 mg)。Fr. 3L 经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (30%、35%、40%、45%、50%、60%、70%、100%) 梯度洗脱得到 Fr. 3L1~3L9, Fr. 3L4 经半制备液相 (15%乙腈-酸水) 纯化得到化合物 **8** (29 mg, $t_R=39.0$ min)、**9** (24.2 mg, $t_R=44.0$ min)。Fr. 3L3 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (95:5、93:7、9:1、85:15、8:2、7:3、6:4、1:1、0:100) 梯度洗脱得到 Fr. 3L3A~3L3I。Fr. 3L3E 经半制备液相 (15%乙腈-酸水) 纯化得到化合物 **7** (16.1 mg, $t_R=80.0$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色砂晶 (甲醇), $[\alpha]_D^{25}+26.44^\circ$ (c 0.12, CH₃OH), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 204 (3.23); 红外光谱中可见明显的官能团羧基的吸收位置 1703 cm^{-1} , HR-ESI-MS 在正离子模式下给出 m/z 245.139 2 [$M+H$]⁺ (计算值 245.138 9), 确定分子式为 C₁₂H₂₀O₅, 不饱和度为 3。

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) 中给出 1 组双键碳信号 [δ_H 5.48 (1H, dt, $J=15.3, 6.5$ Hz, H-5), 5.43 (1H, dt, $J=15.3, 6.5$ Hz, H-4)], 3 个次甲基氢信号 [δ_H 3.85 (1H, ddd, $J=9.4, 5.9, 3.4$ Hz, H-8), 2.43 (1H, m, H-2), 1.60 (1H, m, H-7)], 3 个亚甲基氢信号 [δ_H 2.50 (1H, dd, $J=15.2, 3.2$ Hz, H-9a), 2.32 (1H, m, H-9b); 2.14 (1H, dt, $J=13.3, 6.7$ Hz, H-3a), 2.32 (1H, m, H-3b); 2.23 (1H, dt, $J=10.2, 4.9$ Hz, H-6a), 1.85 (1H, m, H-6b)] 和 2 个甲基氢信号 [δ_H 1.13 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-11), 0.88 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-12)]。

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) 谱中给出 12 个碳信号, 其中包括 2 个羰基碳信号 (δ_C 180.2, 176.3), 2 个双键碳信号 (δ_C 132.1, 129.9), 3 个次甲基碳信号 (δ_C 72.9, 40.9, 40.3), 3 个亚甲基碳信号 (δ_C 39.9, 37.8, 36.4) 以及 2 个甲基碳信号 (δ_C 17.0, 15.5)。通过 HSQC 将直接相连的碳和氢信号进行归属见表 1。

表 1 化合物 **1** 的核磁数据 (400/100 MHz, CD₃OD)

Table 1 NMR data of compound **1** (400/100 MHz, CD₃OD)

碳位	δ_C	δ_H
1	180.2	
2	40.9	2.43 (m)
3	37.8	2.14 (dt, $J=13.3, 6.7$ Hz), 2.32 (m)
4	129.9	5.43 (dt, $J=15.3, 6.5$ Hz)
5	132.1	5.48 (dt, $J=15.3, 6.5$ Hz)
6	36.4	2.23 (dt, $J=10.2, 4.9$ Hz), 1.85 (m)
7	40.3	1.60 (m)
8	72.9	3.85 (ddd, $J=9.4, 5.9, 3.4$ Hz)
9	39.9	2.50 (dd, $J=15.2, 3.2$ Hz), 2.32 (m)
10	176.3	
11	17.0	1.13 (d, $J=6.9$ Hz)
12	15.5	0.88 (d, $J=6.8$ Hz)

在 HMBC 图谱中观察到 H-11/C-1, 3; H-2/C-3; H₂-3/C-5; H₂-6/C-4; H-12/C-6, 8; H-8/C-10 的相关, 结合 COSY 相关确定了化合物的平面结构为 (*E*)-8-hydroxy-2,7-dimethyldec-4-decene-1,10-dioic acid (图 1), 化合物的绝对构型有待进一步确证, 经调研文献发现类胡萝卜素衍生物大多未进行绝对构型的确定^[12-15]。经 Scifinder scholar 检索未见报道, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为八角葵烯二酸。

化合物 **2**: 淡黄色砂晶 (甲醇)。HR-ESI-MS 给出 m/z 243.123 0 [$M+H$]⁺ (计算值为 243.123 2), 确定分子式为 C₁₂H₁₈O₅, 计算不饱和度为 4。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.18 (1H, d, $J=11.3$ Hz, H-3), 6.45 (1H, dd, $J=14.7, 11.6$ Hz, H-4), 6.11

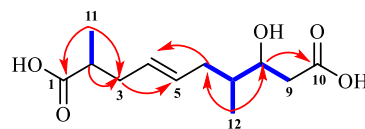


图 1 化合物 **1** 的主要 ¹H-¹H COSY (—) 和 HMBC (→) 相关

Fig. 1 Key ¹H-¹H COSY (—) and HMBC (→) correlations of compound **1**

(1H, dt, $J = 14.9, 7.4$ Hz, H-5), 3.58 (1H, m, H-7), 2.54 (1H, dd, $J = 15.3, 3.3$ Hz, H-9a), 2.46 (1H, m, H-6a), 2.35 (1H, dd, $J = 15.3, 9.3$ Hz, H-9b), 2.08 (1H, m, H-6b), 1.90 (3H, s, CH₃-11), 1.71 (1H, dt, $J = 12.7, 6.5$ Hz, H-8), 0.92 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, CH₃-12); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 176.2 (C-10), 172.1 (C-1), 142.6 (C-5), 140.1 (C-3), 128.8 (C-4), 126.3 (C-2), 72.9 (C-8), 40.2 (C-7), 40.1 (C-9), 37.1 (C-6), 15.8 (C-12), 12.6 (C-11)。氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **2** 为 (2*E*,4*E*)-8-hydroxy-2,7-dimethyl-decadien-(2,4)-disacure-(1,10)-dioic acid。

化合物 **3**: 黄色油状物。HR-ESI-MS 给出 m/z 201.112 6 [M+H]⁺ (计算值为 201.112 7), 确定分子式为 C₁₀H₁₆O₄, 计算不饱和度为 3。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.37 (2H, t, $J = 3.4$ Hz, H-4, 5), 2.32 (1H, dq, $J = 13.4, 6.5$ Hz, H-2, 7), 2.23 (2H, m, H-3a, 6a), 2.02 (2H, m, H-3b, 6b), 1.01 (6H, d, $J = 6.9$ Hz, CH₃-9, 10); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 177.0 (C-1, 8), 129.3 (C-4, 5), 39.2 (C-2, 7), 36.2 (C-3, 6), 16.4 (C-9, 10)。氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **3** 为 2,7-dimethyl-4-octenedioic acid。

化合物 **4**: 黄色油状物。HR-ESI-MS 给出 m/z 199.097 3 [M+H]⁺ (计算值为 199.097 0), 确定分子式为 C₁₀H₁₄O₄, 不饱和度为 4。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.04 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-3), 6.43 (1H, dd, $J = 14.9, 11.6$ Hz, H-4), 6.05 (1H, dt, $J = 14.1, 6.9$ Hz, H-5), 2.45 (1H, overlapped, H-6a), 2.45 (1H, overlapped, H-7), 2.26 (1H, m, H-6b), 1.82 (3H, s, CH₃-9), 1.06 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, CH₃-10); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 176.7 (C-8), 169.4 (C-1), 139.4 (C-5), 137.3 (C-3), 127.7 (C-4), 126.1 (C-2), 38.6 (C-7), 36.6 (C-6), 16.6 (C-10), 12.5 (C-9)。氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **4** 为 2,7-dimethyl-2,4-octadienedioic acid。

化合物 **5**: 黄色无定形粉末, HR-ESI-MS 给出 m/z 289.071 0 [M+H]⁺ (计算值为 289.071 2), 确定分子式为 C₁₅H₁₂O₆, 计算不饱和度为 10。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.35 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.92 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.88 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 4.98 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-2), 4.55 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 198.5 (C-4), 168.8 (C-7), 165.3 (C-5), 164.6 (C-9), 159.2 (C-4'), 130.4

(C-2', 6'), 129.3 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 101.8 (C-10), 97.3 (C-6), 96.3 (C-8), 85.0 (C-2), 73.6 (C-3)。氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **5** 为二氢山柰酚。

化合物 **6**: 黄色无定形粉末, HR-ESI-MS 给出 m/z 433.113 9 [M+H]⁺ (计算值为 433.113 5), 确定分子式为 C₂₁H₂₀O₁₀, 计算不饱和度为 12。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.17 (1H, s, 5-OH), 10.85 (1H, s, 4'-OH), 10.35 (1H, s, 7-OH) 8.03 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 5.00 (2H, brs, 3'', 4''-OH), 4.72 (1H, brs, 2''-OH), 4.69 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1''), 4.61 (1H, brs, 6''-OH), 3.84 (1H, td, $J = 4.9, 9.3$ Hz, H-2''), 3.77 (1H, dd, $J = 11.1, 3.6$ Hz, H-6''a), 3.53 (1H, dd, $J = 11.1, 3.6$ Hz, H-6''b), 3.26 (3H, m, H-3''~5''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 182.1 (C-4), 164.0 (C-2), 162.6 (C-7), 161.2 (C-5), 160.4 (C-4'), 156.0 (C-9), 129.0 (C-2', 6'), 121.7 (C-1'), 115.9 (C-3', 5'), 104.6 (C-8), 104.1 (C-10), 102.5 (C-3), 98.2 (C-6), 81.9 (C-5''), 78.7 (C-3''), 73.4 (C-1''), 70.9 (C-2''), 70.6 (C-4''), 61.3 (C-6'')。氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **6** 为牡荆素。

化合物 **7**: 淡黄色粉末, HR-ESI-MS 给出 m/z 487.086 4 [M+H]⁺ (计算值为 487.085 2), 确定分子式为 C₂₁H₂₀O₁₂, 计算不饱和度为 12。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.65 (1H, dd, $J = 8.4, 1.9$ Hz, H-6'), 7.54 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.35 (1H, s, H-8), 6.15 (1H, s, H-6), 5.36 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 3.65 (1H, m, H-4''), 3.58 (1H, m, H-2''), 3.37 (1H, dd, $J = 9.7, 2.0$ Hz, H-1''), 3.30 (2H, m, H-5'', 6''a), 3.46 (1H, m, H-6''b); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.2 (C-4), 164.7 (C-7), 161.2 (C-5), 156.5 (C-2), 156.0 (C-9), 148.8 (C-4'), 145.0 (C-3'), 133.4 (C-3), 121.9 (C-6'), 121.0 (C-1'), 115.9 (C-5'), 115.2 (C-2'), 103.3 (C-10), 102.0 (C-1''), 99.1 (C-6), 93.7 (C-8), 75.8 (C-5''), 73.3 (C-3''), 71.2 (C-2''), 67.9 (C-4''), 60.1 (C-6'')。氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **7** 为槲皮素 3-*O*- β -D-半乳糖苷。

化合物 **8**: 淡黄色无定形粉末, HR-ESI-MS 给出 m/z 595.168 0 [M+H]⁺ (计算值为 595.166 3), 确定分子式为 C₂₇H₃₀O₁₅, 计算不饱和度为 13。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.07 (2H, d, $J = 8.6$

Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 5.13 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 4.52 (1H, s, H-1'''), 3.81 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-6''a), 3.63 (1H, s, H-2'''), 3.52 (1H, dd, $J = 9.5$, 3.1 Hz, H-3'''), 3.44 (3H, m, H-3''~5''), 3.38 (1H, m, H-4'''), 3.34 (1H, m, H-6''b), 3.23 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'''), 1.11 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.4 (C-4), 161.5 (C-4'), 166.1 (C-7), 163.0 (C-5), 159.4 (C-2), 158.6 (C-9), 135.5 (C-3), 132.4 (C-2', 6'), 122.8 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 105.7 (C-10), 104.6 (C-1''), 102.4 (C-1'''), 100.0 (C-6), 94.9 (C-8), 78.1 (C-3''), 77.2 (C-4'''), 75.8 (C-4''), 73.9 (C-5'''), 72.3 (C-3'''), 72.1 (C-2'''), 71.4 (C-2''), 69.7 (C-5''), 68.6 (C-6''), 17.9 (C-6'''). 氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **8** 为山柰酚 3-*O*- β -*D*-葡萄糖基-6''- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色无定形粉末, HR-ESI-MS 给出 m/z 647.160 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值为 647.158 8), 确定分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$, 计算不饱和度为 13。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.95 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-2'), 7.62 (1H, dd, $J = 8.2$, 1.2 Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, s, H-6), 5.24 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 4.53 (1H, s, H-1'''), 3.95 (3H, s, 3'- OCH_3), 3.82 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, H-6''a), 3.27~3.47 (9H, m, H-2''~6''b, 2'''~5'''), 1.10 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.3 (C-4), 166.1 (C-7), 163.0 (C-5), 158.9 (C-2), 158.5 (C-9), 150.8 (C-4'), 148.3 (C-3'), 135.5 (C-3), 124.0 (C-6'), 123.0 (C-1'), 116.1 (C-5'), 114.5 (C-2'), 105.7 (C-10), 104.4 (C-1''), 102.5 (C-1'''), 100.0 (C-6), 94.9 (C-8), 78.2 (C-5''), 77.4 (C-3'''), 75.9 (C-2''), 73.8 (C-4'''), 72.3 (C-3'''), 72.1 (C-2'''), 71.6 (C-4''), 69.8 (C-5'''), 68.5 (C-6''), 56.8 (3'- OCH_3), 17.9 (C-6'''). 氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **9** 为水仙苷。

化合物 **10**: 黄色油状物, HR-ESI-MS 给出 m/z 303.121 7 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值为 303.120 8), 确定分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$, 计算不饱和度为 6。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.08 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-4), 6.43 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-5), 5.80 (1H, s, H-2), 3.95 (1H, dd, $J = 7.6$, 2.8 Hz, H-8'a), 3.67 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-8'b), 2.81 (1H, d, $J = 17.9$ Hz, H-3'a), 2.71 (1H, dd, $J = 18.0$, 2.1 Hz, H-5'a), 2.47 (1H, dd, $J = 17.9$, 2.1

Hz, H-3'b), 2.38 (1H, dd, $J = 18.0$, 2.3 Hz, H-5'b), 2.06 (3H, s, 6- CH_3), 1.22 (3H, s, 7'- CH_3), 1.01 (3H, s, 9'- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 210.9 (C-4'), 169.5 (C-1), 150.1 (C-3), 133.1 (C-5), 133.0 (C-4), 120.8 (C-2), 87.8 (C-2'), 82.9 (C-1'), 78.6 (C-8'), 54.0 (C-3'), 53.3 (C-5'), 49.6 (C-6'), 21.1 (6- CH_3), 19.4 (7'- CH_3), 15.8 (9'- CH_3)。氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **10** 为菜豆酸。

化合物 **11**: 棕色粉末, HR-ESI-MS 给出 m/z 247.094 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值为 247.094 6), 确定分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$, 计算不饱和度为 5。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.46 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-8), 4.25 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-7), 3.95 (1H, m, H-6), 2.36 (1H, dd, $J = 15.1$, 7.6 Hz, H-9), 2.48~2.59 (1H, m, H-4), 1.90~2.01 (1H, m, H-5), 1.53 (1H, m, H-10), 0.97 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 170.8 (C-1), 155.3 (C-3), 150.0 (C-3a), 126.5 (C-7a), 114.4 (C-8), 71.0 (C-6), 65.4 (C-7), 29.0 (C-9), 25.0 (C-5), 23.3 (C-10), 18.1 (C-4), 14.1 (C-11)。氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **11** 为川芎内酯 I。

化合物 **12**: 黄色油状物, HR-ESI-MS 给出 m/z 265.144 6 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值为 265.144 0), 确定分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$, 计算不饱和度为 6。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.77 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-4), 6.23 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-5), 5.92 (1H, s, H-8), 5.75 (1H, s, H-2), 2.54 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-10a), 2.18 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-10b), 2.04 (1H, d, $J = 0.9$ Hz, H-15), 1.92 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-14), 1.07 (3H, s, H-12), 1.03 (3H, s, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 201.0 (C-9), 169.7 (C-1), 166.6 (C-3), 150.6 (C-7), 137.8 (C-5), 129.5 (C-4), 127.6 (C-8), 119.9 (C-2), 80.6 (C-6), 50.7 (C-10), 42.8 (C-11), 24.6 (C-15), 23.6 (C-13), 21.2 (C-14), 19.6 (C-12)。氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **12** 为脱落酸。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第二十七卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1979: 222.
- [2] 焦方文, 刘玉红, 王集会. 八角属药用植物化学成分研究进展 [J]. 山东中医药大学学报, 2016, 40(2): 192-194.
- [3] 黄建梅, 刘慧, 杨春澍, 等. 八角科 16 种植物果实的形态鉴别 [J]. 中草药, 2000, 31(1): 54-58.

- [4] 林祁. 八角属药用植物资源 [J]. 中草药, 2002, 33(7): 654-657.
- [5] 张连富, 林开中, 杨武德, 等. 红花八角原植物及易混品的鉴别 [J]. 中国中药杂志, 1995, 20(12): 717-718.
- [6] Sy L K, Saunders R M K, Brown G D. Phytochemistry of *Illicium dunnianum* and the systematic position of the Illiciaceae [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(6): 1099-1108.
- [7] Lai-King S, Brown G D. A sesquilignan from *Illicium dunnianum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(6): 1417-1419.
- [8] Geng D, Weng L J, Han Y Y, *et al.* Flavonoids from *Illicium dunnianum* [J]. *Adv Mater Res*, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.610-613.3375.
- [9] Geng D, Weng L J, Han Y Y, *et al.* Chemical Constituents from *Illicium dunnianum* [J]. *Adv Mater Res*, 2012, 550/551/552/553: 1586-1589.
- [10] 张俊巍. 红花八角茎叶化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1989, 14(1): 36-37.
- [11] 曾万玲, 宋杰云, 岑燕飞, 等. 红花八角醇提液对小鼠免疫功能的影响 [J]. 贵阳中医学院学报, 1992, 14(2): 60-62.
- [12] Fiorentino A, D'Abrosca B, Pacifico S, *et al.* Spectroscopic identification and antioxidant activity of glucosylated carotenoid metabolites from *Cydonia vulgaris* fruits [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(25): 9592-9597.
- [13] Kuo J C L, Zhang L J, Huang H T, *et al.* Bioactive flavonoid glycosides and HPLC and UPLC quantification of commercial astragali complanati semen [J]. *Molecules*, 2020, 25(20): 4762.
- [14] 许磊, 吴迪, 吴兆华, 等. 辽细辛地上部分化学成分分离与鉴定(2) [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(12): 964-967.
- [15] Linforth R S T, Bowman W R, Griffin D A, *et al.* 2, 7-dimethyl-octa-2, 4-dienedioic acid a possible by-product of abscisic acid biosynthesis in the tomato [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(6): 1631-1634.
- [16] 李雪峰, 金慧子, 陈刚, 等. 樱草杜鹃中的黄酮类化合物 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(4): 612-615.
- [17] Jayasinghe U L, Balasooriya B A, Bandara A G, *et al.* Glycosides from *Grewia damine* and *Filicium decipiens* [J]. *Nat Prod Res*, 2004, 18(6): 499-502.
- [18] 郝依萌, 罗文, 姜冠泽, 等. 兴安升麻地上部分正丁醇萃取物化学成分分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2019, 36(6): 482-486.
- [19] Bezerra de Sá de Sousa Nogueira T, Bezerra de Sá de Sousa Nogueira R, Antas e Silva D, *et al.* First chemical constituents from *Cordia exaltata* lam and antimicrobial activity of two neolignans [J]. *Molecules*, 2013, 18(9): 11086-11099.
- [20] Lee E H, Kim H J, Song Y S, *et al.* Constituents of the stems and fruits of *Opuntia ficus-indica* var. *saboten* [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(12): 1018-1023.
- [21] 杨晓波, 杨盛鑫, 李敏一, 等. 印度红树植物木果楝种子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 846-851.
- [22] Naito T, Ikeya Y, Okada M, *et al.* Two phthalides from *Ligusticum Chuanxiong* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(1): 233-236.
- [23] 张永丽, 潘其明, 张贵杰, 等. 山乌柏茎叶的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2019, 44(17): 3738-3744.

[责任编辑 王文倩]