

• 化学成分 •

披针叶茴香果实中 1 个新的异戊烯基取代 C₆-C₃ 类化合物

聂伟^{1,2,3}, 丁林芬^{2#}, 雷铁², 保义³, 赵雪宇², 刘贞祥², 宋流东^{2*}, 吴兴德^{1,3*}

1. 云南民族大学 民族药资源化学国家民族事务委员会-教育部重点实验室, 云南 昆明 650500

2. 昆明医科大学 药学院暨云南省天然药物药理重点实验室, 云南 昆明 650500

3. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201

摘要:目的 对披针叶茴香 *Illicium lanceolatum* 果实的化学成分进行研究。方法 采用正相硅胶、MCI gel、RP-C₁₈、Sephadex LH-20、HPLC 等多种色谱技术进行分离纯化, 根据波谱数据鉴定化合物的结构。并对化合物进行神经保护活性评价。结果 从披针叶茴香果实 95%乙醇提取物中分离得到 15 个化合物, 包括 4 个异戊烯基取代 C₆-C₃ 类、3 个苯丙素类、1 个苯乙醇苷类、5 个 *seco*-prezizanne 倍半萜类、2 个脱落酸衍生物, 分别鉴定为披针叶茴香酮 A (1)、illioliganone C (2)、2-allyl-2-(3-methylbut-2-enyl)-4,5-methylenedioxy-cyclohexa-3,5-dien-1-one (3)、4-allyl-2,6-dimethoxy-3-(3-methyl-2-butenyl)phenol (4)、3,4'-二羟基苯丙酮 (5)、2,6-二甲氧基-4-烯丙基苯酚 (6)、3,4'-二羟基苯丙酮-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (7)、苯乙醇-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (8)、2α-羟基莽草毒素 (9)、2α-羟基新莽草毒素 (10)、新莽草毒素 (11)、莽草毒素 (12)、2-氧代-6-去羟基新莽草素 (13)、*rel*-5-(3*S*,8*S*-dihydroxy-1*R*,5*S*-dimethyl-7-oxa-6-oxobicyclo[3,2,1]-oct-8-yl)-3-methyl-2*Z*,4*E*-pentadienoic acid (14)、红花菜豆酸 (15)。结论 化合物 1 为新化合物, 无明显神经保护活性; 化合物 5、7、8 为首次从该属植物中发现, 化合物 2~8、11、13~15 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 披针叶茴香; *seco*-prezizaane 型倍半萜; 异戊烯基取代 C₆-C₃ 类化合物; 披针叶茴香酮 A; 3,4'-二羟基苯丙酮; 苯乙醇-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷; 新莽草毒素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)06-1671-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.06.009

One new prenylated C₆-C₃ compound from fruits of *Illicium lanceolatum*

NIE Wei^{1,2,3}, DING Lin-fen², LEI Tie², BAO Yi³, ZHAO Xue-yu², LIU Zhen-xiang², SONG Liu-dong², WU Xing-de^{1,3}

1. Key Laboratory of Ethnic Medicine Resource Chemistry, State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China

2. School of Pharmaceutical Science and Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products, Kunming Medical University, Kunming 650500, China

3. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in Western China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the fruits of *Illicium lanceolatum*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography on silica gel, MCI gel, RP-C₁₈, Sephadex LH-20, and HPLC. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic data. **Results** Fifteen compounds including four prenylated C₆-C₃ compounds, three phenylpropanoids, one phenylethanol glycoside, five *seco*-prezizanne sesquiterpenes, and two abscisic acid derivatives were isolated from 95% ethanol aqueous extract of *I. lanceolatum*, and the structures were identified as illancinone A (1), illioliganone C (2), 2-allyl-2-(3-methylbut-2-enyl)-4,5-methylenedioxy-cyclohexa-3,5-dien-1-one (3), 4-allyl-2,6-dimethoxy-3-

收稿日期: 2021-11-19

基金项目: 云南省创新团队 (202005AE160004); 云南省科技厅-昆明医科大学应用基础研究联合专项基金 (2019FE001-028); 云南省万人计划“教学名师”(宋流东)资助项目; 云南省万人计划“青年拔尖人才”资助项目 (吴兴德)

作者简介: 聂伟 (1996—), 女, 从事药物化学研究。E-mail: 3071999875@qq.com

*通信作者: 吴兴德 (1984—), 男, 博士, 副研究员, 从事天然药物化学研究。E-mail: wuxingde@mail.kib.ac.cn

宋流东 (1966—), 男, 教授, 博士生导师, 从事天然药物化学研究。E-mail: ynsld@126.com

#并列第一作者: 丁林芬 (1985—), 女, 在读博士, 高级实验师, 从事天然药物化学研究。E-mail: dinglinfen2007@163.com

(3-methyl-2-butenyl)phenol (**4**), 3,4'-dihydroxy-propiofenone (**5**), 2,6-dimethoxy 4-allylphenol (**6**), 3,4'-dihydroxy-propiofenone-3-*O*- β -D-glucopyranoside (**7**), phenylethyl-*O*- β -D-glucopyranoside (**8**), 2 α -hydroxyanisatin (**9**), 2 α -hydroxyneoanisatin (**10**), neoanisatin (**11**), anisatin (**12**), 2-oxo-6-dehydroxyneoanisatin (**13**), *rel*-5-(3*S*,8*S*-dihydroxy-1*R*,5*S*-dimethyl-7-oxa-6-oxobicyclo[3,2,1]-oct-8-yl)-3-methyl-2*Z*,4*E*-pentadienoic acid (**14**) and phaseic acid (**15**). **Conclusion** Compound **1** is a new compound named illancinone A, compounds **5**, **7**, and **8** are isolated from *Illicium* genus for the first time, and compounds **2**—**8**, **11**, and **13**—**15** are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Illicium lanceolatum* A. C. Smith; *seco*-prezizaane sesquiterpenoid; prenylated C₆-C₃ compound; illancinone A; 3,4'-dihydroxy-propiofenone; 3,4'-dihydroxy-propiofenone-3-*O*- β -D-glucopyranoside; neoanisatin

八角属 *Illicium* Linn. 是八角科 (Illiciaceae) 仅有的 1 个属, 该属全球近 50 种, 主要分布在亚洲东部和东南部, 中国有 28 种, 主要分布在我国南部和西南地区^[1-2]。八角属植物常以其果实, 根皮入药, 用于治疗风湿性关节炎、跌打损伤、外伤出血等症, 具有重要药用价值, 其中八角茴香和地枫皮被《中国药典》收载。八角茴香为八角 *I. verum* Hook. f. 的干燥成熟果实, 有温中理气、健胃止呕、祛风、祛痰、镇痛之效, 可用于治疗呕吐、腹胀、疝气痛等病症; 地枫皮药材为植物地枫皮 *I. difengpi* B. N. Chang et al. 的干燥树皮, 有驱风除湿、行气止痛之效, 可用于治疗风湿性关节炎、腰肌劳损等症^[3]。国内外学者对八角属植物展开了较为系统的化学成分研究, 发现 *seco*-prezizaane、*allo*-cedrane、anisactone 型高氧化度倍半萜和异戊烯基取代的 C₆-C₃ 类化合物为主

要特征成分, 并且发现部分化合物具有显著神经营养、抗乙酰胆碱酯酶、抗病毒等活性^[4-8]。

披针叶茴香 *I. lanceolatum* A. C. Smith. 为八角属植物, 又名红毒茴、莽草, 为我国特有植物, 主要分布在我国江西、湖南、湖北、贵州等地。《中华本草汇编》记载, 披针叶茴香根和根皮入药, 主治跌打损伤、风湿性关节炎^[9]。文献研究报道该植物中富含单萜、高氧化度倍半萜、异戊烯基取代的 C₆-C₃ 类化合物等成分^[10-14]。同时本课题组前期对披针叶茴香果实进行研究, 从中发现 1 个具有 5/5/6 三环骨架的新型 *seco*-prezizaane 倍半萜和 2 个 10,14-cyclo-*seco*-prezizaane 倍半萜^[11]。为进一步深入探究该植物的化学成分, 本实验继续对披针叶茴香果实开展化学成分研究, 从中分离得到 15 个化合物 (图 1), 分别鉴定为披针叶茴香酮 A (illancinone

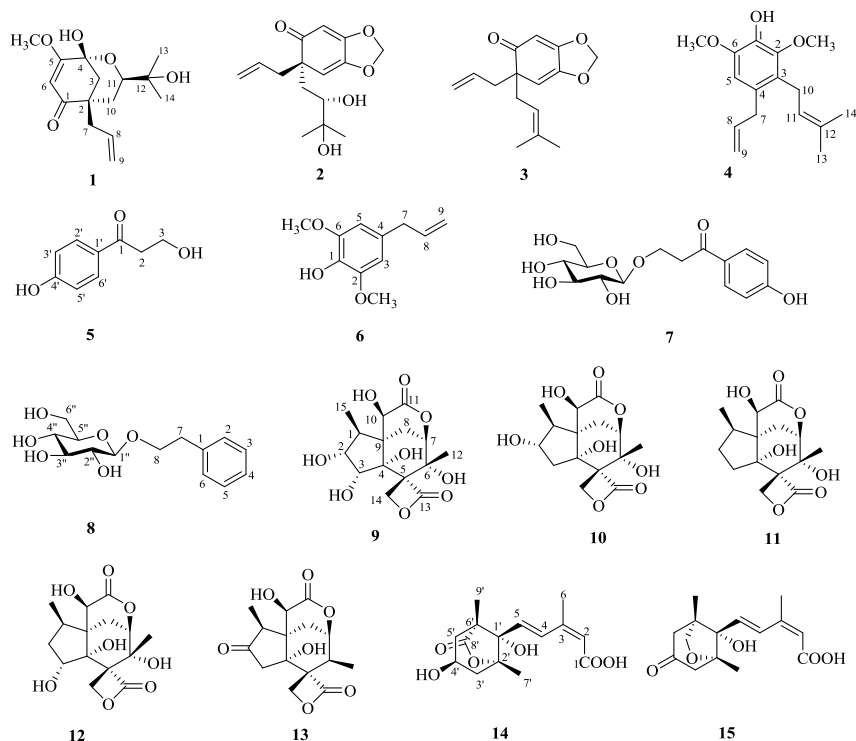


图 1 化合物 1~15 的结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—15

A, **1**)、illioliganone C (**2**)、2-allyl-2-(3-methylbut-2-enyl)-4,5-methylenedioxy-cyclohexa-3,5-dien-1-one (**3**)、4-allyl-2,6-dimethoxy-3-(3-methyl-2-butenyl)phenol (**4**)、3,4'-二羟基苯丙酮 (3,4'-dihydroxy-propiophenone, **5**)、2,6-二甲氧基-4-烯丙基苯酚 (2,6-dimethoxy 4-allylphenol, **6**)、3,4'-二羟基苯丙酮-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (3,4'-dihydroxy-propiophenone-3-O-β-D-glucopyranoside, **7**)、苯乙醇-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (phenylethyl-O-β-D-glucopyranoside, **8**)、2α-羟基莽草毒素 (2α-hydroxyanisatin, **9**)、2α-羟基新莽草毒素 (2α-hydroxy-neoanisatin, **10**)、新莽草毒素 (neoanisatin, **11**)、莽草毒素 (anisatin, **12**)、2-氧代-6-去羟基新莽草毒素 (2-oxo-6-dehydroxy-neoanisatin, **13**)、rel-5-(3*S*,8*S*-dihydroxy-1*R*,5*S*-dimethyl-7-oxa-6-oxobicyclo[3,2,1]oct-8-yl)-3-methyl-2*Z*,4*E*-pentadienoic acid (**14**)、红花菜豆酸 (phaseic acid, **15**)，其中化合物 **1**~**4** 为异戊烯基取代的 C₆-C₃ 类，**5**~**7** 为苯丙素类，**8** 为苯乙醇苷类，**9**~**13** 为莽草毒素亚型 *seco*-prezizanne 倍半萜，**14** 和 **15** 为脱落酸衍生物。化合物 **1** 为新化合物，化合物 **5**、**7**、**8** 为首次从该属植物中发现，化合物 **2**~**8**、**11**、**13**~**15** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 500 MHz、Avance III 600 MHz、AV 800 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Thermo NICOLET iS10 中红外光谱仪(美国 Thermo 公司); Shimadzu UV-2700 紫外可见分光光度仪(日本 Shimadzu 公司); Jasco P-1020 型全自动数字旋光仪(日本 Jasco 公司); Shimadzu UPLC-IT-TOF 色谱质谱联用仪(日本 Shimadzu 公司); Applied Photophysics V100 圆二色谱仪(英国 Applied Photophysics 公司); Multiskan FC 酶标仪(美国 Thermo 公司); Agilent 1260 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司); 中压液相色谱仪(上海利穗科技有限公司); Zorbax SB-C₁₈ 色谱柱(150 mm×9.4 mm, 5 μm, 美国 Agilent 公司); 柱色谱硅胶(200~300 目, 临沂市海洋化工厂); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板(临沂市海洋化工厂); 制备薄层色谱硅胶板(临沂市海洋化工厂); Sephadex LH-20 (瑞典 Amersham Biosciences 公司); MCI gel(CHP 20P, 75~150 μm; 日本三菱化学株式会社); RP-C₁₈(50 μm, 日本 YMC 公司); 色谱甲醇(北京百灵威科技有限公司); 分

析甲醇(天津市风船化学试剂科技有限公司); 所有溶剂均为工业溶剂重蒸后使用; 1-甲基-4-苯基吡啶离子(MPP⁺, 德国 Sigma 公司); 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-5-(3-carboxymethoxyphenyl)-2-(4-sulfophenyl)-2*H*-tetrazolium (MTS, 美国 Promega 公司); PC12 细胞株(美国 ATCC 细胞库)。

药材于 2019 年 8 月采自广西资源县, 并由中国科学院昆明植物研究所成晓副研究员鉴定为八角属植物披针叶茴香 *I. lanceolatum* A. C. Smith. 果实。标本(20190807i)保存在昆明植物研究所植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

披针叶茴香干燥果实 8 kg, 粉碎后用 95%乙醇冷浸提取(每次 48 h, 共 3 次), 合并提取液, 减压蒸馏浓缩得到总浸膏 773 g, 分散于水中用醋酸乙酯萃取 3 次得到醋酸乙酯萃取浸膏 222 g。醋酸乙酯萃取浸膏经中压液相色谱(MCI gel), 以甲醇-水(30:70→100:0)梯度洗脱经 TLC 检测, 合并相同部分得 Fr. 1~6。Fr. 1(10.2 g)经反相柱色谱(RP-C₁₈), 以甲醇-水(5:95→50:50)梯度洗脱得到 Fr. 1.1~1.7。Fr. 1.1(210 mg)经正相硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 6:4)分离得到化合物 **10**(50 mg)。Fr. 1.3(330 mg)经正相硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-醋酸乙酯(6:4)洗脱得到化合物 **9**(100 mg)。Fr. 2(5.6 g)经正相硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 8:2→6:4)梯度洗脱, 经薄层色谱硅胶板检测合并相同部分得到 Fr. 2.1~2.4。Fr. 2.2(120 mg)经正相硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 7.5:2.5)分离得到化合物 **5**(3.6 mg)。Fr. 2.4(350 mg)经正相硅胶柱色谱(石油醚-异丙醇 9:1), 再经半制备 HPLC(甲醇-水 17:83, 体积流量 3 mL/min), 得到化合物 **14**(20 mg, *t_R*=29.1 min)。Fr. 3(8.8 g)经正相硅胶柱色谱(氯仿-甲醇 200:1→50:1)梯度洗脱, 合并相同部分得到 Fr. 3.1~3.3。Fr. 3.1(620 mg)经正相硅胶柱色谱(氯仿-丙酮 8.5:1.5)得到 2 个组分 Fr. 3.1.1 和 Fr. 3.1.2, 再分别经甲醇重结晶得到化合物 **12**(166 mg)、**13**(1.6 g)。Fr. 4(16 g)经反相柱色谱(RP-C₁₈), 以甲醇-水(40:40→60:40)梯度洗脱, 经薄层色谱硅胶板检测合并为 4 个组分 Fr. 4.1~4.4。Fr. 4.1 经正相硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 6.5:3.5)得到化合物 **11**(200 mg)。Fr. 4.3(180 mg)经反复正相硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 9:1、氯仿-丙酮 20:1)得到化合物 **1**(2 mg)、**2**(5.6 mg)、

15 (11.6 mg)。Fr. 5 (15 g) 经反相柱色谱 (RP-C₁₈), 以甲醇-水 (50:50→70:30) 梯度洗脱, 合并相同部分得到 Fr. 5.1~5.5。Fr. 5.1 (2.3 g) 经正相硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 20:1→9:1) 梯度洗脱, 分离得到 Fr. 5.1.1~5.1.3。Fr. 5.1.1 (340 mg) 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1), 正相硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 20:1) 分离得到化合物 **6** (121 mg)。Fr. 5.2 (160 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (15:1) 洗脱得到化合物 **4** (16 mg)。Fr. 5.3 (106 mg) 经制备薄层色谱硅胶板 (氯仿-甲醇 9.8:0.2) 分离得到化合物 **3** (10.4 mg)。

水层浸膏 (551 g) 经 D101 大孔树脂柱色谱分离, 先用纯水洗脱 (20 L), 然后用纯甲醇洗脱 (30 L), 浓缩甲醇洗脱液得到浸膏 62 g。甲醇洗脱部分浸膏经中压液相色谱 (MCI gel), 用甲醇-水 (5:95→60:40) 梯度洗脱, 合并相同部分得到 Fr. 7~14。Fr. 8 (220 mg) 经正相硅胶柱色谱 (醋酸乙酯-丙酮 15:1) 得到化合物 **7** (31 mg)。Fr. 11 (120 mg) 经正相硅胶柱色谱, 以氯仿-丙酮 (5.5:4.5) 洗脱得到化合物 **8** (11.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物, 根据正离子 HR-ESI-MS (m/z : 283.154 2 [M+H]⁺, 计算值 283.154 0) 确定分子式为 C₁₅H₂₂O₅, 不饱和度为 5。[α]_D²⁰ +208.7 (c 0.12, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 249 (3.94); IR 光谱中显示该化合物中存在羟基 (3440 cm⁻¹)、羰基 (1707 cm⁻¹)、双键 (1644 cm⁻¹) 官能团。分析化合物 **1** 的 ¹H-NMR (800 MHz, DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆) 数据 (表 1), 提示该化合物中存在 2 个甲基 [δ_{H} 1.01 (3H, s, H₃-13), 1.00 (3H, s, H₃-14); δ_{C} 27.3 (C-13), 24.6 (C-14)], 1 个氧甲基 [δ_{H} 3.67 (s); δ_{C} 56.3], 1 个烯丙基 [δ_{H} 2.45 (1H, dd, $J = 13.7, 8.6$ Hz, H-7a), 1.97 (1H, dd, $J = 13.7, 8.6$ Hz, H-7b), 5.61 (1H, m, H-8), 5.00 (2H, m, H-9); δ_{C} 40.9 (C-7), 134.0 (C-8), 118.4 (C-9)], 1 个 β 位有取代的 α, β 不饱和酮 [δ_{H} 5.48 (1H, s, H-6); δ_{C} 200.2 (C-1), 170.6 (C-5), 103.9 (C-6)], 2 个亚甲基 [δ_{H} 1.95 (1H, $J = 12.5$ Hz, H-3 α), 1.44 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-3 β), 1.36 (1H, dd, $J = 12.3, 3.2$ Hz, H-10 α), 1.28 (1H, t, $J = 12.3$ Hz, H-10 β); δ_{C} 42.1 (C-3), 33.7 (C-10)], 1 个被

表 1 化合物 **1** 的 ¹H-和 ¹³C-NMR 数据
Table 1 ¹H- and ¹³C-NMR data for compound **1**

碳位	1 ^a		1 ^b	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1		200.2		201.3
2		46.0		47.5
3 α	1.95 (1H, d, $J = 12.5$ Hz)	42.1	1.68 (1H, d, $J = 12.7$ Hz)	41.3
3 β	1.44 (1H, d, $J = 12.5$ Hz)		2.25 (1H, d, $J = 12.7$ Hz)	
4		93.4		94.4
5		170.6		168.8
6	5.48 (1H, s)	103.9	5.53 (1H, s)	104.8
7a	2.45 (1H, dd, $J = 13.7, 8.6$ Hz)	40.9	2.68 (1H, dd, $J = 13.7, 8.6$ Hz)	41.9
7b	1.97 (1H, dd, $J = 13.7, 8.6$ Hz)		2.07 (1H, dd, $J = 13.7, 8.6$ Hz)	
8	5.61 (1H, m)	134.0	5.68 (1H, m)	133.6
9	5.00 (2H, m)	118.4	5.09 (2H, m)	119.5
10 α	1.36 (1H, dd, $J = 12.3, 3.2$ Hz)	33.7	1.51 (2H, m)	34.8
10 β	1.28 (1H, t, $J = 12.3$ Hz)			
11	3.19 (1H, dd, $J = 12.3, 3.2$ Hz)	77.3	3.41 (1H, dd, $J = 9.3, 6.5$ Hz)	78.7
12		70.2		72.1
13	1.01 (3H, s)	27.3	1.20 (3H, s)	27.2
14	1.00 (3H, s)	24.6	1.15 (3H, s)	24.6
OCH ₃	3.67 (3H, s)	56.3	3.80 (3H, s)	57.2
12-OH	4.23 (s)			
4-OH	6.84 (s)			

^a 氘代二甲基亚砜中测得的数据 (800/200 MHz); ^b 氘代氯仿中测得数据 (600/150 MHz)

^aData were recorded in DMSO-*d*₆ (800/200 MHz); ^bData were recorded in CDCl₃ (600/150 MHz)

氧化的次甲基 [δ_{H} 3.19 (1H, J = dd, 12.3, 3.2 Hz, H-11); δ_{C} 77.3 (C-11)], 1个半缩醛 [δ_{H} 6.84 (s, 4-OH); δ_{C} 93.4 (C-4)], 1个被氧化的叔碳 [δ_{C} 70.2 (C-12)], 1个季碳 [δ_{C} 46.0 (C-2)]. 由于 α , β 不饱和酮和烯丙基占据3个不饱和度, 结合上述波谱数据分析表明化合物 **1** 为具有双环结构的异戊烯基取代 $\text{C}_6\text{-C}_3$ 类化合物。

HMBC 谱中 (图 2), H-6 与 C-1, C-2, C-4, C-5; 5-OCH₃ (δ_{H} 3.67) 与 C-5, H₂-3 与 C-1, C-4, C-5 的相关, 构建了该化合物中的六元碳环, 并且 C-5 和 C-6 位有双键取代, C-1 和 C-5 分别被羰基和甲氧基取代。¹H-NMR 谱中 δ_{H} 4.23 为单峰, 同时该活泼氢与 C-12, C-13, C-14 存在 HMBC 相关, 表明 C-12 连有羟基取代。HMBC 谱中 H-11 与 C-2, C-10 相关, 以及 H₂-10/H-11 的 ¹H-¹H COSY 相关, 结合 C-4 位低场化学位移 (δ_{C} 93.4) 分析表明 C-2 和 C-11 位通过氧桥相连, 从而构建该化合物中的哌啶环。H₂-7 与 C-1 和 C-10 的 HMBC 相关, 以及 H₂-7/H-8/H-9 的 ¹H-¹H COSY 相关, 说明 C-2 位有烯丙基取代。此外, 12-OH, H-13, H-14 与 C-11 的 HMBC 相关, 表明 2-羟基-异丙基在 C-11 位取代。最后, 化合物 **1** 的相对构型通过分析耦合常数和 ROESY 相关确定 (图 2)。由于化合物 **1** 具有桥环刚性结构, 确定 4-OH 和 C-2 位烯丙基为 β 朝向。¹H-NMR 谱中 H-11 为双重峰, 耦合常数为 12.3 和 3.2 Hz, 表明 H-11 为 α 朝向的直立键, 进一步通过 H-6/H-11, H-3 β /H-10 β , H-10 β /H-13 的 ROESY 相关得到证实。最后, 通过计算 ECD 确定化合物 **1** 的绝对构型。使用 CONFLEX 8A 软件对化合物 **1** (2*R*,4*S*,11*S*) 进行构象搜索, 获得 7 个构象 (Boltzmann distribution > 5%)。利用高斯 09 软件根据密度泛函理论 (DFT), 采用 B3LYP/6-31+G (d) 在极化连续模型 PCM (甲醇) 中对初始构象进行优化。优化后的构型根据

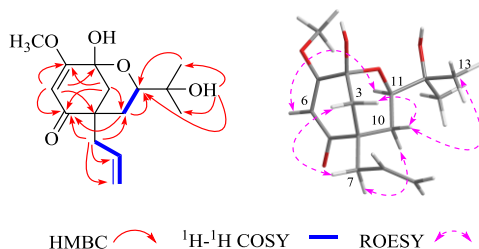


图 2 化合物 **1** 的 ¹H-¹H COSY、HMBC 及 ROESY 相关
Fig. 2 Key ¹H-¹H COSY, HMBC and ROESY correlations of compound **1**

含时密度泛函理论 (TDDFT), 采用 B3LYP/6-311++G (2d, p) 在极化连续模型 PCM (甲醇) 中进行 ECD 计算。运用 SpecDis 1.70.1 软件拟合, 生成 2*R*,4*S*,11*S*-**1** 和 2*S*,4*R*,11*R*-**1** 的计算 ECD 图。如图 3 所示, 2*R*,4*S*,11*S*-**1** 计算 ECD 谱图与实测 ECD 谱图非常吻合。因此, 化合物 **1** 的绝对构型确定为 2*R*,4*S*,11*S*。经检索化合物 **1** 为新化合物, 命名为披针叶茴香酮 A。

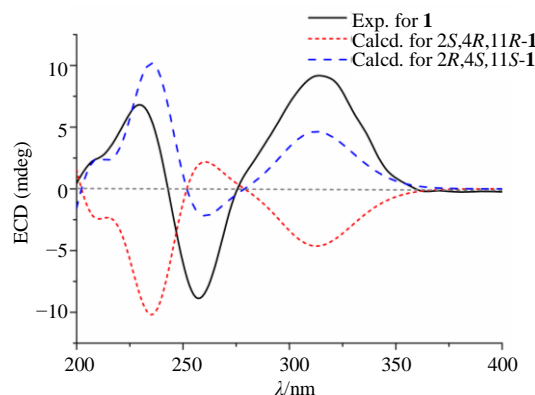


图 3 化合物 **1** 的实测和计算 ECD 谱图

Fig. 3 Experimental and calculated ECD spectra of compound **1**

化合物 **2**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 303 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺。¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆) δ : 5.63 (1H, s, H-3), 5.47 (1H, s, H-6), 2.46 (1H, dd, J = 13.2, 7.2 Hz, H-7a), 2.27 (1H, dd, J = 13.2, 7.4 Hz, H-7b), 5.55 (1H, m, H-8), 4.94 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-9a), 4.89 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-9b), 2.15 (1H, d, J = 13.9 Hz, H-10a), 1.50 (1H, dd, J = 13.9, 9.4 Hz, H-10b), 3.07 (1H, m, H-11), 1.00 (3H, s, H-13), 1.01 (3H, s, H-14), 5.89 (1H, s, H-15a), 5.87 (1H, s, H-15b), 3.47 (1H, d, J = 4.9 Hz, 11-OH), 3.23 (1H, s, 12-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, acetone-*d*₆) δ : 202.1 (C-1), 53.6 (C-2), 110.7 (C-3), 143.6 (C-4), 165.5 (C-5), 99.0 (C-6), 46.8 (C-7), 134.1 (C-8), 117.9 (C-9), 43.5 (C-10), 76.3 (C-11), 72.7 (s, C-12), 25.6 (q, C-13), 24.2 (q, C-14), 102.5 (C-15)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[15], 鉴定化合物 **2** 为 illioliganone C。

化合物 **3**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 271 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.61 (1H, s, H-3), 5.42 (1H, s, H-6), 2.60 (1H, dd, J = 13.3, 7.3 Hz, H-7a), 2.20 (1H, dd, J = 13.3, 7.4 Hz, H-7b), 5.55 (1H, m, H-8), 4.98 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-9a), 4.95

(1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-9b), 2.52 (1H, dd, $J = 14.0, 7.5$ Hz, H-10a), 2.24 (1H, dd, $J = 14.0, 7.5$ Hz, H-10b), 4.92 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-11), 1.64 (3H, s, H-13), 1.58 (3H, s, H-14), 5.81 (2H, d, $J = 5.7$ Hz, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 202.8 (C-1), 54.5 (C-2), 109.2 (C-3), 144.3 (C-4), 164.4 (C-5), 100.0 (C-6), 45.1 (C-7), 133.5 (C-8), 118.4 (C-9), 39.7 (C-10), 118.8 (C-11), 135.3 (C-12), 18.4 (C-13), 26.3 (C-14), 101.7 (C-15)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **3** 为 2-allyl-2-(3-methylbut-2-enyl)-4,5-methylenedioxy-cyclohexa-3,5-dien-1-one。

化合物 **4**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 285 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.49 (1H, s, H-5), 3.31 (4H, m, H-7, 10), 5.95 (1H, m, H-8), 5.04 (2H, m, H-9), 4.98 (1H, 1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-11), 3.85 (3H, s, OCH_3), 3.84 (3H, s, OCH_3), 1.76 (3H, s, H-13), 1.68 (3H, s, H-16); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 131.5 (C-1), 146.0 (C-2), 126.7 (C-3), 129.5 (C-4), 108.4 (C-5), 145.9 (C-6), 37.3 (C-7), 137.9 (C-8), 115.9 (C-9), 25.5 (C-10), 124.1 (C-11), 137.2 (C-12), 18.3 (C-13), 26.1 (C-14), 61.1 (OCH_3), 56.5 (OCH_3)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[16], 鉴定化合物 **4** 为 4-allyl-2,6-dimethoxy-3-(3-methyl-2-butenyl)phenol。

化合物 **5**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 189 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, pyridine- d_5) δ : 3.38 (2H, t, $J = 6.2$ Hz, H-2) 4.36 (2H, t, $J = 6.2$ Hz, H-3), 8.16 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 7.16 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, pyridine- d_5) δ : 198.3 (C-1), 42.3 (C-2), 58.7 (C-3), 130.1 (C-1'), 131.6 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 164.0 (C-4')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[17], 鉴定化合物 **5** 为 3, 4'-二羟基苯丙酮。

化合物 **6**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 217 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.41 (2H, s, H-3, 5), 3.25 (2H, dd, $J = 6.8, 1.5$ Hz, H-7), 5.92 (1H, m, H-8), 5.01 (2H, m, H-9), 3.77 (6H, s, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 132.0 (C-1), 149.1 (C-2, 6), 106.7 (C-3, 5), 134.7 (C-4), 41.2 (C-7), 139.2 (C-8), 115.6 (C-9), 56.6 (OCH_3)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[18], 鉴定化合物 **6** 为 2,6-二甲氧基-4-烯丙基苯酚。

化合物 **7**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 351 $[\text{M} +$

$\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.14 (2H, m, H-2), 3.29 (2H, m, H-3), 7.90 (2H, m, H-2', 6'), 4.31 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 199.5 (C-1), 39.5 (C-2), 66.6 (C-3), 130.2 (C-1'), 132.1 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 164.1 (C-4'), 104.8 (C-1''), 75.2 (C-2''), 78.1 (C-3''), 71.7 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.8 (C-6'')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[19], 鉴定化合物 **7** 为 3,4'-二羟基苯丙酮-3- O - β - D -吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 307 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.27 (5H, m, H-2~6), 2.95 (2H, m, H-7), 4.10 (1H, m, H-8a), 3.74 (1H, m, H-8b), 4.32 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 139.9 (C-1), 129.2 (C-2, 6), 129.9 (C-3, 5), 127.1 (C-4), 37.1 (C-7), 71.6 (C-8), 104.2 (C-1'), 74.9 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.5 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.6 (C-6')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[20], 鉴定化合物 **8** 为 苯乙醇- O - β - D -吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 无色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 367 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 2.26 (1H, m, H-1), 3.82 (1H, dd, $J = 8.1, 6.6$ Hz, H-2), 4.67 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-3), 4.26 (1H, dd, $J = 3.8, 2.1$ Hz, H-7), 2.53 (1H, dd, $J = 14.8, 2.1$ Hz, H-8a), 2.11 (1H, dd, $J = 14.8, 3.8$ Hz, H-8b), 4.17 (1H, s, H-10), 1.52 (3H, s, H-12), 4.45 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-14b), 4.06 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-14a), 1.14 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 48.3 (C-1), 77.1 (C-2), 70.6 (C-3), 84.9 (C-4), 65.4 (C-5), 75.3 (C-6), 82.4 (C-7), 27.5 (C-8), 48.5 (C-9), 69.8 (C-10), 175.7 (C-11), 21.8 (C-12), 169.2 (C-13), 65.5 (C-14), 11.7 (C-15)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **9** 为 2 α -羟基新莽草毒素。

化合物 **10**: 无色针状结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 351 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 2.36 (1H, m, H-1), 4.08 (1H, m, H-2), 2.84 (1H, dd, $J = 14.0, 9.0$ Hz, H-3a), 1.62 (1H, dt, $J = 14.0, 0.9$ Hz, H-3b), 4.20 (1H, dd, $J = 3.7, 2.2$ Hz, H-7), 2.57 (1H, dd, $J = 14.7, 2.2$ Hz, H-8a), 2.08 (1H, dd, $J = 14.7, 3.7$ Hz, H-8b), 4.24 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-10), 1.48 (3H, s, H-12), 4.28 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-14a), 3.99 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-14b), 1.14 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-15), 3.74 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, 2-OH), 5.18 (1H, d, $J = 3.5$

Hz, 10-OH), 6.13 (1H, s, 4-OH), 5.55 (1H, s, 7-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 49.5 (C-1), 78.9 (C-2), 43.6 (C-3), 84.7 (C-4), 66.7 (C-5), 75.1 (C-6), 82.0 (C-7), 27.8 (C-8), 52.4 (C-9), 70.0 (C-10), 174.4 (C-11), 22.7 (C-12), 168.1 (C-13), 65.5 (C-14), 11.6 (C-15)。以上谱学数据与文献报道的基本一致^[22], 鉴定化合物 **10** 为 2 α -羟基新莽草毒素。

化合物 **11**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 335 [M+Na]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 4.60 (1H, m, H-7), 4.12 (1H, s, H-10), 4.34 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-14a), 4.19 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-14b), 1.35 (3H, s, H-12), 1.26 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 34.9 (C-1), 28.2 (C-2), 32.9 (C-3), 84.4 (C-4), 65.7 (C-5), 81.1 (C-6), 80.3 (C-7), 28.2 (C-8), 53.2 (C-9), 71.0 (C-10), 174.7 (C-11), 22.9 (C-12), 171.9 (C-13), 64.1 (C-14), 12.6 (C-15)。以上谱学数据与文献报道的基本一致^[23], 鉴定化合物 **11** 为新莽草毒素。

化合物 **12**: 无色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 351 [M+Na]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 4.94 (1H, m, H-3), 4.17 (1H, dd, $J = 3.7, 2.1$ Hz, H-7), 4.26 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-10), 4.39 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-14a), 3.97 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-14b), 1.44 (3H, s, H-12), 1.01 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-15), 4.76 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, 3-OH), 5.18 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, 10-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 37.9 (C-1), 41.9 (C-2), 71.6 (C-3), 85.4 (C-4), 65.4 (C-5), 75.0 (C-6), 82.1 (C-7), 27.4 (C-8), 50.8 (C-9), 70.4 (C-10), 174.3 (C-11), 22.0 (C-12), 168.0 (C-13), 65.0 (C-14), 13.7 (C-15)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[22], 鉴定化合物 **12** 为莽草毒素。

化合物 **13**: 无色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 349 [M+Na]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.57 (1H, m, H-7), 4.83 (1H, s, H-10), 4.36 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-14a), 4.16 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-14b), 1.21 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-12), 1.08 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 48.7 (C-1), 216.6 (C-2), 46.2 (C-3), 77.7 (C-4), 66.4 (C-5), 35.7 (C-6), 80.1 (C-7), 31.3 (C-8), 50.8 (C-9), 70.0 (C-10), 175.8 (C-11), 12.5 (C-12), 171.8 (C-13), 64.2 (C-14), 7.2 (C-15)。以上谱学数据与文献报道基本一致^[24], 鉴定化合物 **13** 为 2-氧代-6-去羟基新莽草素。

化合物 **14**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 295 [M-

H]⁻。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.83 (1H, br s, H-2), 8.01 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-4), 6.43 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-5), 2.09 (3H, s, H-6), 3.84 (1H, m, H-4'), 1.34 (3H, s, 7'- CH_3), 1.07 (3H, s, 9'- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 171.0 (C-1), 121.1 (C-2), 149.9 (C-3), 133.3 (C-4), 131.9 (C-5), 21.0 (3- CH_3), 82.8 (C-1'), 89.9 (C-2'), 42.3 (C-3'), 65.2 (C-4'), 41.0 (C-5'), 53.5 (C-6'), 18.5 (C-7'), 181.0 (C-8'), 14.5 (C-9')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[25], 鉴定化合物 **14** 为 *rel*-5-(3*S*,8*S*-dihydroxy-1*R*,5*S*-dimethyl-7-oxa-6-oxobicyclo[3,2,1]-oct-8-yl)-3-methyl-2*Z*,4*E*-pentadienoic acid。

化合物 **15**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 279 [M-H]⁻。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.77 (1H, s, H-2), 8.17 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-4), 6.64 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-5), 2.09 (3H, d, $J = 1.4$ Hz, H-6), 3.92 (1H, dd, $J = 7.6, 3.0$ Hz, H-8'a), 3.63 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-8'b), 1.18 (3H, s, H-7'), 1.00 (3H, s, H-9'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 167.2 (C-1), 118.7 (C-2), 151.2 (C-3), 131.9 (C-4), 134.3 (C-5), 21.2 (C-6), 82.9 (C-1'), 87.0 (C-2'), 52.9 (C-3'), 208.0 (C-4'), 53.8 (C-5'), 49.4 (C-6'), 19.6 (C-7'), 78.0 (C-8'), 15.8 (C-9')。以上谱学数据与文献报道基本一致^[26], 鉴定化合物 **15** 为红花菜豆酸。

4 神经保护活性评价

PC12细胞接种于含10% FBS及100 U/mL双抗(青霉素-链霉素)的DMEM高糖溶液中,并于温度37 °C、5% CO₂培养箱中培养至对数生长期,胰酶消化,制成细胞悬液。细胞悬液吸至15 mL离心管中,800 r/min,离心5 min弃上清液,然后加入新的培养基调整细胞浓度至 1×10^5 个/mL。然后取此PC12细胞接种于96孔板中,每孔0.1 mL,并放入细胞培养箱培养23 h。将待测化合物(终浓度20 $\mu\text{mol/L}$)加入到含MPP⁺的96孔板中,同时设置空白对照组(培养基)和模型组(培养基及终浓度750 $\mu\text{mol/L}$ MPP⁺),24 h后,加入MTS,继续培养2 h,然后用酶标仪于570 nm波长下测定吸光度(A)值,并计算细胞存活率,实验重复3次。

细胞存活率 = 各组细胞 A 值 / 空白对照 A 值

八角属植物中异戊烯基取代的 C₆-C₃ 类化合物报道有神经营养和神经保护活性^[27-28],因此对新化合物 **1** 开展 MPP⁺ 诱导损伤的 PC12 保护活性研究。结果显示,与模型组 (68.09 ± 0.78) % 相比,化合

物 **1** 对 MPP⁺诱导 PC12 的存活率仅为 (67.48 ± 0.88) %, 无明显神经保护活性。

5 讨论

采用现代波谱技术对披针叶茴香干燥果实进行较为系统的化学成分研究, 从中分离得到 15 个化合物, 包括 4 个异戊烯基取代的 C₆-C₃ 类 (**1**~**4**), 3 个苯丙素类 (**5**~**7**), 1 个苯乙醇苷类 (**8**), 5 个莽草毒素亚型 *seco*-prezizanne 倍半萜 (**9**~**13**), 2 个脱落酸衍生物 (**14**、**15**)。其中化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **5**、**7**、**8** 为首次从该属植物中发现, 化合物 **2**~**8**、**11**、**13**~**15** 为首次从该植物中分离得到。研究表明披针叶茴香果实化学成分与八角属其他植物报道的一致, 同样是以特征的异戊烯基取代 C₆-C₃ 类和 *seco*-prezizanne 倍半萜为主要成分。

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(第三十卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1996: 199-200.
- [2] Saunders R M K. Systematics of the genus *Illicium* L. (Illiciaceae) in Malesia [J]. *Bot J Linn Soc*, 1995, 117(4): 333-352.
- [3] 林祁. 八角属药用植物资源 [J]. *中草药*, 2002, 33(7): 654-657.
- [4] Homer J A, de Silvestro I, Matheson E J, et al. Enantioselective *para*-claisen rearrangement for the synthesis of *Illicium*-derived prenylated phenylpropanoids [J]. *Org Lett*, 2021, 23(9): 3248-3252.
- [5] Huang J M, Yokoyama R, Yang C S, et al. Merrilactone A, a novel neurotrophic sesquiterpene dilactone from *Illicium merrillianum* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41(32): 6111-6114.
- [6] Wang R B, Ma S G, Jamieson C S, et al. Library construction of stereochemically diverse isomers of spirooliganin: Their total synthesis and antiviral activity [J]. *Chem Sci*, 2021, 12(20): 7003-7011.
- [7] Nugent J, Banwell M G, Schwartz B D. Total synthesis of the *Illicium*-derived sesquieolignan simonsol C [J]. *Org Lett*, 2016, 18(15): 3798-3801.
- [8] Ma S G, Gao R M, Li Y H, et al. Antiviral spirooliganones A and B with unprecedented skeletons from the roots of *Illicium oligandrum* [J]. *Org Lett*, 2013, 15(17): 4450-4453.
- [9] Liang J, Huang B, Wang G. Chemical composition, antinociceptive and anti-inflammatory properties of essential oil from the roots of *Illicium lanceolatum* [J]. *Nat Prod Res*, 2012, 26(18): 1712-1714.
- [10] Liu Y L, Li W R, Wang X J, et al. Highly oxidized sesquiterpenes from the fruits of *Illicium lanceolatum* A. C. Smith [J]. *Phytochemistry*, 2020, 172: 112281.
- [11] Nie W, Ding L F, Lei T, et al. Illilanceolide A, a unique seco-prezizaane sesquiterpenoid with 5/5/6 tricyclic scaffold from the fruits of *Illicium lanceolatum* A. C. Smith [J]. *Tetrahedron Lett*, 2021, 70: 153022.
- [12] Liu Y L, Wang X J, Wang R B, et al. New hexalactone derivatives and a pair of new oxaspiro-carbon epimeric glycosides from the fruits of *Illicium lanceolatum* [J]. *Bioorg Chem*, 2019, 91: 103113.
- [13] Kubo M, Nishikawa Y, Harada K, et al. Tetranorsesquiterpenoids and santalane-type sesquiterpenoids from *Illicium lanceolatum* and their antimicrobial activity against the oral pathogen *Porphyromonas gingivalis* [J]. *J Nat Prod*, 2015, 78(6): 1466-1469.
- [14] Liu J F, Li H J, Wang L X, et al. Two new monoterpenes from the fruits of *Illicium lanceolatum* [J]. *Molecules*, 2013, 18(10): 11866-11872.
- [15] Tang W Z, Ma S G, Yu S S, et al. Rearranged prenylated C₆-C₃ compounds and a highly oxygenated seco-prezizaane-type sesquiterpene from the stem bark of *Illicium oligandrum* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(6): 1017-1021.
- [16] Yakushijin K, Tohshima T, Suzuki R, et al. Studies on the constituents of the plants of *Illicium* species. II. structures of phenolic components [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(8): 2879-2883.
- [17] Jacobert M, Provot O, Peyrat J F, et al. P-toluenesulfonic acid-promoted selective functionalization of unsymmetrical arylalkynes: A regioselective access to various arylketones and heterocycles [J]. *Tetrahedron*, 2010, 66(21): 3775-3787.
- [18] 柳继锋, 张雪梅, 施瑶, 等. 野八角茎叶化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(1): 51-54.
- [19] Shen Y B, Kojima Y, Terazawa M. Four glucosides of *p*-hydroxyphenyl derivatives from birch leaves [J]. *J Wood Sci*, 1999, 45(4): 332-336.
- [20] Stingl C, Knapp H, Winterhalter P. 3, 4-Dihydroxy-7, 8-dihydro-beta-ionone 3-*O*-beta-*D*-glucopyranoside and other glycosidic constituents from apple leaves [J]. *Nat Prod Lett*, 2002, 16(2): 87-93.
- [21] Huang J M, Nakade K, Kondo M, et al. Brine shrimp lethality test active constituents and new highly oxygenated seco-prezizaane-type sesquiterpenes from *Illicium merrillianum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(1): 133-136.