

• 化学成分 •

补骨脂环己烷溶性化学成分的研究

杨秀伟, 吕 倩, 许青霞, 徐 巍, 张英涛

北京大学药学院 天然药物学系, 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191

摘要: 目的 研究补骨脂 *Psoraleae Fructus* 70%乙醇水提取物的环己烷溶性部分的化学成分。方法 采用硅胶、高效液相色谱等柱色谱方法进行分离纯化, 通过化合物的谱学数据鉴定其结构。结果 从补骨脂 70%乙醇水提取物的环己烷溶性部分分离出 21 个化合物, 分别鉴定为补骨脂醚 (1)、对羟基苯甲醛 (2)、邻苯二甲酸二异辛酯 (3)、补骨脂醚酚 G (4)、补骨脂醚酚 H (5)、双补骨脂酚 V (6)、双补骨脂酚 I (7)、双补骨脂酚 H (8)、双补骨脂酚 F (9)、双补骨脂酚 D (10)、双补骨脂酚 G (11)、豆甾醇 (12)、补骨脂查耳酮 (13)、补骨脂定 (14)、补骨脂二氢黄酮甲醚 (15)、异补骨脂素 (16)、补骨脂素 (17)、豆甾醇-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷-6'-*O*-棕榈酸酯 (18)、4-羟基合生果素 (19)、新补骨脂宁 (20) 和 6-异戊烯基柚皮素 (21)。结论 化合物 1、4、5 和 6 为 4 个新的化合物。

关键词: 补骨脂; 豆科; 补骨脂醚; 补骨脂醚酚 G; 补骨脂醚酚 H; 双补骨脂酚 V

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2022)11-3269-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.11.001

Study on chemical constituents from cyclohexane soluble part of *Psoraleae Fructus*

YANG Xiu-wei, LYU Qian, XU Qing-xia, XU Wei, ZHANG Ying-tao

State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Department of Natural Medicines, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China

Abstract: Objective To study chemical constituents of cyclohexane soluble part in 70% ethanol aqueous extract of *Psoraleae Fructus* (the fruits of *Psoralea corylifolia*). **Methods** The compounds were separated and purified by silica gel and high performance liquid column chromatographies, and their structures were determined by spectroscopic data analyses. **Results** Twenty-one compounds were obtained and identified as psoracorylifether (1), *p*-hydroxybenzaldehyde (2), diisooctyl phthalate (3), psoracorylifol G (4), psoracorylifol H (5), bisbakuchiol V (6), bisbakuchiol I (7), bisbakuchiol H (8), bisbakuchiol F (9), bisbakuchiol D (10), bisbakuchiol G (11), stigmasterol (12), bavachalcone (13), psoralidin (14), bavachinin (15), isopsoralen (16), psoralen (17), stigmasterol-3-*O*- β -D-glucopyranosyl-6'-*O*-palmitate (18), 4-hydroxylonchocarpin (19), neocorylin (20), and 6-prenylnaringenin (21), respectively. **Conclusion** Compounds 1, 4, 5, and 6 are four new compounds.

Key words: *Psoraleae Fructus*; Leguminosae; psoracorylifether; psoracorylifol G; psoracorylifol H; bisbakuchiol V

传统中药补骨脂 *Psoraleae Fructus* 为豆科植物 *Psoralea corylifolia* L.[*Cullen corylifolia* (L.) Mefik.] 的干燥成熟果实^[1]。药如其名, 自《雷公炮炙论》以来, 中医一直认为补肾阳以壮骨是补骨脂最主要的功效。补骨脂原产于我国云南、四川; 常生长于山坡、溪边、田边, 河北、山西、甘肃、安徽、江西、河南、广东、广西、贵州、重庆等省区有栽培; 柬埔寨、印度、缅甸、斯里兰卡等国家也有分布^[2]。

中药物质基础研究是中药守正、继承、发展、创新的关键基础科学问题^[3]。在对补骨脂物质基础的系列研究中, 本课题组曾报道了补骨脂中的杂萜^[4-8]、苯并呋喃^[9]、香豆素、黄酮和生物碱^[9-10]等类化合物, 以及某些化合物的生物学活性^[8-11]。本研究从补骨脂的 70%乙醇水提取物的环己烷溶性部分分离鉴定出 21 个化合物, 分别为补骨脂醚 (psoracorylifether, 1)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, 2)、

收稿日期: 2022-03-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81773865)

作者简介: 杨秀伟, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事中药有效物质基础和药物代谢研究。Tel: (010)82801569 E-mail: xwyang@bjmu.edu.cn

邻苯二甲酸二异辛酯 (diisooctyl phthalate, **3**)、补骨脂醚酚 G (psoracorylifol G, **4**)、补骨脂醚酚 H (psoracorylifol H, **5**)、双补骨脂酚 V (bisbakuchiol V, **6**)、双补骨脂酚 I (bisbakuchiol I, **7**)、双补骨脂酚 H (bisbakuchiol H, **8**)、双补骨脂酚 F (bisbakuchiol F, **9**)、双补骨脂酚 D (bisbakuchiol D, **10**)、双补骨脂酚 G (bisbakuchiol G, **11**)、豆甾醇 (stigmasterol, **12**)、补骨脂查耳酮 (bavachalcone,

13)、补骨脂定 (psoralidin, **14**)、补骨脂二氢黄酮甲醚 (bavachinin, **15**)、异补骨脂素 (isopsoralen, **16**)、补骨脂素 (psoralen, **17**)、豆甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷-6'-O-棕榈酸酯 (stigmasterol-3-O- β -D-glucopyranosyl-6'-O-palmitate, **18**)、4-羟基合生果素 (4-hydroxylonchocarpin, **19**)、新补骨脂宁 (neocorylin, **20**) 和 6-异戊烯基柚皮素 (6-prenylnaringenin, **21**)。化合物 **1**、**4**、**5** 和 **6** 是 4 个新的化合物 (图 1)。

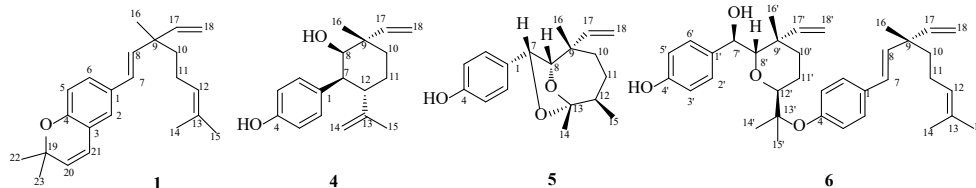


图 1 化合物 **1**、**4**~**6** 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds **1**, **4**~**6**

1 仪器与材料

XT-4 型双目显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); Autopol III 型旋光仪 (Rudolph Research Analytical, Flanders, NJ, 美国); Nicolet Nexues-470 FT-IR 红外光谱仪 (Thermo Nicolet Inc., Madison, WI, 美国), KBr 压片; Varian Cary-300 型紫外光谱仪 (Varian Inc., Palo Alto, CA, 美国); Finnigan TRACE 2000 GC-MS 质谱仪 (EI-MS; Thermo Finnigan Inc., San Jose, CA, 美国); Thermo Scientific™ Exactive™ GC Orbitrap™ GC-MS 高分辨质谱仪 (Thermo Scientific 公司, 美国); MDS SCIEX API QSTAR 型质谱仪 (ESI-TOF-MS; Applied Biosystems/MDS Sciex., Foster, CA, 美国) 和 Waters Xevo G2 Q-TOF 高分辨电喷雾离子源质谱仪 (HR-ESI-TOF-MS; Waters, Milford, MA, 美国); Bruker AV III 400 型核磁共振波谱仪 (NMR; Bruker BioSpin AG Facilities, Fällanden, 瑞士), 四甲基硅烷为内标。反相制备高效液相色谱仪为 LC 3000 HPLC 系统 (北京创新通恒科技有限公司), 配置 P3050 二元泵, CXTH-3000 色谱工作站; 色谱柱为 Phenomenex Prodigy ODS (250 mm×21.2 mm, 10 μ m; Phenomenex Inc., Torrance, CA, 美国)。GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板 (TLC) 分别为青岛海洋化工厂和 Merck 公司 (Darmstadt, 德国) 产品, 用于引导色谱组分合并; 200~300 目柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂生产; 聚酰胺为台州市路桥四甲生化塑料厂产品; 60-ODS-BP 型 ODS 柱色谱填料为日本大曹 (Daisogel) 公司产品; Sephadex LH-20 为 Amersham

Biosciences (Uppsala, 瑞典) 产品; 分析纯石油醚、环己烷、醋酸乙酯、三氯甲烷、丙酮、甲醇、乙腈为北京市通广精细化工公司产品。

补骨脂药材于 2016 年 10 月采集于云南省临沧市耿马县, 经北京大学杨秀伟教授鉴定为豆科补骨脂属植物补骨脂 *P. corylifolia* L. 的干燥成熟果实, 凭证标本 (BGZ201610) 存放于北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室。

2 提取与分离

47.9 kg 的补骨脂粉未经 70% 乙醇水回流提取、环己烷萃取和硅胶柱色谱 (SCC) 处理, 得到 26 个流分 Fr. A~Z^[8]。

Fr. B (27.2 g) 经 SCC (650 mm×55 mm), 用石油醚-醋酸乙酯 (100:1、50:1、25:1、7:1、5:1、3:1、1:1、1:3、0:100) 梯度洗脱, TLC 分析, 得到 15 个流分 Fr. B-1~B-15。

Fr. B-6 (8.2 g) 经 SCC (450 mm×55 mm), 石油醚-丙酮 (400:1、150:1、90:1、45:1、15:1、8:1、1:1、1:100) 梯度洗脱, 得到 11 个流分 Fr. B-6-1~B-6-11。Fr. B-6-5 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱; 再经制备 HPLC (乙腈-甲醇 58:42) 纯化, 得到化合物 **1** (6 mg, t_R =20 min)。Fr. B-6-11 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱; 再经乙腈-水 (25:75) 洗脱, 得到化合物 **2** (15 mg, t_R =12 min)。Fr. B-7 (1.0 g) 经 SCC (300 mm×30 mm), 石油醚-三氯甲烷 (50:1、30:1、20:1、10:1、5:1、2:1、1:1、0:1) 梯度洗脱; 再经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱; 然后再经乙腈-水 (90:

10) 洗脱, 得到化合物 **3** (8 mg, $t_R=50$ min)。Fr.B-8 (2.1 g) 经反相 SCC, 乙腈-水 (40:60~100:1) 洗脱, 得到 13 个流分 Fr. B-8-1~B-8-13。Fr.B-8-5 经制备 HPLC (乙腈-水 95:5) 纯化, 得到补骨脂醚 A (bakuchiol ether A^[6]; 5 mg, $t_R=85$ min)。Fr.B-8-12 经制备 HPLC (乙腈-水 70:30) 纯化, 得到补骨脂酚 (bakuchiol^[8]; 30 mg, $t_R=72$ min)。Fr. C (136.0 g) 经 SCC (600 mm×120 mm), 用石油醚-醋酸乙酯 (100:1、50:1、20:1、15:1、10:1、5:1、5:2、1:1、0:100) 梯度洗脱, 得到 16 个流分 Fr. C-1~C-16。Fr. C-4 (21.7 g) 经 SCC (650 mm×55 mm), 用石油醚-三氯甲烷 (100:1、50:1、10:1、5:2、1:1、0:100) 梯度洗脱, 得到 7 个流分 Fr. C-4-1~C-4-7。Fr. C-4-6 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱; 再经制备 HPLC (乙腈-水 52:48) 纯化, 得到 12,13-二氢-12,13-环氧补骨脂酚 (12,13-dihydro-12,13-epoxybakuchiol^[8]; 21 mg, $t_R=55$ min)。Fr.C-4-7 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱, 再经制备 HPLC (乙腈-水 93:7) 纯化, 得到双补骨脂酚 M (bisbakuchiol M^[6]; 230 mg, $t_R=45$ min) 和补骨脂酚醚 B (bakuchiol ether B^[6]; 60 mg, $t_R=80$ min)。Fr.C-5 (20.0 g) 经反相 SCC, 甲醇-水 (80:20~100:1) 洗脱, 得到 9 个流分 Fr. C-5-1~C-5-9。Fr. C-5-9 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱, 再经制备 HPLC (乙腈-水 93:7) 纯化, 得到补骨脂酚醚 C (bakuchiol ether C^[6]; 34 mg, $t_R=71$ min)。Fr.C-6 (0.8 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱; 再经制备 HPLC (乙腈-水 40:60) 纯化, 得到 Δ^3 -2-羟基补骨脂酚 (Δ^3 -2-hydroxybakuchiol^[8]; 4 mg, $t_R=63$ min)。Fr.C-10 (2.1 g) 经半制备 HPLC (乙腈-水 90:10) 纯化, 得到 7 个流分 Fr. C-10-1~C-10-7。Fr. C-10-3 经制备 HPLC (乙腈-水 52:48) 纯化, 得到化合物 **4** (4 mg, $t_R=55$ min)、12-氧代补骨脂酚 (12-oxobakuchiol^[8]; 3 mg, $t_R=65$ min) 和化合物 **5** (4 mg, $t_R=74$ min)。Fr.C-10-5 经制备 HPLC (乙腈-水 52:48) 纯化, 得到补骨脂酚醚 B (psoracorylifol B^[8]; 37 mg, $t_R=74$ min)。Fr. C-10-6 经制备 HPLC (乙腈-水 52:48) 纯化, 得到补骨脂酚醚 C (psoracorylifol C^[8]; 48 mg, $t_R=86$ min)。Fr. C-11 (2.1 g) 经半制备 HPLC (乙腈-水 90:10) 处理后, 再经制备性 TLC (石油醚-三氯甲烷 10:1) 分离, 得到 (12'S)-双补骨脂酚 C [(12'S)-bisbakuchiol C^[8];

20 mg, $t_R=71$ min] 和双补骨脂酚 N (bisbakuchiol N^[6]; 104 mg, $t_R=252$ min)。Fr. C-14 (1.1g) 经半制备 HPLC (乙腈-水 90:10) 分离后, 再经制备 HPLC (乙腈-水 52:48) 纯化, 得到 $\Delta^{1,3}$ -补骨脂酚 ($\Delta^{1,3}$ -bakuchiol^[8]; 4 mg, $t_R=35$ min)。Fr. D (335.0 g) 经 SCC (800 mm×140 mm), 用石油醚-三氯甲烷 (100:1、50:1、20:1、10:1、5:1、4:1、3:1、2:1、1:1、1:3、0:100) 梯度洗脱, 得到 14 个流分 Fr. D-1~D-14。Fr. D-4 (20.7g) 经反相 SCC, 甲醇-水 (45:55~100:1) 洗脱, 得到 13 个流分 Fr. D-4-1~D-4-13。Fr. D-4-12 经制备 HPLC (甲醇-水 93:7) 纯化, 得到双补骨脂酚 T (bisbakuchiol T^[6]; 15 mg, $t_R=131$ min) 和双补骨脂酚 U (bisbakuchiol U^[6]; 28 mg, $t_R=136$ min)。Fr. D-7 (1.7g) 经半制备 HPLC (甲醇-水 94:6) 分离, 得到 12 个流分 Fr. D-7-1~D-7-12。Fr. D-7-1 经制备 HPLC (乙腈-水 52:48) 纯化, 得到 13-甲氧基异补骨脂酚 (13-methoxyisobakuchiol^[8]; 14 mg, $t_R=63$ min)。Fr.D-7-4 经制备 HPLC (乙腈-水 90:10) 纯化, 得到双补骨脂酚 O (bisbakuchiol O^[6]; 5 mg, $t_R=95$ min) 和双补骨脂酚 P (bisbakuchiol P^[6]; 2 mg, $t_R=87$ min)。Fr. D-9 (37.0 g) 经 SCC (650 mm×55 mm), 用石油醚-三氯甲烷 (100:1、50:1、20:1、10:1、9:1、8:1、7:1、6:1、5:1、4:1、3:1、1:1、1:3、0:100) 梯度洗脱, 得到 28 个流分 Fr. D-9-1~D-9-28。Fr. D-9-13 经制备 HPLC (甲醇-水 92:8) 纯化, 得到双补骨脂酚 Q (bisbakuchiol Q^[6]; 11 mg, $t_R=77$ min)、双补骨脂酚 R (bisbakuchiol R^[6]; 9 mg, $t_R=100$ min)、双补骨脂酚 S (bisbakuchiol S^[6]; 19 mg, $t_R=110$ min) 和化合物 **6** (6 mg, $t_R=126$ min)。Fr. D-9-25 经制备 HPLC (甲醇-水 92:8) 纯化, 得到化合物 **7** (18 mg, $t_R=86$ min)、**8** (25 mg, $t_R=92$ min)、双补骨脂酚 B (bisbakuchiol B^[8]; 15 mg, $t_R=118$ min) 和双补骨脂酚 A (bisbakuchiol A^[8]; 26 mg, $t_R=124$ min)。Fr. D-9-26 经半制备 HPLC (甲醇-水 92:8) 纯化, 得到化合物 **9** (15 mg, $t_R=76$ min)。Fr.D-11 (19.2 g) 经反相 SCC, 甲醇-水 (45:55~100:1) 洗脱, 得到 27 个流分 Fr. D-11-1~D-11-27。Fr. D-11-25 (5.9 g) 经 SCC (500 mm×35 mm), 用石油醚-三氯甲烷 (8:1、7:1、6:1、5:1、4:1、3:1、1:1、1:3、0:100) 梯度洗脱, 得到 18 个流分 Fr. D-11-25-1~D-11-25-18。Fr. D-11-25-12

经制备 HPLC (乙腈-水 75:25) 纯化, 得到化合物 **10** (14 mg, $t_R=286$ min) 和 **11** (15 mg, $t_R=328$ min)。Fr. D-12 (2.4 g) 经半制备 HPLC (乙腈-水 90:10) 分离, 得到 13 个流分 Fr. D-12-1~D-12-13。Fr. D-12-2 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱; 再经半制备 HPLC (乙腈-水 26:74) 纯化, 得到 12,13-二氢-12,13-环氧补骨脂酚 (12,13-dihydro-12,13-epoxybakuchiol^[8]; 27 mg, $t_R=160$ min)。Fr. E (6.8 g) 经 SCC (400 mm×45 mm), 用三氯甲烷洗脱, 得到 10 个流分 Fr. E-1~E-10, 析出沉淀, 经甲醇重结晶, 得到化合物 **12** (1.7 g) 和 **13** (300 mg)。Fr. E~G 段析出沉淀, 沉淀经甲醇重结晶, 分别得到化合物 **14** (23 mg)、**15** (26 mg)、**16** (630 mg)、**17** (2 g) 和 **18** (30 mg)。Fr. H (31.0 g) 经聚酰胺柱色谱 (650 mm×55 mm), 三氯甲烷-甲醇洗脱, 得到 17 个流分 Fr. H-1~H-17。Fr. H-5 (2.1 g) 经半制备 HPLC (乙腈-水 50:50) 洗脱, 得到 9 个流分 Fr. H-14-1~H-5-9。Fr. H-5-4 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱; 再经制备 HPLC (乙腈-水 60:40) 纯化, 得到化合物 **19** (140 mg, $t_R=65$ min)。Fr. H-5-5 经制备 HPLC (乙腈-水 52:48) 纯化, 得到化合物 **20** (31 mg, $t_R=95$ min)。Fr. H-12 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱; 再经制备 HPLC (乙腈-水 48:52) 纯化, 得到化合物 **21** (34 mg, $t_R=76$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色油状物; EI-MS m/z : 322 $[M]^+$; HR-EI-MS 给出分子式为 $C_{23}H_{30}O$, 实测值为 m/z 322.229 1 (理论值 322.229 7, $C_{23}H_{30}O$), 与根据 NMR 数据推出的分子组成一致。化合物 **1** 的 $[\alpha]_D^{25} + 10.0^\circ$ (c 0.1, MeOH); UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 247 (4.41), 254 (4.39); IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 1636 (双键)、1607、1508、1463 (芳香环)。将化合物 **1** 的 NMR 波谱与补骨脂酚^[8]的比较和进行 1H - 1H COSY、HSQC、HMBC 实验 (图 2), 除补骨脂酚芳环氢谱的 1, 4-AA'XX' 系统转变为 ABX 系统外, 尚多出 1 组补骨脂酮 G (bavachinone G) 的苯并吡喃环信号^[7] [δ_H : 6.31 (1H, d, $J=9.8$ Hz, H-21), 5.61 (1H, d, $J=9.8$ Hz, H-20), 1.42 (6H, s, CH₃-22, CH₃-23); δ_C : 76.3 (s, C-19), 131.0 (d, C-20), 122.3 (d, C-21), 27.9 (q, C-22, 23)]。该化合物为新化合物, 命名为补骨脂醚。

根据 2D NMR 实验全归属了化合物 **1** 的氢、碳信号。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.99 (1H, d, $J=$

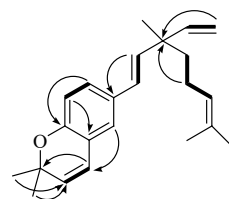


图 2 化合物 **1** 的 1H - 1H COSY (—) 和主要的 HMBC (H→C) 相关性

Fig. 2 1H - 1H COSY (—) and key HMBC correlation of compound **1**

2.2 Hz, H-2), 6.71 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 7.11 (1H, dd, $J=8.3, 2.2$ Hz, H-6), 6.22 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H-7), 6.04 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H-8), 1.49 (2H, m, H-10), 1.95 (2H, m, H-11), 5.10 (1H, t, $J=7.2$ Hz, H-12), 1.58 (3H, s, H₃-14), 1.67 (3H, s, H₃-15), 1.19 (3H, s, H₃-16), 5.87 (1H, dd, $J=17.5, 11.0$ Hz, H-17), 5.00 (1H, dd, $J=17.5, 1.3$ Hz, H-18a), 5.03 (1H, dd, $J=11.0, 1.3$ Hz, H-18b), 5.61 (1H, d, $J=9.8$ Hz, H-20), 6.31 (1H, d, $J=9.8$ Hz, H-21), 1.42 (6H, s, 22, CH₃-23); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 130.7 (s, C-1), 123.8 (d, C-2), 121.2 (s, C-3), 152.2 (s, C-4), 116.3 (d, C-5), 126.9 (d, C-6), 126.6 (d, C-7), 135.6 (d, C-8), 42.5 (s, C-9), 41.3 (t, C-10), 23.2 (t, C-11), 124.8 (d, C-12), 131.3 (s, C-13), 17.7 (q, C-14), 25.7 (q, C-15), 23.4 (q, C-16), 146.0 (d, C-17), 111.8 (t, C-18), 76.3 (s, C-19), 131.0 (d, C-20), 122.3 (d, C-21), 27.9 (q, C-22, 23)。

化合物 **2**: 白色粉末 (甲醇); EI-MS m/z : 122 $[M]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.86 (1H, s, -CHO), 7.82 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2, 6), 6.98 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3, 5); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 191.3 (-CHO), 129.8 (C-1), 132.6 (C-2, 6), 116.0 (C-3, 5), 161.7 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[12-13], 故鉴定化合物 **2** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 391 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.91 (9H, m), 1.32 (13H, m), 1.68 (2H, dd, $J=12.4, 6.2$ Hz), 4.22 (2H, m), 7.54 (1H, dd, $J=5.7, 3.3$ Hz), 7.70 (1H, dd, $J=5.7, 3.3$ Hz); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 130.9 (C-1, 2), 128.8 (C-3, 6), 132.4 (C-4, 5), 167.8 (C-7, 8), 68.1 (C-11, 19), 30.3 (C-12, 20), 23.0 (C-13, 21), 28.9 (C-14, 22), 38.7 (C-15, 23), 28.9 (C-16, 24), 14.0 (C-17, 25), 10.9 (C-18, 26)。以上数据与文献报道基本一致^[14-15], 故鉴定化合物 **3** 为邻苯二甲酸二异辛酯。

化合物 **4**: 无色油状物; $[\alpha]_D^{25} -20.0^\circ$ (c 0.1, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 227 (4.17), 277 (3.45); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3362 (羟基), 1642 (双键), 1613、1514、1448 (苯环)。化合物 **4** 的负源 HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 271.170 3 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (理论值为 271.169 8), 确定分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 。与已经 X-射线单晶衍射分析确认化学结构的补骨脂醚酚 F (psoracorylifol F) ^[16] 相比, ^1H -和 ^{13}C -NMR 谱酷似, 主要区别在于化合物 **4** 的 16- CH_3 碳化学位移移向低场至 δ_{C} 27.0。提示化合物 **4** 与补骨脂醚酚 F 不同之处在于立体构型。H-7 和 H-8 的耦合常数, 化合物 **4** 的为 1.9 Hz, 补骨脂醚酚 F 的为 11.0 Hz, 说明化合物 **4** 的 H-7 和 H-8 为顺式 (*cis*)。在 NOESY 谱, δ_{H} 2.95 (H-7) 与 δ_{H} 3.47 (H-8)、 δ_{H} 3.47 (H-8) 与 δ_{H} 5.95 (H-17) 均有 NOE, 证明 H-7 和 H-8 均为 α 构型; H-7 与 H-12 的耦合常数值为 12.0 Hz, 证明 H-12 为 β 构型。该化合物为新化合物, 命名为补骨脂醚酚 G (psoracorylifol G)。

根据 2D NMR 实验 (图 3) 全归属了化合物 **4** 的氢、碳信号。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.06 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.75 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 2.95 (1H, dd, $J = 12.0, 1.9$ Hz, H-7), 3.47 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 1.81 (1H, m, H-10a), 1.60 (1H, m, H-10b), 1.69 (1H, td, $J = 12.0, 4.0$ Hz, H-11a), 1.59 (1H, m, H-11b), 2.84 (1H, td, $J = 12.0, 4.0$ Hz, H-12), 4.66 (1H, brs, H-14a), 4.59 (1H, brs, H-14b), 1.48 (3H, s, H₃-15), 1.07 (3H, s, H₃-16), 5.95 (1H, dd, $J = 17.7, 11.1$ Hz, H-17), 5.15 (1H, dd, $J = 17.7, 1.0$ Hz, H-18a), 5.19 (1H, dd, $J = 11.1, 1.0$ Hz, H-18b), 4.78 (1H, brs, 8-OH); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 134.7 (s, C-1), 129.8 (d, C-2, 6), 115.2 (d, C-3, 5), 153.9 (s, C-4), 46.5 (d, C-7), 78.7 (d, C-8), 41.4 (s, C-9), 30.5 (t, C-10), 28.5 (t, C-11), 41.7 (d, C-12), 148.0 (s, C-13), 111.8 (t, C-14), 19.0 (q, C-15), 27.0 (q, C-16), 144.9 (d, C-17), 113.3 (t, C-18)。

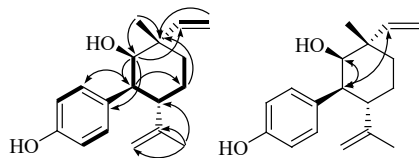


图 3 化合物 **4** 的 ^1H - ^1H COSY (—), 主要的 HMBC (H $\rightarrow$ C) 相关性和 NOESY (H $\leftrightarrow$ H)

Fig. 3 ^1H - ^1H COSY (—), key HMBC (H $\rightarrow$ C) correlation and NOESY (H $\leftrightarrow$ H) of compound **4**

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇); $[\alpha]_D^{25} -10.0^\circ$ (c 0.1, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 227 (4.37), 277 (3.68); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3384 (羟基), 1636 (双键), 1614、1515、1454 (苯环), 1207、1039 (醚键)。化合物 **5** 的正源 HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 289.180 5 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (理论值为 $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_3$, 289.180 4), 确定分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3$ 。与补骨脂醚酚 B (psoracorylifol B) ^[17] 比较, 化合物 **5** 的 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) 谱中显示包括 1 个 1,4-二取代 AA'XX' 系统的 4 个氢信号 δ_{H} 7.25 (2H, brd, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6) 和 6.79 (2H, brd, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5); 1 个乙烯基信号 δ_{H} 5.99 (1H, dd, $J = 17.7, 10.9$ Hz, H-17), 5.09 (1H, dd, $J = 10.7, 1.0$ Hz, H-18a) 和 5.04 (1H, dd, $J = 17.7, 1.0$ Hz, H-18b); 2 个亚甲基信号 δ_{H} 1.49 (2H, m, H₂-10) 和 1.96 (2H, m, H₂-11); 3 个甲基信号 δ_{H} 1.56 (3H, s, H-14), 1.03 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-15), 1.05 (3H, s, H-16); 表明化合物 **5** 是补骨脂酚类化合物^[8,17]。化合物 **5** 的 HSQC 和 ^1H - ^1H COSY 谱显示 -CHCH- 和 -CH₂CH₂CHCH₃ 结构片段。在它的 HMBC 谱中, δ_{H} 5.06 (δ_{C} 79.2) 与 C-1 (δ_{C} 135.7) 和 C-2/6 (127.7) 相关, 与 C-9 (δ_{C} 43.1) 相关; δ_{H} 1.05 (δ_{C} 23.1) 与 C-8 (δ_{C} 91.3)、C-9 (δ_{C} 43.1) 和 C-10 (δ_{C} 33.2) 相关; δ_{H} 1.03 (16.8) 与 C-12 (δ_{C} 43.8) 和季碳 C-13 (δ_{C} 114.4) 相关; δ_{H} 5.06 (δ_{C} 79.2) 和 4.13 (δ_{C} 91.3) 均与季碳 C-13 (δ_{C} 114.4) 相关; 以上事实表明该化合物的基本骨架如图 4 所示, C-7、C-8 和 C-13 通过缩酮基团结合将整个碳骨架连接在一起。在化合物 **5** 的 NOESY 谱中, δ_{H} 1.05 (16- CH_3) 与 δ_{H} 5.06 (H-7)、4.13 (H-8) 有 NOE; δ_{H} 1.03 (14- CH_3) 与 δ_{H} 4.13 (H-8)、5.06 (H-7) 也有 NOE; δ_{H} 1.03 (16- CH_3) 与 δ_{H} 1.56 (15- CH_3) 亦有 NOE, 证明 H-7、H-8、14- CH_3 和 15- CH_3 均为 β 构型, 该化合物为新化合物, 命名为补骨脂醚酚 H (psoracorylifol H)。

根据 2D NMR 实验, 全归属了化合物 **5** 的氢、碳信号。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25 (2H, d,

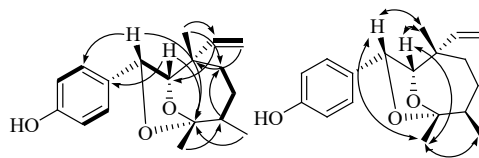


图 4 化合物 **5** 的 ^1H - ^1H COSY (—), 主要的 HMBC (H $\rightarrow$ C) 相关性和 NOESY (H $\leftrightarrow$ H)

Fig. 4 ^1H - ^1H COSY (—), key HMBC (H $\rightarrow$ C) correlation and NOESY (H $\leftrightarrow$ H) of compound **5**

$J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.79 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 5.06 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-7), 4.13 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-8), 1.70 (1H, brd, $J = 9.5$ Hz, H-10a), 1.61 (1H, brd, $J = 9.5$ Hz, H-10b), 1.84 (1H, m, H-11a), 1.36 (1H, m, H-11b), 1.99 (1H, m, H-12), 1.04 (3H, s, H₃-14), 1.61 (3H, d, $J = 8.9$ Hz, H₃-15), 1.05 (3H, s, H₃-16), 5.99 (1H, dd, $J = 17.7, 10.9$ Hz, H-17), 5.04 (1H, dd, $J = 17.7, 1.0$ Hz, H-18a), 5.09 (1H, dd, $J = 10.9, 1.0$ Hz, H-18b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 135.7 (s, C-1), 127.7 (d, C-2, 6), 115.4 (d, C-3, 5), 155.1 (s, C-4), 79.2 (d, C-7), 91.3 (d, C-8), 43.1 (s, C-9), 33.2 (t, C-10), 28.0 (t, C-11), 43.8 (d, C-12), 114.4 (s, C-13), 16.8 (q, C-14), 26.7 (q, C-15), 23.1 (q, C-16), 146.8 (d, C-17), 111.9 (t, C-18)。

化合物 6: 浅黄色油状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +10.0^\circ$ (c 0.1, MeOH); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 202 (4.55), 259 (4.27); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3377 (羟基)、1635 (双键)、1613、1506、1451 (苯环)、1233、1032 (醚键)。化合物 6 的 HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 543.346 5 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (理论值 543.347 4, $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{O}_4$), 确定其分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_4$ 。将化合物 6 的 ^1H 和 ^{13}C -NMR 波谱与双补骨脂酚 R (bisbakuchiol R) [6] 的比较, 十分相近, 但化合物 6 缺少 $-\text{OCH}_3$ 信号, 双补骨脂酚 R 的 C-7' 的化学位移 δ_{C} 82.9 向高场位移到 δ_{C} 81.1, 且发现化合物 6 的分子比双补骨脂酚 R 少了 14 个质量单位, 由此判断化合物 6 的化学结构相当于双补骨脂酚 R 失去 C-7' 氧甲基的甲基。将 NMR 谱进行比较, 在双补骨脂酚 L (bisbakuchiol L) [18], C-7' 和 C-8' 的化学位移分别为 δ_{C} 70.7 和 81.6, H-7' 和 H-8' 的化学位移分别为 δ_{H} 4.87 (1H, d, $J = 7.6$ Hz) 和 4.07 (1H, d, $J = 7.6$ Hz); 在化合物 6 的 C-7' 和 C-8' 的化学位移分别为 δ_{C} 81.1 和 81.6, H-7' 和 H-8' 的化学位移分别为 δ_{H} 4.87 (1H, d, $J = 9.2$ Hz) 和 4.07 (1H, d, $J = 9.2$ Hz), 两者的 H-7' 和 H-8' 的构型相反, 化合物 6 的 H-7' 和 H-8' 处于反式取向, 与双补骨脂酚 L [18] 的相反, 因此, 确定化合物 6 的化学结构如图 5 所示, 该化合物为新化合物, 命名为双补骨脂酚 V (bisbakuchiol V)。

根据 2D NMR 实验, 全归属了化合物 6 的氢、碳信号。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.19 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.74 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.25 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 6.08 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 1.49 (2H, m, H-10), 1.93 (2H, m, H-11), 5.10

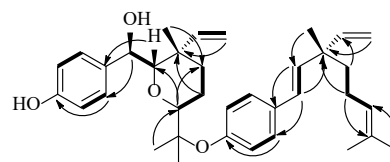


图 5 化合物 6 的 ^1H - ^1H COSY (—) 和主要的 HMBC ($\text{H} \rightarrow \text{C}$) 相关

Fig. 5 ^1H - ^1H COSY (—) and key HMBC ($\text{H} \rightarrow \text{C}$) correlation of compound 6

(1H, brt, $J = 7.3$ Hz, H-12), 1.58 (3H, s, 14- CH_3), 1.67 (3H, s, 15- CH_3), 1.19 (3H, s, 16- CH_3), 5.87 (1H, dd, $J = 17.7, 10.7$ Hz, H-17), 5.01 (1H, dd, $J = 17.7, 1.3$ Hz, H-18a), 5.03 (1H, dd, $J = 10.7, 1.3$ Hz, H-18b), 7.21 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.75 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 4.09 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-7'), 3.77 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-8'), 1.63 (1H, m, H-10'a), 1.30 (1H, m, H-10'b), 1.78 (2H, m, H-11'), 3.11 (1H, m, H-12'), 0.85 (3H, s, 14'- CH_3), 0.51 (3H, s, 15'- CH_3), 1.29 (3H, s, 16'- CH_3), 6.10 (1H, dd, $J = 17.7, 10.9$ Hz, H-17'), 4.97 (1H, dd, $J = 17.7, 1.6$ Hz, H-18'), 4.92 (1H, dd, $J = 10.9, 1.6$ Hz, H-18'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 132.8 (s, C-1), 126.4 (d, C-2, 6), 123.6 (d, C-3, 5), 155.1 (s, C-4), 136.5 (d, C-7), 136.5 (d, C-8), 42.5 (s, C-9), 41.2 (t, C-10), 23.2 (t, C-11), 124.8 (d, C-12), 131.3 (s, C-13), 17.6 (q, C-14), 25.7 (q, C-15), 23.3 (q, C-16), 145.9 (d, C-17), 111.9 (t, C-18), 132.3 (s, C-1'), 130.4 (d, C-2', 6'), 114.7 (d, C-3', 5'), 154.1 (s, C-4'), 81.1 (d, C-7'), 81.6 (d, C-8'), 38.6 (s, C-9'), 29.1 (t, C-10'), 19.9 (t, C-11'), 76.4 (d, C-12'), 81.7 (s, C-13'), 21.0 (q, C-14'), 23.3 (q, C-15'), 24.7 (q, C-16'), 146.0 (d, C-17'), 108.5 (t, C-18')。

化合物 7: 浅绿色油状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -40.0^\circ$ (c 0.1, MeOH); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 204 (4.70), 268 (4.12); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3388 (羟基)、1609、1585、1506、1448 (苯环)、1268、999 (醚键)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 541.332 0 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (理论值 541.331 8, $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{O}_4$); 确定其分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.87 (1H, brs, H-2), 6.90 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-5), 6.87 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-6), 6.19 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 6.05 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 1.46 (2H, m, H-10), 1.93 (2H, m, H-11), 5.09 (1H, brt, $J = 7.0$ Hz, H-12), 1.57 (3H, s, H₃-14), 1.66 (3H, s, H₃-15), 1.17 (3H, s, H₃-16), 5.85 (1H, dd, $J = 17.7, 10.7$ Hz, H-17), 5.01 (1H, dd, $J =$

10.7, 1.3 Hz, H-18a), 4.92 (1H, dd, $J = 10.7, 1.3$ Hz, H-18b), 6.87 (1H, brs, H-2'), 6.73 (1H, overlapped s, H-5'), 6.71 (1H, overlapped s, H-6'), 5.12 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-7'), 4.14 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8'), 1.46 (2H, m, H-10'), 1.49 (1H, m, H-11'a), 1.84 (1H, m, H-11'b), 5.04 (1H, brt, $J = 7.1$ Hz, H-12'), 1.55 (3H, s, 14'-CH₃), 1.66 (3H, s, 15'-CH₃), 0.97 (3H, s, 16'-CH₃), 5.62 (1H, dd, $J = 17.6, 10.9$ Hz, H-17'), 4.75 (1H, dd, $J = 10.9, 1.3$ Hz, H-18'a), 4.70 (1H, dd, $J = 17.6, 1.3$ Hz, H-18'b); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 132.5 (s, C-1), 114.4 (d, C-2), 143.5 (s, C-3), 143.1 (s, C-4), 117.0 (d, C-5), 118.9 (d, C-6), 126.5 (d, C-7), 136.4 (d, C-8), 42.5 (s, C-9), 41.2 (t, C-10), 23.2 (t, C-11), 124.8 (d, C-12), 131.3 (s, C-13), 17.6 (q, C-14), 25.7 (q, C-15), 23.3 (q, C-16), 145.9 (d, C-17), 111.9 (t, C-18), 130.8 (s, C-1'), 115.9 (d, C-2'), 142.6 (s, C-3'), 144.1 (s, C-4'), 114.8 (d, C-5'), 122.5 (d, C-6'), 76.1 (d, C-7'), 82.0 (d, C-8'), 42.2 (s, C-9'), 38.0 (t, C-10'), 22.3 (t, C-11'), 124.4 (d, C-12'), 131.6 (s, C-13'), 17.5 (q, C-14'), 25.6 (q, C-15'), 18.7 (q, C-16'), 141.4 (d, C-17'), 113.0 (t, C-18'). 以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **7** 为双补骨脂酚 I。

化合物 **8**: 浅绿色油状物; $[\alpha]_D^{25} + 10.0^\circ$ (c 0.1, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 204 (4.74), 269 (4.27); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3381 (羟基)、1608、1507、1448 (苯环)、1267、1001 (醚键)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 541.331 9 [M-H]⁻ (理论值 541.331 8, C₃₆H₄₅O₄), 确定其分子式为 C₃₆H₄₆O₄。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.90 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 6.90 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 6.87 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-6), 6.19 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 6.04 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 1.46 (2H, m, H-10), 1.93 (2H, m, H-11), 5.08 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-12), 1.57 (3H, s, 14-CH₃), 1.66 (3H, s, 15-CH₃), 1.17 (3H, s, 16-CH₃), 5.85 (1H, dd, $J = 17.7, 10.7$ Hz, H-17), 4.99 (1H, dd, $J = 17.7, 1.3$ Hz, H-18a), 5.02 (1H, dd, $J = 10.7, 1.3$ Hz, H-18b), 6.87 (1H, brs, H-2'), 6.73 (1H, overlapped s, H-5'), 6.73 (1H, overlapped s, H-6'), 5.07 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-7'), 4.13 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8'), 1.46 (2H, m, H-10'), 1.18 (1H, m, H-11'a), 1.94 (1H, m, H-11'b), 5.01 (1H, brt, $J = 1.20$ Hz, H-12'), 1.57 (3H, s, 14'-CH₃), 1.66 (3H, s, 15'-CH₃), 0.70 (3H, s, 16'-CH₃), 5.67 (1H, dd, $J = 17.5, 10.9$ Hz, H-17'), 5.01 (1H, dd,

$J = 10.9, 1.3$ Hz, H-18'a), 4.90 (1H, dd, $J = 17.5, 1.3$ Hz, H-18'b); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 132.5 (s, C-1), 114.5 (d, C-2), 143.6 (s, C-3), 143.0 (s, C-4), 117.0 (d, C-5), 118.9 (d, C-6), 126.5 (d, C-7), 136.5 (d, C-8), 42.5 (s, C-9), 41.2 (t, C-10), 23.2 (t, C-11), 124.8 (d, C-12), 131.3 (s, C-13), 17.6 (q, C-14), 25.7 (q, C-15), 23.4 (q, C-16), 145.8 (d, C-17), 111.9 (t, C-18), 131.1 (s, C-1'), 115.8 (d, C-2'), 142.7 (s, C-3'), 144.0 (s, C-4'), 114.8 (d, C-5'), 122.4 (d, C-6'), 76.3 (d, C-7'), 81.8 (d, C-8'), 42.6 (s, C-9'), 39.2 (t, C-10'), 22.2 (t, C-11'), 124.4 (d, C-12'), 131.6 (s, C-13'), 17.5 (q, C-14'), 25.7 (q, C-15'), 16.8 (q, C-16'), 141.4 (d, C-17'), 115.0 (t, C-18')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为双补骨脂酚 H。

化合物 **9**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_D^{25} - 10.0^\circ$ (c 0.1, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 202 (4.63), 262 (4.41); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3373 (羟基)、1635 (双键)、1603、1505、1452 (苯环)、1232、1002 (醚键)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 527.351 7 [M-H]⁻ (理论值 527.352 5, C₃₆H₄₇O₃), 确定分子式为 C₃₆H₄₈O₃。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.17 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.61 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 6.23 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 6.06 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 1.48 (2H, m, H-10), 1.94 (2H, m, H-11), 5.10 (1H, brt, $J = 7.0$ Hz, H-12), 1.58 (3H, s, 14-CH₃), 1.67 (3H, s, 15-CH₃), 1.16 (3H, s, 16-CH₃), 5.85 (1H, dd, $J = 17.2, 10.4$ Hz, H-17), 5.02 (1H, dd, $J = 17.2, 1.3$ Hz, H-18a), 5.00 (1H, dd, $J = 10.4, 1.3$ Hz, H-18b), 7.24 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.71 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 3.03 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7'), 3.28 (1H, brs, H-8'), 2.07 (1H, m, H-10'a), 1.44 (1H, m, H-10'b), 2.08 (1H, m, H-11'a), 1.68 (1H, m, H-11'b), 2.62 (1H, td, $J = 11.7, 4.0$ Hz, H-12'), 0.89 (3H, s, 14'-CH₃), 1.07 (3H, s, 15'-CH₃), 1.18 (3H, s, 16'-CH₃), 5.87 (1H, dd, $J = 17.2, 10.4$ Hz, H-17'), 5.09 (1H, dd, $J = 17.2, 1.3$ Hz, H-18'a), 5.11 (1H, dd, $J = 10.4, 1.3$ Hz, H-18'b); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 132.4 (s, C-1), 126.4 (d, C-2, 6), 123.5 (d, C-3, 5), 154.2 (s, C-4), 126.6 (d, C-7), 136.3 (d, C-8), 42.5 (s, C-9), 41.2 (t, C-10), 23.2 (t, C-11), 124.7 (d, C-12), 131.3 (s, C-13), 17.6 (q, C-14), 25.7 (q, C-15), 23.3 (q, C-16), 145.9 (d, C-17), 111.9 (t, C-18), 136.2 (s, C-1'), 131.1 (d, C-2', 6'), 114.6 (d, C-3', 5'), 154.0 (s, C-4'), 45.3

(d, C-7'), 78.2d (C-8'), 43.3 (s, C-9'), 27.8 (t, C-10'), 22.6 (t, C-11'), 43.3 (d, C-12'), 83.4 (s, C-13'), 26.1 (q, C-14'), 25.6 (q, C-15'), 22.1 (q, C-16'), 146.9 (d, C-17'), 113.2 (t, C-18')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为双补骨脂酚 F。

化合物 **10**: 白色针晶 (甲醇), mp 83~85 °C; $[\alpha]_D^{25} -10.0^\circ$ (c 0.1, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 203 (4.63), 261 (4.53); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3346 (羟基)、1633 (双键)、1603、1505、1453 (苯环)、1233、1041 (醚键); HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 527.353 1 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (计算值 527.352 5, C₃₆H₄₇O₃), 确定其分子式为 C₃₆H₄₈O₃。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.17 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.64 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.23 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 6.06 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 1.47 (2H, m, H-10), 1.94 (1H, m, H-11a), 1.48 (1H, m, H-11b), 5.09 (1H, brt, $J = 7.2$ Hz, H-12), 1.57 (3H, s, 14-CH₃), 1.66 (3H, s, 15-CH₃), 1.18 (3H, s, 16-CH₃), 5.86 (1H, dd, $J = 17.4, 10.8$ Hz, H-17), 5.00 (1H, brd, $J = 17.4$ Hz, H-18a), 5.02 (1H, brd, $J = 10.8$ Hz, H-18b), 7.03 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-2', 6'), 6.62 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-3', 5'), 2.62 (1H, t, $J = 10.8$ Hz, H-7'), 3.41 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-8'), 1.90 (1H, m, H-10'a), 1.49 (1H, m, H-10'b), 1.97 (2H, m, H-11'), 2.21 (1H, td, $J = 11.7, 3.4$ Hz, H-12'), 1.05 (3H, s, 14'-CH₃), 0.75 (3H, s, 15'-CH₃), 1.17 (3H, s, 16'-CH₃), 6.27 (1H, dd, $J = 17.6, 11.1$ Hz, H-17'), 5.19 (1H, brd, $J = 17.6$ Hz, H-18'a), 5.26 (1H, brd, $J = 11.1$ Hz, H-18'b); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 132.5 (s, C-1), 126.4 (d, C-2, 6), 123.4 (d, C-3, 5), 154.0 (s, C-4), 126.5 (d, C-7), 136.4 (d, C-8), 42.5 (s, C-9), 41.3 (t, C-10), 23.2 (t, C-11), 124.8 (d, C-12), 131.3 (s, C-13), 17.6 (q, C-14), 25.7 (q, C-15), 23.3 (q, C-16), 145.8 (d, C-17), 111.9 (t, C-18), 133.4 (s, C-1'), 130.1 (d, C-2', 6'), 115.0 (d, C-3', 5'), 155.2 (s, C-4'), 49.6 (d, C-7'), 82.2 (d, C-8'), 41.4 (s, C-9'), 36.4 (t, C-10'), 22.8 (t, C-11'), 51.1 (d, C-12'), 83.2 (s, C-13'), 24.5 (q, C-14'), 26.3 (q, C-15'), 27.2 (q, C-16'), 140.4 (d, C-17'), 115.0 (t, C-18')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为双补骨脂酚 D。

化合物 **11**: 白色粉末 (甲醇); $[\alpha]_D^{25} +10.0^\circ$ (c 0.1, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 203 (4.47), 262 (4.40); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3373 (羟基)、1634 (双键)、1603、1505、1452 (苯环)、1231、997 (醚键)。HR-ESI-MS

给出准分子离子峰 m/z 573.357 5 $[\text{M}+\text{HCOO}]^-$ (理论值 573.358 0, C₃₇H₄₉O₅), 确定其分子式为 C₃₆H₄₈O₃。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.13 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.53 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.22 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 6.04 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 1.47 (2H, m, H-10), 1.93 (2H, m, H-11), 5.09 (1H, brt, $J = 7.2$ Hz, H-12), 1.57 (3H, s, 14-CH₃), 1.66 (3H, s, 15-CH₃), 1.17 (3H, s, 16-CH₃), 5.85 (1H, dd, $J = 17.4, 10.8$ Hz, H-17), 4.97 (1H, brd, $J = 17.4$ Hz, H-18a), 5.01 (1H, brd, $J = 10.8$ Hz, H-18b), 7.14 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-2', 6'), 6.67 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3', 5'), 2.92 (1H, brd, $J = 11.8$ Hz, H-7'), 3.33 (1H, overlapped s, H-8'), 1.82 (1H, td, $J = 14.4, 3.2$ Hz, H-10'a), 1.62 (1H, m, H-10'b), 1.94 (1H, m, H-11'a), 1.48 (1H, m, H-11'b), 2.58 (1H, td, $J = 11.6, 3.5$ Hz, H-12'), 1.07 (3H, s, 14'-CH₃), 0.83 (3H, s, 15'-CH₃), 1.04 (3H, s, 16'-CH₃), 5.90 (1H, dd, $J = 17.8, 11.1$ Hz, H-17'), 5.17 (1H, brd, $J = 11.1$ Hz, H-18'a), 5.11 (1H, brd, $J = 17.8$ Hz, H-18'b); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 132.3 (s, C-1), 126.3 (d, C-2, 6), 123.5 (d, C-3, 5), 154.6 (s, C-4), 126.6 (d, C-7), 136.3 (d, C-8), 42.5 (s, C-9), 41.1 (t, C-10), 23.3 (t, C-11), 124.8 (d, C-12), 131.2 (s, C-13), 17.6 (q, C-14), 25.7 (q, C-15), 23.4 (q, C-16), 145.8 (d, C-17), 111.9 (t, C-18), 135.9 (s, C-1'), 130.6 (d, C-2', 6'), 115.2 (d, C-3', 5'), 154.1 (s, C-4'), 46.7 (d, C-7'), 79.6 (d, C-8'), 41.2 (s, C-9'), 30.1 (t, C-10'), 23.2 (t, C-11'), 42.8 (d, C-12'), 83.7 (s, C-13'), 25.3 (q, C-14'), 25.6 (q, C-15'), 26.9 (q, C-16'), 144.8 (d, C-17'), 113.3 (t, C-18')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **11** 为双补骨脂酚 G。

化合物 **12**: 白色针晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 413.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.34 (1H, t-like, $J = 4.6$ Hz, H-6), 5.15 (1H, dd, $J = 15.1, 8.5$ Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, $J = 15.1, 8.5$ Hz, H-23), 3.51 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, 19-CH₃), 0.92 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, 21-CH₃), 0.84 (3H, t, $J = 6.3$ Hz, 29-CH₃), 0.80 (6H, d, $J = 6.7$ Hz, 26, 27-CH₃), 0.70 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.2 (C-1), 31.9 (C-2), 71.8 (C-3), 42.2 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.7 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.2 (C-11), 40.5 (C-12), 42.3 (C-13), 55.9 (C-14), 24.4 (C-15), 28.9 (C-16), 56.7 (C-17), 12.3 (C-18), 19.4 (C-19), 39.7 (C-20), 21.1 (C-21), 138.3 (C-22),

129.2 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 21.1 (C-26), 21.1 (C-27), 25.4 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **12** 为豆甾醇。

化合物 **13**: 红色方晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 154~156 °C; EI-MS m/z : 338 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.43 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H- α), 7.83 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H- β), 7.56 (2H, dd, $J = 8.6, 2.7$ Hz, H-2, 6), 6.89 (2H, dd, $J = 8.6, 2.7$ Hz, H-3, 5), 6.44 (1H, s, H-3'), 7.59 (1H, s, H-6'), 3.26 (2H, dd, $J = 7.2, 1.3$ Hz, H-1''), 5.28 (1H, tt, $J = 7.2, 1.3$ Hz, H-2''), 1.77 (3H, s, H-4''), 1.74 (3H, s, H-5''), 3.87 (3H, s, 4'-OMe), 13.51 (1H, brs, 2'-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 191.9 (C=O), 118.1 (C- α), 143.9 (C- β), 127.7 (C-1), 130.5 (C-2, 6), 116.0 (C-3, 5), 158.1 (C-4), 113.4 (C-1'), 164.1 (C-2'), 99.4 (C-3'), 165.3 (C-4'), 121.6 (C-5'), 129.7 (C-6'), 28.0 (C-1''), 122.3 (C-2''), 132.9 (C-3''), 17.9 (C-4''), 25.8 (C-5''), 55.7 (4'-OMe)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **13** 为补骨脂查耳酮。

化合物 **14**: 白色粉末 (甲醇); EI-MS m/z : 336 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 7.87 (1H, s, H-5), 7.17 (1H, s, H-8), 7.48 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'), 7.34 (1H, d, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-5'), 8.17 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 5.67 (1H, tt, $J = 7.4, 1.3$ Hz, H-2''), 3.72 (2H, brd, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 1.74 (3H, s, 4''-Me), 1.78 (3H, s, 5''-Me), 13.13 (1H, s, 7-OH), 12.24 (1H, s, 4'-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 158.5 (C-2), 104.7 (C-3), 160.3 (C-4), 121.5 (C-5), 127.4 (C-6), 160.3 (C-7), 102.9 (C-8), 153.9 (C-9), 103.1 (C-10), 114.6 (C-1'), 156.9 (C-2'), 99.4 (C-3'), 156.9 (C-4'), 115.9 (C-5'), 121.5 (C-6'), 28.4 (C-1''), 121.7 (C-2''), 133.1 (C-3''), 17.6 (C-4''), 25.6 (C-5'')。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为补骨脂定。

化合物 **15**: 白色针晶 (甲醇), mp 154~155 °C; EI-MS m/z : 338 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.38 (1H, dd, $J = 13.3, 2.9$ Hz, H-2), 3.04 (1H, dd, $J = 16.9, 13.4$ Hz, H-3 α), 2.78 (1H, dd, $J = 16.9, 2.9$ Hz, H-3 β), 7.69 (1H, s, H-5), 6.44 (1H, s, H-8), 3.84 (3H, s, 7-OMe), 7.34 (2H, brd, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, brd, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 5.77 (1H, s, 4'-OH), 3.24 (2H, brd, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 5.27 (1H, tt, $J = 7.3, 1.3$ Hz, H-2''), 1.74 (3H, s, H-4''), 1.69 (3H, s, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 79.8 (C-2), 44.0 (C-3),

191.5 (C-4), 127.1 (C-5), 124.9 (C-6), 164.3 (C-7), 98.8 (C-8), 162.4 (C-9), 113.8 (C-10), 55.8 (7-OMe), 130.8 (C-1'), 127.9 (C-2', 6'), 115.7 (C-3', 5'), 156.2 (C-4'), 27.8 (C-1''), 121.7 (C-2''), 133.1 (C-3''), 25.8 (C-4''), 17.7 (C-5'')。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为补骨脂二氢黄酮甲醚。

化合物 **16**: 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 137~138 °C; EI-MS m/z : 186 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.39 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 7.81 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.43 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 7.37 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-6), 7.69 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.12 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.8 (C-2), 114.0 (C-3), 144.5 (C-4), 123.8 (C-5), 108.7 (C-6), 157.3 (C-7), 116.8 (C-8), 148.4 (C-9), 113.4 (C-10), 145.8 (C-2'), 104.0 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **16** 为异补骨脂素。

化合物 **17**: 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 162~163 °C; EI-MS m/z : 186 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.38 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 7.80 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.68 (1H, s, H-5), 7.46 (1H, s, H-8), 7.70 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.0 (C-2), 114.6 (C-3), 144.0 (C-4), 119.8 (C-5), 124.8 (C-6), 156.3 (C-7), 99.8 (C-8), 152.0 (C-9), 115.4 (C-10), 146.9 (C-2'), 106.3 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **17** 为补骨脂素。

化合物 **18**: 白色针晶 (三氯甲烷), mp 168~170 °C; ESI-MS m/z : 835 $[M+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.38 (1H, m, H-3), 5.36 (1H, t-like, $J = 4.6$ Hz, H-6), 0.69 (3H, s, 18- CH_3), 1.00 (3H, s, 19- CH_3), 1.03 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 19- CH_3), 5.14 (1H, dd, $J = 15.1, 8.6$ Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, $J = 15.1, 8.6$ Hz, H-23), 0.91 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, 26- CH_3), 0.88 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, 27- CH_3), 0.80 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, 29- CH_3), 4.37 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.26~3.58 (4H, overlapped, H-2'~5'), 4.40 (1H, dd, $J = 11.9, 5.5$ Hz, H-6'a), 4.29 (1H, dd, $J = 11.9, 1.5$ Hz, H-6'b), 2.33 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-2''), 1.25 (24H, overlapped, $(\text{CH}_2)_{12}$, H-3''~H-14''), 1.64 (2H, m, CH_2 -15''), 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, CH_3 -16''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.3 (C-1), 31.8 (C-2), 79.7 (C-3), 42.3 (C-4), 140.3 (C-5), 122.1 (C-6), 31.8 (C-7), 31.9

(C-8), 50.1 (C-9), 36.7 (C-10), 22.7 (C-11), 38.9 (C-12), 39.8 (C-13), 55.9 (C-14), 24.9 (C-15), 28.9 (C-16), 56.8 (C-17), 12.2 (C-18), 18.8 (C-19), 40.5 (C-20), 21.3 (C-21), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 21.1 (C-26), 19.3 (C-27), 25.4 (C-28), 12.0 (C-29), 101.2 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.0 (C-3'), 70.2 (C-4'), 73.8 (C-5'), 63.4 (C-6'), 174.5 (C-1''), 34.2 (C-2''), 25.4 (C-3''), 29.1 (C-4''), 29.3 (C-5''), 29.4 (C-6''), 29.6 (C-7''), 29.7 (C-8''), 29.69 (C-9''), 29.74 (C-10'', 11''), 29.76 (C-12'', 13''), 31.9 (C-14''), 22.7 (C-15''), 14.1 (C-16'')。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **18** 为 3-*O*-[6'-*O*-棕榈酰基]- β -D-吡喃葡萄糖基-豆甾醇。

化合物 **19**: 黄色粉末 (甲醇); EI-MS m/z : 322 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 14.07 (1H, s, 2'-OH), 8.99 (1H, s, 4-OH), 7.77 (1H, d, $J = 15.3$ Hz, H- α), 7.82 (1H, d, $J = 15.3$ Hz, H- β), 7.76 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.94 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 6.38 (1H, d, $J = 8.9$, H-5'), 8.06 (1H, d, $J = 8.9$, H-6'), 5.72 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3''), 6.71 (1H, d, $J = 10.0$, H-4''), 1.45 (6H, s, H₃-5'', 6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 194.1 (C=O), 119.0 (C- α), 146.5 (C- β), 133.1 (C-1), 132.8 (C-2, 6), 117.7 (C-3, 5), 162.0 (C-4), 110.8 (C-1'), 161.3 (C-2'), 115.8 (C-3'), 162.6 (C-4'), 109.7 (C-5'), 130.1 (C-6'), 79.4 (C-2''), 128.4 (C-3''), 117.2 (C-4''), 29.4 (C-5'', 6'')。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **19** 为 4-羟基生果素。

化合物 **20**: 白色粉末 (甲醇); EI-MS m/z : 388 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (1H, s, H-2), 8.13 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 6.93 (1H, dd, $J = 8.8, 2.2$ Hz, H-6), 6.85 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 7.18 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 7.23 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-6'), 6.35 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-1''), 5.56 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-2''), 1.72 (2H, m, H-4''), 2.10 (2H, m, H-5''), 5.09 (1H, brt, $J = 7.1$ Hz, H-6''), 1.57 (3H, s, H₃-8''), 1.65 (3H, s, H₃-9''), 1.39 (3H, s, H₃-10''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.6 (C-2), 124.8 (C-3), 176.7 (C-4), 128.0 (C-5), 115.4 (C-6), 161.8 (C-7), 102.8 (C-8), 158.1 (C-9), 117.7 (C-10), 124.0 (C-1'), 127.2 (C-2'), 121.1 (C-3'), 153.5 (C-4'), 116.2 (C-5'), 129.6 (C-6'), 122.7 (C-1''), 129.9 (C-2''), 78.9 (C-3''), 41.4 (C-4''), 22.7 (C-5''),

124.0 (C-6''), 131.7 (C-7''), 17.6 (C-8''), 25.7 (C-9''), 26.6 (C-10'')。上述数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **20** 为新补骨脂宁。

化合物 **21**: 淡黄色无定形粉末 (三氯甲烷); $[\alpha]_D^{25} -26.0^\circ$ (c 0.1, MeOH); EI-MS m/z : 340 $[M]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 12.5 (1H, brs, 5-OH), 8.60 (1H, brs, 4'-OH), 5.86 (1H, dd, $J = 13.0, 2.5$ Hz, H-2), 3.09 (1H, dd, $J = 17.4, 12.9$ Hz, H-3 α), 2.82 (1H, dd, $J = 17.4, 2.5$ Hz, H-3 β), 6.05 (1H, s, H-8), 7.36 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3', 5'), 3.25 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 5.25 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-2''), 1.75 (3H, s, 5''-CH₃), 1.62 (3H, s, 4''-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 79.7 (C-2), 43.6 (C-3), 196.7 (C-4), 162.2 (C-5), 95.8 (C-6), 166.4 (C-7), 109.1 (C-8), 162.1 (C-9), 102.6 (C-10), 130.9 (C-1'), 128.9 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 158.6 (C-4'), 21.7 (C-1''), 123., 9 (C-2''), 130.8 (C-3''), 17.9 (C-4''), 26.9 (C-5'')。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **21** 为 6-异戊烯基柚皮素。

4 讨论

尽管许多研究组从补骨脂中分离鉴定出了黄酮^[23-24,26-27]和香豆素^[28-30]等类化合物, 但补骨脂中具有化学结构多样性的还是杂萜类化合物, 如单量体补骨脂酚类的、本研究报道的新化合物 (**1**、**4**、**5**) 及其二聚体新化合物 (**6**) 和已知化合物 (**7~11**)。本研究结果进一步丰富了补骨脂的化学成分结构类型多样性, 是值得关注的补骨脂潜在效应成分^[31]和潜在质量标志物^[32]。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 195.
- [2] 朱相云. 中国药用植物志 (第五卷) [M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2016: 585.
- [3] 杨秀伟. 中药物质基础研究是中药继承、发展、创新的关键科学问题 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(17): 3429-3434.
- [4] Xu Q X, Zhang Y B, Liu X Y, et al. Cytotoxic heterodimers of meroterpenic phenol from the fruits of *Psoralea corylifolia* [J]. *Phytochemistry*, 2020, 176: 112394.
- [5] Xu Q X, Xu W, Yang X W. Meroterpenoids from the fruits of *Psoralea corylifolia* [J]. *Tetrahedron*, 2020, 76(31/32): 131343.
- [6] Xu Q X, Lv Q, Liu L, et al. New bakuchiol dimers from *Psoraleae* Fructus and their inhibitory activities on nitric

- oxide production [J]. *Chin Med*, 2021, 16(1): 98.
- [7] Xu Q X, Zhang Y B, He Z C, *et al.* Constituents promoting osteogenesis from the fruits of *Psoralea corylifolia* and their structure-activity relationship study [J]. *Phytochemistry*, 2022, 196: 113085.
- [8] 吕倩, 许青霞, 张英涛, 等. 补骨脂中对脂多糖诱导 RAW 264.7 细胞产生一氧化氮抑制作用的补骨脂酚及其衍生物 [J]. *中草药*, 2020, 51(2): 307-314.
- [9] He Z C, Xu Q X, Yang X W, *et al.* The benzofuran glycosides from the fruits of *Psoralea corylifolia* L [J]. *Fitoterapia*, 2021, 155: 105057.
- [10] Xu Q X, Hu Y, Li G Y, *et al.* Multi-target anti-alzheimer activities of four prenylated compounds from *Psoralea fructus* [J]. *Molecules*, 2018, 23(3): 614.
- [11] Chen X M, Yang Y F, Zhang Y T. Isobavachalcone and bavachinin from *Psoraleae Fructus* modulate A β 42 aggregation process through different mechanisms *in vitro* [J]. *FEBS Lett*, 2013, 587(18): 2930-2935.
- [12] 郝俊生, 王青虎, 巴森吉日嘎拉, 等. 黑沙蒿化学成分研究 [J]. *中国药学杂志*, 2019, 54(11): 863-866.
- [13] Chen C H, Hwang T L, Chen L C, *et al.* Isoflavones and anti-inflammatory constituents from the fruits of *Psoralea corylifolia* [J]. *Phytochemistry*, 2017, 143: 186-193.
- [14] 高姗, 徐康康. 兴化蒺藜的化学研究 [J]. *中国实用医药*, 2010, 5(6): 248-251.
- [15] 陈丽娟, 董淑华, 潘春媛, 等. 海金沙根的化学成分 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2010, 27(4): 279-281.
- [16] Xiao G D, Li X K, Wu T, *et al.* Isolation of a new meroterpene and inhibitors of nitric oxide production from *Psoralea corylifolia* fruits guided by TLC bioautography [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(8): 1553-1557.
- [17] Yin S, Fan C Q, Dong L, *et al.* Psoracorylifols A-E, five novel compounds with activity against *Helicobacter pylori* from seeds of *Psoralea corylifolia* [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62(11): 2569-2575.
- [18] Gao H T, Lang G Z, Zang Y D, *et al.* Bioactive monoterpene phenol dimers from the fruits of *Psoralea corylifolia* L [J]. *Bioorg Chem*, 2021, 112: 104924.
- [19] 周小菊, 李振麟, 李杰, 等. 女娄化学成分研究 [J]. *中草药*, 2019, 50(3): 557-562.
- [20] 邱蓉丽, 李璘, 朱苗花, 等. 补骨脂化学成分研究 [J]. *中草药*, 2011, 34(8): 1211-1213.
- [21] 陈业高, 于丽丽, 黄荣. 补骨脂化学成分的分离与鉴定 [J]. *云南化工*, 2005, 32(2): 3-5.
- [22] Lavaud C, Massiot G, Barrera J B, *et al.* Triterpene saponins from *Myrsine pellucida* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1671-1677.
- [23] Lee M H, Kim J Y, Ryu J H. Prenylflavones from *Psoralea corylifolia* inhibit nitric oxide synthase expression through the inhibition of I-KAPPA-B-ALPHA. degradation in activated microglial cells [J]. *Biol Pharm Bull*, 2005, 28(12): 2253-2257.
- [24] Choi Y H, Yon G H, Hong K S, *et al.* *In vitro* BACE-1 inhibitory phenolic components from the seeds of *Psoralea corylifolia* [J]. *Planta Med*, 2008, 74(11): 1405-1408.
- [25] 刘艳萍, 蒋波, 谢澜, 等. 波罗蜜果实中化学成分研究 [J]. *中草药*, 2021, 52(23): 7105-7110.
- [26] Jain A C, Gupta G K, Rao P R. Isolation and constitution of corylin, a new isoflavone from the fruits of *Psoralea corylifolia* [J]. *Indian J Chem*, 1974, 12(7): 659-660.
- [27] Yin S, Fan C Q, Wang Y, *et al.* Antibacterial prenylflavone derivatives from *Psoralea corylifolia*, and their structure-activity relationship study [J]. *Bioorg Med Chem*, 2004, 12(16): 4387-4392.
- [28] Guo J N, Weng X C, Wu H, *et al.* Antioxidants from a Chinese medicinal herb - *Psoralea corylifolia* L [J]. *Food Chem*, 2005, 91(2): 287-292.
- [29] Xiao G D, Li G W, Chen L, *et al.* Isolation of antioxidants from *Psoralea corylifolia* fruits using high-speed counter-current chromatography guided by thin layer chromatography-antioxidant autographic assay [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(34): 5470-5476.
- [30] Gupta G K, Dhar K L, Atal C K. Isolation and constitution of corylidin: A new coumestrol from the fruits of *Psoralea corylifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16(3): 403-404.
- [31] 杨秀伟. 基于体内过程的中药有效成分和有效效应物质的发现策略 [J]. *中国中药杂志*, 2007, 32(5): 365-370.
- [32] 刘昌孝, 陈士林, 肖小河, 等. 中药质量标志物 (Q-Marker): 中药产品质量控制的新概念 [J]. *中草药*, 2016, 47(9): 1443-1457.

[责任编辑 王文倩]