

• 化学成分 •

裸花紫珠的化学成分研究

陈倩倩¹, 邹献亮³, 俞桂新^{1,2*}

1. 上海中医药大学中药研究所, 上海 201203

2. 上海中药标准化研究中心, 上海 201203

3. 萍乡卫生职业学院, 江西 萍乡 337000

摘要: 目的 研究裸花紫珠 *Callicarpa nudiflora* 叶的化学成分。方法 采用多种现代分离色谱技术进行分离纯化, 通过波谱数据和理化性质进行结构鉴定, 以及 ECD 确定新化合物的绝对构型; 采用 CCK-8 法对新化合物的细胞毒活性进行筛选。结果 从裸花紫珠叶 70% 乙醇提取物中分离鉴定出 34 个化合物, 其中化合物 1~5 为裸花紫珠烷 A1 (1)、(4S,6S)-4,6-二羟基- α -松油醇 (2)、(1R)-2,2-二甲基-3-羟甲基-3-环己烯-1-甲酸 (3)、(1R,4R)-2,2-二甲基-3-亚甲基-4-羟基环己烷-1-甲酸 (4)、(1R)-2,2-二甲基-4-羟甲基-3-环己烯-1-甲酸 (5); 化合物 6~34 为 2,6-二甲氧基-对-苯醌 (6)、对薄荷-8-烯-1,2-二醇 (7)、天目地黄素 B (8)、北玄参素 G (9)、黄牡丹醇 B (10)、香桂酮 (11)、8-羟基-2,6-二甲基-(2E,6E)-辛二烯酸 (12)、8-羟基-2,6-二甲基-(2E)-辛二烯酸 (13)、裸花紫珠烷 A (14)、丁子香烷-2 β ,9 α -二醇 (15)、丁香烷-1,9 β -二醇 (16)、(8R,9R)-异丁香烷-8,9-二醇 (17)、(S)-(+)-去氢催吐萝芙叶醇 (18)、(3S,5R,6S,7E)-5,6-环氧-3-羟基-7-大柱香波龙烯-9-酮 (19)、脱落酸 (20)、紫珠醌 B (21)、12-羟基茉莉酸 (22)、(-)-12-羟基茉莉酸甲酯 (23)、齐墩果酸 (24)、熊果酸 (25)、蔷薇酸 (26)、5,4'-二羟基-3,7,3'-三甲氧基黄酮 (27)、毡毛美洲茶素 (28)、5,7,4'-三羟基-3'-甲氧基黄酮 (29)、柳叶柴胡酚 (30)、九里香亭 (31)、芥子醛 (32)、香草醛 (33) 和丁香酸 (34)。结论 化合物 1~5 为新化合物, 分别命名为裸花紫珠烷 A1~E1, 化合物 6~13、17~18 和 31 均为首次从马鞭草科中分离鉴定, 化合物 30、32~33 均为首次在紫珠属植物中发现, 化合物 15、21 和 28 均为首次从裸花紫珠中分离得到。体外细胞毒活性筛选结果表明, 化合物 4 对人肝癌 HepG2 细胞具有细胞毒活性, 其半数抑制浓度 (half inhibition concentration, IC₅₀) 值为 24.0 μ mol/L。

关键词: 马鞭草科; 裸花紫珠; 裸花紫珠烷 A1; (1R,4R)-2,2-二甲基-3-亚甲基-4-羟基环己烷-1-甲酸; 丁子香烷-2 β ,9 α -二醇; 紫珠醌 B; 毡毛美洲茶素; 柳叶柴胡酚

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2023)01-0015-14

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.01.003

Chemical constituents from *Callicarpae Nudiflorae Folium*CHEN Qian-qian¹, ZOU Xian-liang³, CHOU Gui-xin^{1,2}

1. Institute of Chinese Materia Medica, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

2. Shanghai R&D Centre for Standardization of Chinese Medicines, Shanghai 201203, China

3. Pingxiang Health Vocational College, Pingxiang 337000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from *Callicarpae Nudiflorae Folium*. **Methods** A variety of modern separation chromatography techniques were used for separation and purification, structural identification through spectroscopic data and physicochemical properties, and ECD was used to determine the absolute configuration of new compounds. The cytotoxic activity of new compounds was screened by CCK-8 method. **Results** A total of 34 compounds were isolated and identified from *Callicarpae Nudiflorae Folium*, of which compounds 1—5 were named as callnudoid A1 (1), (4S,6S)-4,6-dihydroxy- α -terpineol (2), (1R)-2,2-dimethyl-3-methylol-3-cyclohexene-1-carboxylic acid (3), (1R,4R)-2,2-dimethyl-3-methylene-4-hydroxy-cyclohexane-

收稿日期: 2022-09-02

基金项目: 重大新药创制专项基金资助项目 (2019ZX09735002-004)

作者简介: 陈倩倩, 女, 硕士研究生, 研究方向为中药化学成分及质量标准。Tel: 19821267292 E-mail: 598029330@qq.com

*通信作者: 俞桂新, 男, 研究员, 从事中药化学成分与质量标准研究。E-mail: chouguxinzyb@126.com

1-carboxylic acid (4), (1R)-2,2-dimethyl-4-methylol-3-cyclohexene-1-carboxylic acid (5); Compounds 6—34 were identified as 2,6-dimethoxy-*p*-benzoquinone (6), *p*-menth-8-ene-1,2-diol (7), rehmachinin B (8), buergerinin G (9), paeoveitol B (10), subamone (11), 8-hydroxy-2,6-dimethyl-(2*E*,6*E*)-octadienoic acid (12), 8-hydroxy-2,6-dimethyl-(2*E*)-octenoic acid (13), callnuidoid A (14), clovane-2 β ,9 α -diol (15), caryolane-1,9 β -diol (16), (8*R*,9*R*)-isocaryolane-8,9-diol (17), (S)-(+)-dehydrovomifoliol (18), (3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-5,6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one (19), abscisic acid (20), callicarpaquinone B (21), 12-hydroxyjasmonic acid (22), (–)-methyl 12-hydroxyjasmonate (23), oleanolic acid (24), ursolic acid (25), euscaphic acid (26), 5,4'-dihydroxy-3,7,3'-trimethoxyflavone (27), velutin (28), 5,7,4'-trihydroxy-3'-methoxyflavone (29), salicifoliol (30), murrangatin (31), sinapaldehyde (32), 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (33) and syringic acid (34). **Conclusion** Compounds 1—5 were new compounds, named as callnuidoid A1 (1), (4*S*,6*S*)-4,6-dihydroxy- α -terpineol (2), (1*R*)-2,2-dimethyl-3-methylol-3-cyclohexene-1-carboxylic acid (3), (1*R*,4*R*)-2,2-dimethyl-3-methylene-4-hydroxy-cyclohexane-1-carboxylic acid (4), (1*R*)-2,2-dimethyl-4-methylol-3-cyclohexene-1-carboxylic acid (5). Compounds 6, 7—13, 17—18 and 31 were all isolated and identified from Verbenaceae for the first time, compounds 30 and 32—33 were found for the first time in the genus *Callicarpa*, and compounds 15, 21 and 28 isolated for the first time from *Callicarpae Nudiflorae Folium*. Cytotoxicity screening results showed that compound 4 possessed the cytotoxicity on HepG2 cell line with the IC₅₀ values of 24.0 μ mol/L.

Key words: Verbenaceae; *Callicarpa nudiflora* Hook. et Arn; callnuidoids A1; (1*R*,4*R*)-2,2-dimethyl-3-methylene-4-hydroxy-cyclohexane-1-carboxylic acid; clovane-2 β ,9 α -diol; callicarpaquinone B; velutin; salicifoliol

裸花紫珠 *Callicarpae Nudiflorae Folium* 为马鞭草科植物裸花紫珠 *Callicarpa nudiflora* Hook. et Arn 的干燥叶,在我国主产于海南、广东、广西等地,具有消炎、解肿毒、化湿浊、止血等功效,已作为新增药材收录于《中国药典》2020 年版^[1]。裸花紫珠作为传统的黎药而被广泛应用于临床^[2],目前上市的裸花紫珠制剂主要为单味药制剂,包括片剂、颗粒剂和胶囊剂等^[3]。有关裸花紫珠化学成分研究逐年增加,包括挥发油、黄酮类、三萜类、二萜类、倍半萜类、环烯醚萜类、苯丙酸、木脂素和苯乙醇苷等,其中二萜类、倍半萜类和环烯醚萜等成分是研究的热点^[4]。为进一步丰富裸花紫珠的化学信息,为阐明裸花紫珠的药效物质基础提供资料。本研究对裸花紫珠 70%乙醇提取物的二氯甲烷部位化学成分进行系统的分离得到 34 个化合物,其中化合物 1~5 为新化合物,命名为裸花紫珠烷 A1 (1)、裸花紫珠烷 B1 (2)、裸花紫珠烷 C1 (3)、裸花紫珠烷 D1 (4)、裸花紫珠烷 E1 (5); 其他 29 个已知化合物分别鉴定为 2,6-二甲氧基-对-苯醌 (2,6-dimethoxy-*p*-benzoquinone, 6)、对薄荷-8-烯-1,2-二醇 (*p*-menth-8-ene-1,2-diol, 7)、天目地黄素 B (rehmachinin B, 8)、北玄参素 G (buergerinin G, 9)、黄牡丹醇 B (paeoveitol B, 10)、香桂酮 (subamone, 11)、8-羟基-2,6-二甲基-(2*E*,6*E*)-辛二烯酸 [8-hydroxy-2,6-dimethyl-(2*E*,6*E*)-octadienoic acid, 12]、8-羟基-2,6-二甲基-(2*E*)-辛烯酸 [8-hydroxy-2,6-dimethyl-(2*E*)-octenoic acid, 13]、裸花紫珠烷 A

(callnuidoid A, 14)、丁子香烷-2 β ,9 α -二醇 (clovane-2 β ,9 α -diol, 15)、丁香烷-1,9 β -二醇 (caryolane-1,9 β -diol, 16)、(8*R*,9*R*)-异丁香烷-8,9-二醇 [(8*R*,9*R*)-isocaryolane-8,9-diol, 17]、(S)-(+)-去氢催吐萝芙叶醇 [(S)-(+)-dehydrovomifoliol, 18]、(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-5,6-环氧-3-羟基-7-大柱香波龙烯-9-酮 [(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-5,6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one, 19]、脱落酸 (abscisic acid, 20)、紫珠醌 B (callicarpaquinone B, 21)、12-羟基茉莉酸 (12-hydroxyjasmonic acid, 22)、(–)-12-羟基茉莉酸甲酯 [(–)-methyl 12-hydroxyjasmonate, 23]、齐墩果酸 (oleanolic acid, 24)、熊果酸 (ursolic acid, 25)、蔷薇酸 (euscaphic acid, 26)、5,4'-二羟基-3,7,3'-三甲氧基黄酮 (5,4'-dihydroxy-3,7,3'-trimethoxyflavone, 27)、毡毛美洲茶素 (velutin, 28)、5,7,4'-三羟基-3'-甲氧基黄酮 (5,7,4'-trihydroxy-3'-methoxyflavone, 29)、柳叶柴胡酚 (salicifoliol, 30)、九里香亭 (murrangatin, 31)、芥子醛 (sinapaldehyde, 32)、香草醛 (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, 33)、丁香酸 (syringic acid, 34)。化合物 1 和 14 为降半日花烷型二萜,化合物 15~23 为倍半萜,化合物 2~5、7~13 为单萜,化合物 6 为醌类,化合物 24~26 为三萜,化合物 27~29 为黄酮,化合物 30 为木脂素,化合物 31 为香豆素,化合物 32~34 为酚酸。并对分离得到的 5 个新化合物进行体外抗人肝癌 HepG2 细胞增殖活性筛选,结果表明,化合物 4 有明显的抑制 HepG2 细胞增殖活性,其半数

抑制浓度 (median inhibition concentration, IC_{50}) 值为 24.0 $\mu\text{mol/L}$ 。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE-III 型核磁共振波谱仪 (400 MHz, 内标为 TMS, 德国 Bruker 公司); Waters UPLC Premier Q-TOF 质谱仪、e2695 型高效液相色谱仪、制备型 1260 高效液相色谱仪 (美国安捷伦公司); FT-IR 红外光谱仪 (PerkinElmer 公司); 制备色谱柱 (Shiseido Capcellpak C₁₈, 250 mm $\times$ 20 mm, 5 μm , 日本资生堂); Reveleris X2 Flash 中压液相色谱仪 (MPLC, 美国 Grace 公司); Synergy H4 酶联免疫检测仪 (美国 BioTek 公司); Sephadex LH-20 凝胶 (瑞典乌普萨拉阿默森生物科学公司); MCI GEL CHP20P (75~150 μm , 日本东京三菱化学工业公司); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300、300~400 目, 中国青岛湾精细化工有限公司); 薄层色谱及制备型薄层色谱 HSGF₂₅₄ 硅胶板 (烟台江友硅胶开发有限公司); 高效液相色谱用乙腈 (色谱级, 美国 Dikma 公司); 薄层色谱用试剂均为分析纯 (中国医药集团有限公司); 柱色谱用试剂均为工业级 (上海润捷化学试剂有限公司), CCK-8 试剂盒 (日本, 同仁 500T, 批号 C8216990), 96 微孔板 (Corning 3599, 批号 02222601), DMEM 培养基 (美国 Gibco 公司, 批号 MA0212-Jun-08H), 胰酶-EDTA (美伦生物, 批号 MA0233-Jul-01H), PBS 磷酸盐缓冲液 (美伦生物, 批号 MA0015-Jun-29H), 无水乙醇 (分析纯, 上海国药化学试剂公司); 紫杉醇 (taxol, PTX, 质量分数 >98%, 批号 H15F10X80839, 上海源叶生物科技有限公司)

裸花紫珠药材于 2019 年 6 月在海南省五指山采收, 由上海中医药大学吴立宏教授鉴定为裸花紫珠 *C. nudiflora* Hook. et Arn 的干燥叶, 标本 (LHZZ-20190806) 保存于上海中医药大学中医药研究所标准化研究中心标本室。

2 提取与分离

干燥裸花紫珠叶 50 kg, 粉碎, 用 70%乙醇回流提取 2 次, 减压浓缩得到 8.3 kg 的干浸膏。干浸膏溶于甲醇后与等量硅胶拌样, 干燥后依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、甲醇抽提, 回收溶剂分别得到石油醚部位 (25.8 g)、二氯甲烷部位 (129.1 g)、醋酸乙酯部位 (657.2 g) 和甲醇部位。

二氯甲烷部位经硅胶柱色谱分离 (石油醚-醋酸乙酯 100:1~0:1、醋酸乙酯-甲醇 1:1~0:1),

结合制备薄层色谱 (PTLC) 分析, 合并得到 11 个组分 (Fr. C1~C11)。

Fr. C7 经 PTLC 色谱以石油醚-醋酸乙酯 (2:1) 洗脱得到化合物 27 (20 mg)、28 (4.6 mg)。

Fr. C4 经 MPLC 色谱 (甲醇-水 3:7~1:0) 分离纯化, 得到 28 个亚组分 (Fr. C4-1~C4-28)。Fr. C4-5 (0.195 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 等度洗脱得到 9 个次组分 (Fr. C4-5-1~C4-5-9)。Fr. C4-5-2 (23.7 mg) 经 PTLC 色谱以石油醚-醋酸乙酯 (2:1) 洗脱得到化合物 11 (13.4 mg)。Fr. C4-14 (0.152 g) 经过 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 等度洗脱得到 8 个次组分 (Fr. C4-14-1~C4-14-9)。Fr. C4-14-6 (34.7 mg) 为粗结晶, 经二氯甲烷洗脱得到化合物 21 (6.3 mg)。Fr. C4-27 (0.248 g) 经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 100:1~1:1) 洗脱得到 12 个次组分 (Fr. C4-27-1~C4-27-12)。Fr. C4-27-9 (140 mg) 和 Fr. C4-27-11 (109 mg) 分别经制备液相色谱 (乙腈-水 65:35) 得到化合物 24 (40 mg, $t_R=28.5$ min) 和 25 (19 mg, $t_R=3.5$ min)。

Fr. C8 (27.0 g) 经硅胶柱色谱梯度洗脱 (石油醚-二氯甲烷 5:1~0:1、二氯甲烷-甲醇 150:1~0:1) 系统洗脱得到 7 个不同亚组分 (Fr. C8-1~C8-7)。Fr. C8-2 (1.479 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 等度洗脱得到 8 个次组分 (Fr. C8-2-1~C8-2-8)。Fr. C8-2-7 (29 mg) 经制备 HPLC 色谱 (乙腈-水 60:40) 分离纯化得到化合物 33 (6.9 mg, $t_R=0.7$ min)。Fr. C8-3 (2.2 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 洗脱得到 9 个次组分 (Fr. C8-3-1~C8-3-9)。Fr. C8-3-2 (2.16 g) 经 MCI 柱色谱 (甲醇-水 3:7~1:0) 梯度洗脱得到 11 个流分 (Fr. C8-3-2-1~C8-3-2-11)。Fr. C8-3-2-2 (60 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 100:1) 分离以及制备 HPLC (乙腈-水 70:30) 纯化得到化合物 9 (6.7 mg, $t_R=17.4$ min)。Fr. C8-3-2-8 (53.6 mg) 经制备 HPLC (乙腈-水 60:40) 得到化合物 1 (9.8 mg, $t_R=12.4$ min)。Fr. C8-3-2-3 (60.8 mg) 以 30%甲醇洗脱晶体得到化合物 6 (4 mg)。Fr. C8-3-3 (243 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 洗脱得 7 个流分 (Fr. C8-3-3-1~C8-3-3-7)。Fr. C8-3-3-5 (51.3 mg) 经制备 HPLC 色谱 (乙腈-水 15:85) 分离纯化得到化合物 32 (18 mg, $t_R=5.7$ min)。Fr. C8-3-4 (59 mg) 经制备 HPLC

(乙腈-水 15:85) 分离纯化得到化合物 **30** (25 mg, $t_R=8.1$ min)。Fr. C8-4 (9.2 g) 经 MPLC 色谱 (甲醇-水 3:7~1:0) 梯度洗脱得到 28 个次组分 (Fr. C8-4-1~C8-4-28)。Fr. C8-4-7 (1.2 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 得到 5 个流分 (Fr. C8-4-7-1~C8-4-7-5)。Fr. C8-4-7-2 (72 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得化合物 **8** (20 mg)。Fr. C8-4-7-5 (50 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得到化合物 **34** (30 mg)。Fr. C8-4-8 (412 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 梯度洗脱得到 5 个流分 (Fr. C8-4-8-1~C8-4-8-5)。Fr. C8-4-8-2 (12 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得到化合物 **22** (2 mg)。Fr. C8-4-9 (215 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 分离得到 2 个流分 (Fr. C8-4-9-1~C8-4-9-2)。Fr. C8-4-9-2 (105 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 20:1) 分离得到化合物 **18** (18 mg)。Fr. C8-4-11 (249 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 洗脱得到 5 个流分 (Fr. C8-4-11-1~C8-4-11-5)。Fr. C8-4-11-1 (72 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 20:1) 分离得到化合物 **19** (26 mg)。Fr. C8-4-11-4 (19 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得到化合物 **7** (3 mg)。Fr. C8-4-12 (140 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 洗脱得到 3 个流分 (Fr. C8-4-12-1~C8-4-12-3)。Fr. C8-4-12-2 (25 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 20:1) 分离得到化合物 **23** (20 mg)。Fr. C8-4-23 (511 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 分离得到 6 个流分 (Fr. C8-4-23-1~C8-4-23-6)。Fr. C8-4-23-6 (107 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 以及制备 HPLC (乙腈-水 60:40) 分离纯化得到化合物 **17** (25 mg, $t_R=2.7$ min)。Fr. C8-6 (9.3 g) 经 MPLC 色谱 (甲醇-水 3:7~1:0) 梯度洗脱得到 22 个次组分 (Fr. C8-6-1~C8-6-22)。Fr. C8-6-4 (141 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 洗脱得到 5 个流分 (Fr. C8-6-4-1~C8-6-4-5)。Fr. C8-6-4-1 (76 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得到化合物 **2** (18.4 mg)。Fr. C8-6-4-4 (16 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得到化合物 **3** (6 mg)。Fr. C8-6-6 (103 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色

谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 分离得到 3 个流分 (Fr. C8-6-6-1~C8-6-6-3)。Fr. C8-6-6-2 (31 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得到化合物 **10** (19 mg)。Fr. C8-6-6-3 (20 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得到化合物 **31** (8 mg)。Fr. C8-6-7 (97 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 分离得到 5 个流分 (Fr. C8-6-7-1~C8-6-7-5)。Fr. C8-6-7-4 (35 mg) 和 Fr. C8-6-7-5 (20 mg) 分别经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得到化合物 **4** (18 mg) 和 **5** (4.8 mg)。Fr. C8-6-9 (277 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 得到 6 个流分 (Fr. C8-6-9-1~C8-6-9-6)。Fr. C8-6-9-3 (95 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得到化合物 **20** (26 mg)。Fr. C8-6-9-5 (44 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得到化合物 **12** (22 mg)。Fr. C8-6-10 (456 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 分离得到 6 个流分 (Fr. C8-6-10-1~C8-6-10-6)。Fr. C8-6-10-5 (238 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得到化合物 **13** (21 mg)。Fr. C8-6-13 含有大量黄色晶体, 用二氯甲烷洗脱后, 得到化合物 **29** (20 mg)。Fr. C8-6-14 (760 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 分离得到 8 个流分 (Fr. C8-6-14-1~C8-6-14-8)。Fr. C8-6-14-2 (202 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得到化合物 **16** (14 mg)。Fr. C8-6-14-5 (196 mg) 经制备 HPLC (乙腈-水 45:55) 得到化合物 **14** (25 mg, $t_R=11.7$ min)。Fr. C8-6-16 (1.03 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1 系统) 分离得到 8 个流分 (Fr. C8-6-16-1~C8-6-16-8)。Fr. C8-6-16-2 (491 mg) 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得到化合物 **15** (15 mg)。Fr. C8-6-19 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (石油醚-二氯甲烷-甲醇 5:5:1) 分离得到 7 个流分 (Fr. C8-6-19-1~C8-6-19-7)。Fr. C8-6-19-6 经 PTLC 色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 分离得到化合物 **26** (15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色油状物; 通过高分辨质谱 (HR-ESI-MS) m/z 289.177 7 $[M+Na]^+$ (计算值 289.177 4, $C_{16}H_{26}O_3Na$), 确定其分子式为 $C_{16}H_{26}O_3$, 不饱和度为 4。IR 光谱显示具有羟基 3416 cm^{-1} 、羰基 1732 cm^{-1} 、双键 1644 cm^{-1} 等特征吸收峰;

$^1\text{H-NMR}$ (表 1) 显示有 3 个甲基信号, 2 个为单峰 δ_{H} 1.15 (3H, s, 19-Me), 0.67 (3H, s, 20-Me), 1 个双峰 δ_{H} 0.94 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-11); 2 个末端烯质子信号 δ_{H} 4.77 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-17b), 4.56 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-17a); 1 个甲氧基质子信号 δ_{H} 3.68 (3H, s, 3-OMe)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (表 1) 结合 DEPT 显示共有 16 个碳信号, 包括 1 个羰基碳 δ_{C} 176.0 (C-3)、2 个烯碳 δ_{C} 150.4 (C-8), 107.3 (C-17)、3 个甲基碳 δ_{C} 23.6 (C-19), 13.3 (C-20), 10.7 (C-11)、1 个甲氧基碳 δ_{C} 51.9 (3-OMe)、4 个亚甲基碳 δ_{C} 41.3 (C-1), 44.9 (C-18), 22.7 (C-6), 36.8 (C-7)、3 个次甲基碳 δ_{C} 38.3 (C-2), 56.3 (C-5), 49.9 (C-9), 另有 2 个季碳 δ_{C} 72.2 (连氧季碳, C-4), 39.4 (C-10)。以上数据结合不饱和度分析, 表明化合物 **1** 含有 2 个环。化合物 **1** 的波

谱数据与本研究分离得到的已知化合物 **14**^[5]波谱数据非常相似。不同之处在于化合物 **1** 中多出 1 个甲氧基 [δ_{H} 3.68 (s), δ_{C} 51.9] 信号, HMBC 谱中, 甲氧基与 C-3 的相关, 表明化合物 **1** 为裸花紫珠烷 A 的甲酯化物。综上分析, 确定了化合物 **1** 的平面结构。

在 NOESY 谱 (图 1) 中, Me-20 与 Me-19 和 Me-11 相关, H-2 与 Me-19 和 Me-20 相关表明, H-2、Me-11、Me-19 和 Me-20 在同一平面, 定为 β 取向。H-9 与 H-5 相关, 表明 H-9 与 H-5 在同一平面, 定为 α 取向。通过实验和计算的 ECD 光谱 (图 2) 分析, 推断出化合物 **1** 的绝对构型为 2*R*、4*R*、5*R*、9*S*、10*R*。最后, 确定了化合物 **1** 的结构 (图 1), 命名为裸花紫珠烷 A1。

化合物 **2**: 无色针状晶体 (二氯甲烷-甲醇);

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据 (400/100 MHz)

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectral data of compounds **1** and **2** (400/100 MHz)

碳位	1 ^a			2 ^b		
	δ_{C}	type	δ_{H}	δ_{C}	type	δ_{H}
1a	41.3	CH ₂	1.28 (overlapped)	135.4	C	
1b			1.89 (overlapped)			
2	38.3	CH	2.51 (dt, $J = 13.0, 3.3$ Hz)	122.6	CH	5.46 (m)
3a	176.0	C		34.1	CH ₂	2.12 (overlapped)
3b						2.30 (m)
4	72.2	C		76.3	C	
5a	56.3	CH	1.43 (dd, $J = 12.6, 2.4$ Hz)	35.3	CH ₂	1.78 (overlapped)
5b						2.15 (overlapped)
6 α	22.7	CH ₂	1.32 (overlapped)	69.7	CH	4.00 (m)
6 β			1.91 (overlapped)			
7 α	36.8	CH ₂	2.07 (overlapped)	21.0	CH ₃	1.81 (brs)
7 β			2.43 (overlapped)			
8	150.4	C		75.2	C	
9	49.9	CH	1.92 (overlapped)	24.5	CH ₃	1.21 (s)
10	39.4	C		24.4	CH ₃	1.18 (s)
11	10.7	CH ₃	0.94 (d, $J = 6.9$ Hz)			
17a	107.3	CH ₂	4.56 (d, $J = 1.7$ Hz)			
17b			4.77 (d, $J = 1.7$ Hz)			
18a	44.9	CH ₂	1.56 (t)			
18b			2.02 (dq, $J = 12.6, 3.3$ Hz)			
19	23.6	CH ₃	1.15 (s)			
20	13.3	CH ₃	0.67 (s)			
3-OCH ₃	51.9	-OCH ₃	3.68 (s)			

^a-CDCl₃ ^b-CD₃OD, 下表同

^a-CDCl₃ ^b-CD₃OD, same as below tables

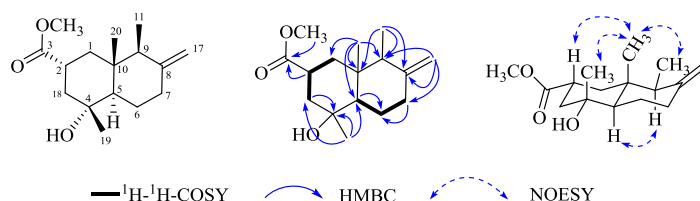
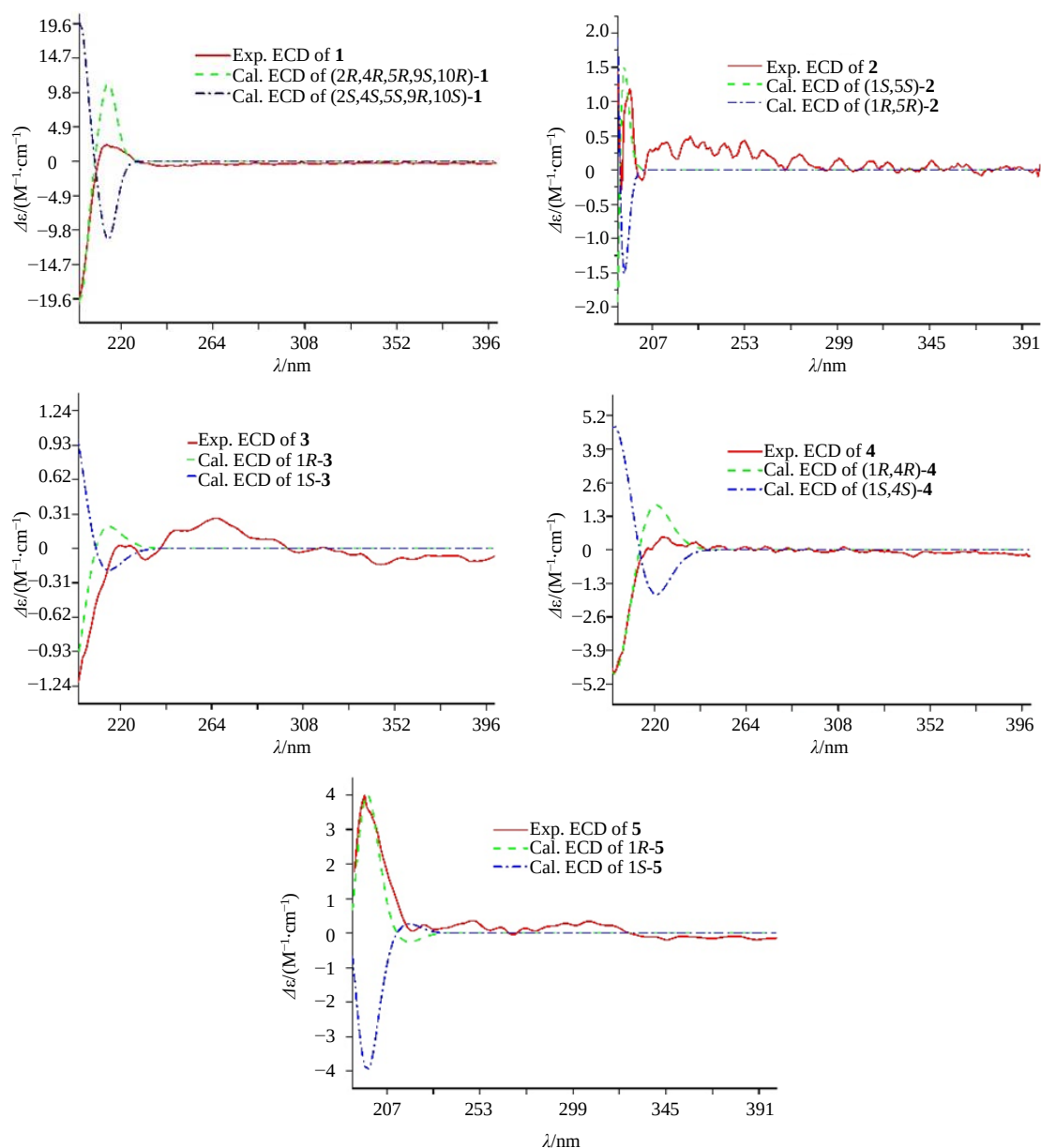
图 1 化合物 1 关键的 ¹H-¹H COSY、HMBC 和 NOESY 相关Fig. 1 Key ¹H-¹H COSY, HMBC and NOESY of compound 1

图 2 化合物 1~5 的实验和计算 ECD

Fig. 2 Experimental and calculated ECD spectra of compounds 1—5

通过 HR-ESI-MS m/z 209.114 2 $[M+Na]^+$ (计算值 209.114 8, $C_{10}H_{18}O_3Na$) 确定其分子式为 $C_{10}H_{18}O_3$, 不饱和度为 2。IR 光谱示有羟基 3334 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (表 1) 显示有 3 个甲基单峰信号分别为 δ_H 1.21 (3H,

s, 9-Me), 1.18 (3H, s, 10-Me), 1.81 (3H, brs, 7-Me), 1 个烯质子信号 δ_H 5.46 (1H, m, H-2), 1 个连氧次甲基质子信号 δ_H 4.00 (1H, brs, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (表 1) 结合 DEPT 显示有 10 个碳信号, 2 个烯碳 δ_C 135.4

(C-1), 122.6 (C-2)、3 个甲基碳 δ_{C} 24.5 (C-9), 24.4 (C-10), 21.0 (C-7)、2 个亚甲基碳 δ_{C} 34.1 (C-3), 35.3 (C-5)、1 个连氧次甲基碳 δ_{C} 69.7 (C-6)、2 个连氧季碳 δ_{C} 76.3 (C-4), 75.2 (C-8)。结合 ^1H - ^1H COSY、HMBC 和 NOESY 相关信号, 推测化合物 **2** 的结构为对薄荷烷型单萜类化合物, 其结构与 α -松油醇^[6] 相似, 区别在于化合物 **2** 的 C-4 为连氧季碳 δ_{C} 76.3 (C-4), C-6 为连氧次甲基 δ_{H} 4.00 (1H, H-6), δ_{C} 69.7 (C-6); 而 α -松油醇中 C-4 为次甲基, C-6 为亚甲基。结合相对分子质量可知化合物 **2** 比 α -松油醇多了 2 个羟基, 分别连接于 C-4 和 C-6 位上, 其结构见图 3。

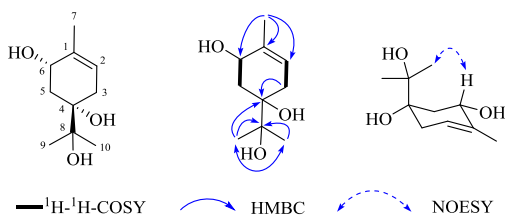


图 3 化合物 **2** 的关键 ^1H - ^1H COSY、HMBC 和 NOESY 相关
Fig. 3 Key ^1H - ^1H COSY, HMBC and NOESY of compound **2**

根据 MM2 力场计算, 得化合物 **2** 的优势构象为半椅式, H-6 和异丙醇片段处于直立键, 4-OH 和 6-OH 处于平伏键。在 NOESY 谱中, 可观察到 H-6 与 Me-9 相关, 故确定 H-6 和异丙醇片段为 β 取向, 而 4-OH 和 6-OH 为 α 取向。NOESY 相关信号见图 3。将化合物 **2** 实验获得的 ECD 谱与 2 种构型的计

算 ECD 谱 (4S, 6S-**2a**; 4R, 6R-**2b**) 进行比较, 化合物 **2** 的实验 ECD 谱与 **2a** 的计算 ECD 谱 Cotton 效应基本一致, 由此推断化合物 **2** 的绝对构型为 4S, 6S, 鉴定结构为 (4S, 6S)-二羟基- α -松油醇, 命名为裸花紫珠烷 B1。

化合物 **3**: 无色油状物; 通过 HR-ESI-MS m/z 207.099 3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 207.099 2, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$) 确定分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, 不饱和度为 3。 ^1H -NMR (表 2) 显示有 2 个甲基单峰信号 δ_{H} 0.88 (3H, s, 8-Me), 1.08 (3H, s, 9-Me), 1 个烯质子信号 δ_{H} 5.58 (1H, m, H-4)。 ^{13}C -NMR (表 2) 结合 DEPT135 显示共有 10 个碳信号, 包括 1 个羰基碳 δ_{C} 179.3 (C-7), 2 个烯碳 δ_{C} 151.6 (C-4), 123.3 (C-3), 2 个甲基碳 δ_{C} 20.9 (C-8), 25.9 (C-9), 3 个亚甲基碳 (其中 1 个为连氧亚甲基碳) 35.7 (C-5), 34.7 (C-6), 60.0 (C-10), 1 个次甲基碳 δ_{C} 46.9 (C-1), 1 个季碳 δ_{C} 46.4 (C-2)。以上数据表明化合物 **3** 是单环单萜类化合物, 其 ^1H -和 ^{13}C -NMR 谱与 2,2,3-三甲基-3-环己烯-1-羧酸^[7] 相似, 唯一不同的是 2,2,3-三甲基-3-环己烯-1-羧酸中 C-10 处的甲基信号, 在化合物 **3** 中被羟甲基 [δ_{H} 4.18 (2H, brs, H-10), δ_{C} 60.0 (C-10)] 所取代, 进一步由 HMBC 谱中 H-10 与 C-2 (δ_{C} 46.4), C-3 (δ_{C} 151.6), C-4 (δ_{C} 123.3) 的相关信号所证实。确定了化合物 **3** 的平面结构为 2,2-二甲基-3-羟甲基-3-环己烯-1-羧酸, 比较化合物 **3** 的实验 ECD 谱和计算的 ECD 谱,

表 2 化合物 **3**~**5** 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据 (400/100 MHz)

Table 2 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectral data of compounds **3**—**5** (400/100 MHz)

碳位	3 ^a			4 ^a			5 ^a		
	δ_{C}	type	δ_{H}	δ_{C}	type	δ_{H}	δ_{C}	type	δ_{H}
1	46.9	CH	2.30 (overlapped)	43.5	CH	2.35 (m)	45.4	CH	2.31
2	46.4	C		43.6	C		46.0	C	
3	151.6	C		164.3	C		136.3	CH	5.43 (brs)
4	123.3	CH	5.58 (m)	73.3	CH	4.57 (d, $J = 8.1$ Hz)	140.4	C	
5a	35.7	CH ₂	2.01 (m)	38.4	CH ₂	1.66 (ddd, $J = 13.8, 11.4, 6.5$ Hz)	37.8	CH ₂	2.10 (m)
5b			2.53 (overlapped)			2.00 (ddd, $J = 13.8, 6.6, 1.8$ Hz)			2.56 (dd, $J = 5.6, 7.2$ Hz)
6 α	34.7	CH ₂	2.30 (overlapped)	34.9	CH ₂	2.10 (dd, $J = 14.5, 10.6$ Hz)	34.9	CH ₂	2.27 (overlapped)
6 β			2.47 (overlapped)			2.44 (dd, $J = 14.6, 4.0$ Hz)			2.48 (overlapped)
7	179.3	C		178.6	C		179.1	C	
8	20.9	CH ₃	0.88 (s)	24.0	CH ₃	0.83 (s)	22.1	CH ₃	0.85 (s)
9	25.9	CH ₃	1.08 (s)	27.3	CH ₃	1.16 (s)	27.8	CH ₃	1.09 (s)
10a	60.0	CH ₂	4.18 (m)	108.6	CH ₂	5.03 (d, $J = 1.5$ Hz)	62.2	CH ₂	4.14 (s)
10b			4.18 (m)			5.20 (d, $J = 1.3$ Hz)			4.14 (s)

表明化合物 **3** 的 ECD 谱与计算的 1*R* 构型的谱具有相同的趋势, 因此确定其 C-1 的绝对构型为 *R*, 结构鉴定为 (1*R*)-2,2-二甲基-3-羟甲基-3-环己烯-1-甲酸, 如图 4 所示, 命名为裸花紫珠烷 C1。

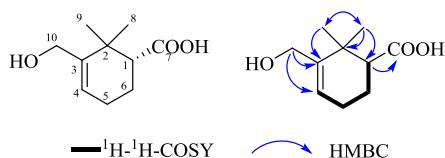


图 4 化合物 **3** 的关键 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 相关
Fig. 4 Key ^1H - ^1H COSY and HMBC of compound **3**

化合物 **4**: 无色油状物, HR-ESI-MS m/z 202.143 5 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ (计算值 202.143 8, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NO}_3$) 推断其分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, 不饱和度为 3。 ^1H -NMR (表 2) 显示有 2 个甲基单峰信号 δ_{H} 0.83 (3H, s, H-8), 1.16 (3H, s, H-9), 1 个环外亚甲基, 2 个质子的特征信号 δ_{H} 5.03 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-10a), 5.20 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-10b), 2 个次甲基, 其中 1 个为连氧次甲基信号 δ_{H} 4.57 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-4), 以及 2 个亚甲基信号。 ^{13}C -NMR (表 2) 结合 DEPT 示有 10 个碳信号, 包括 1 个羰基碳 δ_{C} 178.6 (C-7), 环外双键碳 δ_{C} 164.3 (C-3), 108.6 (C-10), 2 个甲基碳 δ_{C} 27.3 (C-9), 24.0 (C-8), 2 个亚甲基碳 δ_{C} 38.4 (C-5), 34.9 (C-6), 2 个次甲基碳 (其中 1 个为连氧次甲基碳) 43.5 (C-1), 73.3 (C-4), 1 个季碳 δ_{C} 43.6 (C-2)。上述数据结合不饱和度表明化合物 **4** 为具有羧基和环外双键的单环单萜类化合物。化合物 **4** 的 ^1H - ^1H COSY 波谱显示 -CH(C-4)-CH₂(C-5)-CH₂(C-6)-CH(C-1)-片段。在化合物 **4** 的 HMBC 谱中, Me-8 和 Me-9 与 C-1、C-2 和 C-3 相关, H-10 与 C-2、C-3、C-4 相关, 综合上述信息, 推断出化合物 **4** 为 2,2-二甲基-3-亚甲基-4-羟基环己烷-1-甲酸。在 NOESY 谱中, H-1 与 Me-9 相关, H-4 与 Me-8 相关, 表明 H-1 和 H-4 不在同一平面, 将 H-1 定为 α 取向, 则 H-4 为 β 取向。化合物 **4** 的绝对构型由实验与计算的 ECD (图 2) 确定为 (1*R*,4*R*), 最终鉴定化合物 **4** 为 (1*R*,4*R*)-2,2-二甲基-3-亚甲基-4-羟基环己烷-1-甲酸, 结构如图 5 所

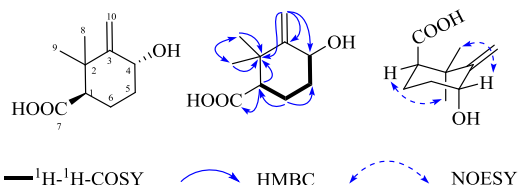


图 5 化合物 **4** 的关键 ^1H - ^1H COSY、HMBC 和 NOESY 相关
Fig. 5 Key ^1H - ^1H COSY, HMBC and NOESY of compound **4**

示, 命名为裸花紫珠烷 D1。

化合物 **5**: 黄色油状物; 通过 HR-ESI-MS m/z 207.098 8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 207.099 2, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$) 确定其分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, 不饱和度为 3。它的 ^1H -和 ^{13}C -NMR (表 2) 数据与化合物 **3** 的基本一致, 均可见 1 个羧基、2 个甲基、1 个羟甲基及 1 个环己烯基团。比较二者 ^1H - ^1H COSY, 化合物 **3** 给出的是 -C4-C5-C6-C1-连接片段, 而化合物 **5** 给出的是 -C5-C6-C1-连接片段, 表明 C-4 位的烯碳在化合物 **3** 中为次甲基, 而在化合物 **5** 中为季碳, 说明化合物 **5** 的 C-4 有取代基团。化合物 **5** 的 HMBC 中, H-10 与 C-3、C-4、C-5 相关, 进一步证实羟甲基连接在 C-4 位。与化合物 **3** 一样, 化合物 **5** 的绝对构型 (1*R*) 也由 ECD 光谱确定 (图 2), 最终确定化合物 **5** 的结构为 (1*R*)-2,2-二甲基-4-羟甲基-3-环己烯-1-甲酸, 结构如图 6 所示, 鉴定为裸花紫珠烷 E1。

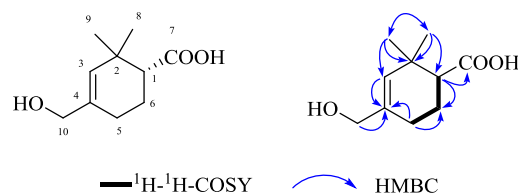


图 6 化合物 **5** 的关键 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 相关
Fig. 6 Key ^1H - ^1H COSY and HMBC of compound **5**

化合物 **6**: 黄色针状晶体 (甲醇); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.85 (2H, s, H-3, 5), 3.82 (6H, s, 2, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 187.0 (C-4), 176.8 (C-1), 157.4 (C-2, 6), 107.6 (C-3, 5), 56.6 (2, 6-OCH₃)。以上数据与文献进行对比^[8], 确定化合物 **6** 为 2,6-二甲氧基-对-苯醌。

化合物 **7**: 黄色油状物; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.73 (2H, s, H-9), 3.64 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-2), 2.27 (1H, m, H-4), 1.93 (1H, m, H-3a), 1.78 (1H, overlapped, H-5a), 1.73 (3H, s, H-10), 1.67 (1H, t, $J = 4.0$ Hz, H-3b), 1.57 (3H, overlapped, H-5b, 6a, 6b), 1.27 (3H, s, 7-Me); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.5 (C-8), 109.1 (C-9), 74.1 (C-2), 71.5 (C-1), 37.6 (C-4), 34.2 (C-3), 33.8 (C-6), 26.8 (C-7), 26.3 (C-5), 21.2 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[9], 鉴定化合物 **7** 为对薄荷-8-烯-1,2-二醇。

化合物 **8**: 黄色油状物; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.61 (1H, q, $J = 2.0$ Hz, H-7), 3.97 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-1a), 3.53 (1H, d, $J = 12.1$ Hz, H-1b),

3.07 (1H, m, H-5), 2.93 (1H, m, H-4a), 2.67 (1H, m, H-6a), 2.33 (1H, d, $J = 5.7$ Hz, H-4b), 2.12 (1H, dq, $J = 17.2, 2.3$ Hz, H-6b), 1.72 (3H, q, $J = 2.1$ Hz, 10-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 177.7 (C-3), 137.6 (C-8), 130.5 (C-7), 101.2 (C-9), 64.1 (C-1), 38.0 (C-5), 37.7 (C-4), 37.7 (C-6), 12.5 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[10], 鉴定化合物 **8** 为天目地黄素 B。

化合物 **9**: 黄色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.87 (1H, dd, $J = 6.8, 2.0$ Hz, H-1), 4.03 (1H, dd, $J = 12.2, 6.4$ Hz, H-7a), 3.71 (1H, td, $J = 12.4, 3.9$ Hz, H-7b), 2.78 (1H, d, $J = 18.0$ Hz, H-4a), 2.55 (1H, overlapped, H-4b), 2.51 (1H, overlapped, H-9a), 2.30 (1H, dt, $J = 12.8, 6.4$ Hz, H-6a), 2.23 (1H, dd, $J = 14.9, 2.1$ Hz, H-9b), 1.52 (3H, s, 10-Me), 1.49 (1H, overlapped, H-6b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 174.7 (C-3), 107.9 (C-8), 86.1 (C-5), 84.4 (C-1), 60.1 (C-7), 42.9 (C-9), 39.4 (C-4), 29.9 (C-6), 24.1 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[11], 鉴定化合物 **9** 为北玄参素 G。

化合物 **10**: 白色无定形粉末; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.00 (1H, m, H-2), 2.47 (1H, dt, $J = 17.4, 4.7, 2.3$ Hz, H-7a), 2.33 (1H, m, H-3a), 2.11 (1H, m, H-7b), 2.01 (1H, overlapped, H-6a), 1.98 (1H, overlapped, H-3b), 1.53 (1H, m, H-4), 1.21 (1H, dd, $J = 12.4, 5.1$ Hz, H-6b), 1.17 (6H, s, 8, 9-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 170.8 (C-10), 140.9 (C-2), 131.2 (C-1), 72.7 (C-5), 45.2 (C-4), 28.3 (C-3), 26.9 (C-8), 26.4 (C-7), 26.1 (C-9), 24.3 (C-6)。以上数据与文献对照^[12], 鉴定化合物 **10** 为黄牡丹醇 B。

化合物 **11**: 无色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.74 (1H, t, $J = 1.8$ Hz, H-2), 4.31 (1H, dt, $J = 9.8, 2.1$ Hz, H-7), 2.39 (1H, dd, $J = 16.0, 3.8$ Hz, H-5a), 2.28~2.11 (2H, overlapped, H-4, 5b), 1.93 (1H, m, H-6), 1.76 (1H, t, $J = 1.6$ Hz, H-8), 0.98 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-10), 0.92 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 202.5 (C-1), 152.1 (C-2), 135.6 (C-3), 69.6 (C-7), 51.4 (C-6), 37.4 (C-5), 27.4 (C-4), 21.0 (C-10), 16.9 (C-9), 15.5 (C-8)。以上数据与文献对照^[13], 鉴定化合物 **11** 为香桂酮。

化合物 **12**: 黄色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.87 (1H, t-like, $J = 7.4$ Hz, H-3), 5.44 (1H, t-like, $J = 6.9$ Hz, H-7), 4.18 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-8), 2.34 (2H, q, $J = 7.6$ Hz, H-4), 2.17 (2H, t, $J = 7.6$ Hz,

H-5), 1.84 (3H, brs, 9-Me), 1.70 (3H, brs, 10-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 173.2 (C-1), 144.1 (C-3), 138.4 (C-6), 127.6 (C-2), 124.2 (C-7), 59.3 (C-8), 38.0 (C-5), 27.2 (C-4), 16.3 (C-10), 12.2 (C-9)。以上数据与文献对比^[14], 鉴定化合物 **12** 为 8-羟基-2,6-二甲基-(2*E*,6*E*)-辛二烯酸。

化合物 **13**: 黄色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.88 (1H, t-like, $J = 7.5$ Hz, H-3), 3.69 (2H, m, H-8), 2.19 (2H, qt, $J = 14.2, 7.8$ Hz, H-4), 1.82 (3H, s, H-9), 1.62 (2H, overlapped, H-6, 7a), 1.45 (2H, overlapped, H-5a, 7b), 1.30 (1H, m, H-5b), 0.92 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 173.3 (C-1), 145.1 (C-3), 127.2 (C-2), 61.0 (C-8), 39.6 (C-7), 35.7 (C-5), 29.4 (C-6), 26.5 (C-4), 19.5 (C-10), 12.1 (C-9)。以上数据与文献对比^[15], 鉴定化合物 **13** 为 8-羟基-2,6-二甲基-(2*E*)-辛烯酸。

化合物 **14**: 无色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 4.77 (1H, q, $J = 1.7$ Hz, H-17a), 4.57 (1H, q, $J = 1.7$ Hz, H-17b), 2.49 (1H, overlapped, H-2), 2.43 (1H, overlapped, H-7a), 2.08 (1H, td, $J = 13.0, 5.2$ Hz, H-7b), 1.99 (1H, overlapped, H-18a), 1.96 (1H, overlapped, H-6a), 1.95 (1H, overlapped, H-9), 1.90 (1H, overlapped, H-1a), 1.53 (1H, t, $J = 12.9$ Hz, H-18b), 1.46 (1H, dd, $J = 12.6, 2.6$ Hz, H-5), 1.34 (1H, td, $J = 12.7, 4.2$ Hz, H-6b), 1.25 (1H, t, $J = 12.9$ Hz, H-1b), 1.13 (3H, s, 19-Me), 0.96 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, 11-Me), 0.70 (3H, s, 20-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.8 (C-3), 151.8 (C-8), 107.4 (C-17), 72.9 (C-4), 57.1 (C-5), 51.2 (C-9), 45.9 (C-18), 42.7 (C-1), 40.3 (C-10), 39.3 (C-2), 38.0 (C-7), 23.8 (C-6), 23.3 (C-19), 13.6 (C-20), 11.0 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[5], 鉴定化合物 **14** 为裸花紫珠烷。

化合物 **15**: 无色针状晶体 (二氯甲烷-甲醇); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.79 (1H, dd, $J = 10.2, 5.7$ Hz, H-2), 3.32 (1H, s, H-9), 1.98 (1H, m, H-10a), 1.70 (2H, overlapped, H-3a, 11a), 1.64 (1H, overlapped, H-10b), 1.53 (2H, overlapped, H-3b, 12a), 1.44 (1H, overlapped, H-7a), 1.40 (1H, overlapped, H-5), 1.37 (1H, overlapped, H-6a), 1.29 (1H, m, H-6b), 1.11 (1H, overlapped, H-7b), 1.06 (1H, overlapped, H-11b), 1.03 (3H, s, 14-Me), 0.95 (3H, s, 15-Me), 0.90 (1H, d, $J = 13.7$ Hz, H-12b), 0.85 (3H, s,

H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 81.0 (C-2), 75.3 (C-9), 50.7 (C-5), 47.6 (C-3), 44.3 (C-1), 37.2 (C-4), 35.6 (C-12), 34.8 (C-8), 33.2 (C-7), 31.5 (C-14), 28.5 (C-15), 26.5 (C-11), 26.1 (C-10), 25.5 (C-13), 20.8 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[16], 鉴定化合物 **15** 为丁子香烷-2 β ,9 α -二醇。

化合物 **16**: 无色针状晶体 (二氯甲烷-甲醇); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.45 (1H, t, J = 3.3 Hz, H-9), 2.23 (1H, m, H-2), 2.05 (1H, m, H-10a), 1.90 (1H, m, H-5), 1.79 (1H, m, H-10b), 1.66 (1H, td, J = 12.4, 5.3 Hz, H-11a), 1.17 (1H, m, H-7b), 1.60~1.47 (5H, overlapped, H-3a, 3b, 6a, 6b, 11b), 1.46~1.36 (3H, overlapped, H-7a, 12a, 12b), 1.17 (1H, m, H-7b), 1.03 (3H, s, 14-Me), 1.01 (3H, s, 13-Me), 0.94 (3H, s, 15-Me); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 72.4 (C-9), 70.9 (C-1), 44.1 (C-5), 42.6 (C-12), 39.5 (C-8), 38.3 (C-2), 35.6 (C-7), 35.2 (C-4), 34.2 (C-3), 33.6 (C-11), 30.7 (C-14), 28.3 (C-10), 26.8 (C-15), 21.0 (C-13), 20.6 (C-6)。以上数据与文献对照^[17], 鉴定化合物 **16** 为丁香烷-1,9 β -二醇。

化合物 **17**: 无色针状晶体 (甲醇); ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 3.45 (1H, dd, J = 9.4, 7.8 Hz, H-9), 2.13 (1H, m, H-2), 2.00 (1H, m, H-10a), 1.84~1.72 (4H, overlapped, H-5, 6a, 6b, 10b), 1.65 (1H, m, H-11a), 1.51 (1H, dd, J = 9.6, 7.9 Hz, H-3a), 1.47~1.37 (3H, overlapped, H-7a, 12a, 12b), 1.36 (1H, overlapped, H-3b), 1.28 (1H, m, H-11b), 1.05 (1H, overlapped, H-7b), 1.03 (3H, s, 14-Me), 1.02 (3H, s, 13-Me), 0.83 (3H, s, 15-Me); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 79.6 (C-9), 77.4 (C-8), 49.1 (C-12), 46.6 (C-5), 39.2 (C-2), 38.7 (C-11), 36.8 (C-3), 35.8 (C-4), 34.0 (C-1), 33.3 (C-7), 31.0 (C-15), 29.9 (C-10), 26.6 (C-13), 21.8 (C-14), 21.1 (C-6)。以上数据与文献对照^[18], 鉴定化合物 **17** 为 (8*R*,9*R*)-异丁香烷-8,9-二醇。

化合物 **18**: 黄色油状物; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.83 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-7), 6.45 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-8), 5.93 (1H, s, H-4), 2.47 (1H, m, H-2a), 2.34 (1H, d, J = 1.1 Hz, H-2b), 2.29 (3H, s, 10-Me), 1.87 (3H, d, J = 1.4 Hz, 11-Me), 1.08 (3H, s, 13-Me), 1.00 (3H, s, 12-Me); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.8 (C-9), 197.4 (C-3), 161.1 (C-5), 145.4 (C-7), 130.5 (C-8), 127.7 (C-4), 79.3 (C-6), 49.7 (C-2), 41.6 (C-1), 28.4 (C-10), 24.5 (C-13), 23.1

(C-12), 18.9 (C-11)。以上数据与文献数据^[19]对比, 鉴定化合物 **18** 为 (S)-(+)-去氢催吐萝芙叶醇。

化合物 **19**: 无色油状物; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.00 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7), 6.25 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8), 3.86 (1H, m, H-3), 2.35 (1H, ddd, J = 14.4, 5.1, 1.7 Hz, H-4a), 2.25 (3H, s, H-10), 1.64 (1H, m, H-4b), 1.59 (1H, m, H-2a), 1.23 (1H, m, H-2b), 1.16 (6H, s, 11, 13-Me), 0.94 (3H, s, 12-Me); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.7 (C-9), 142.7 (C-7), 132.6 (C-8), 69.6 (C-6), 67.4 (C-5), 63.9 (C-3), 46.7 (C-4), 40.6 (C-2), 35.2 (C-1), 29.4 (C-11), 28.3 (C-10), 25.0 (C-12), 19.9 (C-13)。以上数据与文献对照^[20], 鉴定化合物 **19** 为 (3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-5,6-环氧-3-羟基-7-大柱香波龙烯-9-酮。

化合物 **20**: 黄色油状物; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.80 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-4), 6.16 (1H, d, J = 16.1 Hz, H-5), 5.97 (1H, brs, H-8), 5.74 (1H, brs, H-2), 2.48 (1H, d, J = 17.2 Hz, H-10a), 2.28 (1H, d, J = 17.2 Hz, H-10b), 2.03 (3H, d, J = 1.3 Hz, 15-Me), 1.92 (3H, d, J = 1.4 Hz, 14-Me), 1.10 (3H, s, Me-12), 1.02 (3H, s, 13-Me); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 198.5 (C-9), 171.0 (C-1), 163.2 (C-3), 151.7 (C-7), 137.0 (C-5), 128.4 (C-4), 127.1 (C-8), 118.1 (C-2), 80.0 (C-6), 49.8 (C-10), 41.8 (C-11), 24.4 (C-14), 23.2 (C-13), 21.5 (C-15), 19.2 (C-12)。以上数据与文献对照^[21], 鉴定化合物 **20** 为脱落酸。

化合物 **21**: 黄色针状晶体 (甲醇); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 12.17 (1H, s, 5-OH), 7.75 (1H, dd, J = 7.4, 1.2 Hz, H-8), 7.61 (1H, dd, J = 8.5, 7.5 Hz, H-7), 7.26 (1H, dd, J = 8.4, 1.2 Hz, H-6), 6.81 (1H, s, H-11), 1.69 (6H, s, 14, 15-Me); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 186.8 (C-4), 172.8 (C-1), 168.4 (C-12), 162.4 (C-5), 152.0 (C-2), 136.4 (C-7), 132.9 (C-9), 131.2 (C-3), 125.4 (C-6), 120.1 (C-8), 115.3 (C-10), 102.4 (C-11), 69.6 (C-13), 28.9 (C-14, 15)。以上数据与文献报道一致^[22], 鉴定化合物 **21** 为紫珠醌 B。

化合物 **22**: 黄色油状物; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.46 (2H, overlapped, H-9, 10), 3.70 (2H, t, J = 6.1 Hz, H-12), 2.65 (1H, m, H-2a), 2.50~2.22 (8H, overlapped, H-2b, 3, 4a, 5a, 8a, 8b, 11a, 11b), 2.12 (1H, m, H-5b), 1.94 (1H, m, H-7), 1.53 (1H, m, H-4b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 219.2 (C-6), 176.0 (C-1), 129.0 (C-9), 128.5 (C-10), 62.4 (C-12),

54.5 (C-7), 39.0 (C-2), 38.0 (C-5), 37.9 (C-3), 30.9 (C-11), 27.6 (C-4), 25.6 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[23], 鉴定化合物 **22** 为 12-羟基茉莉酸。

化合物 **23**: 黄色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (00 MHz, CDCl_3) δ 5.45 (2H, m, H-9, 10), 3.68 (3H, s, 13-Me), 3.64 (2H, t, $J = 6.3$ Hz, H-12), 2.68 (1H, m, H-2a), 2.47~2.17 (8H, overlapped, H-2b, 3, 4a, 5a, 8a, 8b, 11a, 11b), 2.10 (1H, m, H-5b), 1.91 (1H, m, H-7), 1.48 (1H, m, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 219.3 (C-6), 172.8 (C-1), 128.6 (C-9), 128.4 (C-10), 62.2 (C-12), 54.1 (C-7), 51.9 (C-13), 38.9 (C-2), 37.9 (C-5), 37.9 (C-3), 31.0 (C-11), 27.4 (C-4), 25.5 (C-8)。以上数据与文献对比^[24], 鉴定化合物 **23** 为 (-)-12-羟基茉莉酸甲酯。

化合物 **24**: 白色无定形粉末; $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ : 5.27 (1H, brs, H-12), 3.22 (1H, dd, $J = 11.0, 4.7$ Hz, H-3 α), 2.81 (1H, dd, $J = 13.9, 4.6$ Hz, H-18 β), 1.13 (3H, s, 27-Me), 0.98 (3H, s, 23-Me), 0.92 (3H, s, 29-Me), 0.91 (3H, s, 24-Me), 0.90 (3H, s, 30-Me), 0.77 (3H, s, 25-Me), 0.74 (3H, s, 26-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 183.7 (C-28), 143.7 (C-13), 122.8 (C-12), 79.2 (C-3), 55.3 (C-5), 47.8 (C-9), 46.7 (C-19), 46.0 (C-17), 41.7 (C-14), 41.1 (C-18), 39.4 (C-8), 38.9 (C-4), 38.5 (C-1), 37.2 (C-10), 33.9 (C-21), 33.2 (C-30), 32.7 (C-22), 32.6 (C-7), 30.8 (C-20), 28.2 (C-23), 27.8 (C-15), 27.3 (C-2), 26.1 (C-27), 23.7 (C-29), 23.5 (C-16), 23.0 (C-11), 18.4 (C-6), 17.3 (C-26), 15.7 (C-25), 15.5 (C-24)。以上数据与文献对比^[25], 鉴定化合物 **24** 为齐墩果酸。

化合物 **25**: 白色无定形粉末; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.25 (1H, t, $J = 3.7$ Hz, H-12), 3.17 (1H, dd, $J = 11.1, 4.9$ Hz, H-3), 2.23 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-18), 1.14 (3H, s, 23-Me), 1.00 (3H, s, 29-Me), 0.99 (3H, s, 27-Me), 0.98 (3H, s, 26-Me), 0.90 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, 30-Me), 0.87 (3H, s, 24-Me), 0.79 (3H, s, 25-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 139.7 (C-13), 126.8 (C-12), 79.7 (C-3), 56.7 (C-5), 54.4 (C-18), 49.8 (C-17), 43.3 (C-14), 40.8 (C-4), 40.5 (C-19), 40.4 (C-20), 40.0 (C-1), 39.8 (C-8), 38.2 (10), 38.1 (C-22), 34.3 (C-7), 31.8 (C-21), 29.2 (C-2), 28.8 (C-23), 27.9 (C-15), 25.4 (C-16), 24.4 (C-27), 24.1 (C-11), 21.6 (C-30), 19.5 (C-6), 17.8 (C-29), 17.7 (C-24), 16.4 (C-26), 16.0 (C-25)。以上数据与文献中

熊果酸对比^[26], 发现氢谱一致, 化合物 **25** 的碳谱比熊果酸少了 1 个羰基信号, 经 TLC 多个体系展开与对照品的 R_f 值均一致, 故鉴定化合物 **25** 为熊果酸。

化合物 **26**: 白色无定形粉末; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.30 (1H, s, H-12), 3.93 (1H, ddd, $J = 12.0, 4.4, 2.8$ Hz, H-2), 3.33 (1H, d, $J = 2.9$ Hz, H-3), 2.59 (1H, td, $J = 14.4, 13.2, 5.8$ Hz, H-16a), 2.50 (1H, s, H-18), 1.35 (3H, s, 29-Me), 1.20 (3H, s, 27-Me), 0.99 (6H, s, 26-Me), 0.93 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 25-Me), 0.87 (3H, s, 24-Me), 0.79 (3H, s, 23-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 182.3 (C-28), 140.0 (C-13), 129.3 (C-12), 80.1 (C-3), 73.6 (C-19), 67.2 (C-2), 55.1 (C-18), 49.3 (C-5), 49.3 (C-17), 48.2 (C-9), 43.1 (C-20), 42.7 (C-14), 42.5 (C-1), 41.2 (C-4), 39.5 (C-10), 39.4 (C-8), 39.0 (C-22), 34.1 (C-7), 29.6 (C-15), 29.2 (C-23), 27.3 (C-11), 27.1 (C-27), 26.6 (C-16), 24.9 (C-29), 24.7 (C-6), 22.5 (C-24), 19.3 (C-21), 17.5 (C-25), 16.9 (C-30), 16.6 (C-26)。以上数据与文献对比^[27], 鉴定化合物 **26** 为蔷薇酸。

化合物 **27**: 黄色针状晶体 (石油醚-醋酸乙酯); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 7.67 (1H, overlapped, H-2'), 7.64 (1H, overlapped, H-6'), 7.02 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.32 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.27 (1H, s, 4'-OH), 3.96 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.85 (3H, s, 7-OCH₃), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 178.9 (C-4), 165.6 (C-7), 162.2 (C-9), 156.9 (C-5), 156.1 (C-2), 148.6 (C-4'), 146.6 (C-3'), 139.0 (C-3), 122.9 (C-6'), 122.6 (C-1'), 114.8 (C-5'), 111.1 (C-2'), 106.2 (C-10), 98.1 (C-6), 92.4 (C-8), 60.4 (3-OCH₃), 56.3 (7-OCH₃), 56.0 (3'-OCH₃)。以上数据与文献对比^[28], 鉴定化合物 **27** 为 5,4'-二羟基-3,7,3'-三甲氧基黄酮。

化合物 **28**: 黄色针状晶体 (石油醚-醋酸乙酯); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.53 (1H, s, H-4'), 7.45 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6'), 7.38 (1H, s, H-3), 6.94 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.56 (2H, overlapped, H-2', 8), 6.33 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.96 (3H, s, 7-OMe), 3.88 (3H, s, 3'-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 183.2 (C-4), 166.4 (C-7), 165.7 (C-2), 162.1 (C-5), 158.5 (C-9), 151.3 (C-4'), 148.7 (C-3'), 123.0 (C-1'), 121.3 (C-6'), 116.3 (C-5'), 109.9 (C-2'), 105.8 (C-10), 104.1 (C-3), 98.9 (C-6), 93.2 (C-8), 56.4

(7-OCH₃), 56.2 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[29], 鉴定化合物 **28** 为毡毛美洲茶素。

化合物 **29**: 黄色针状晶体(二氯甲烷); ¹H-NMR (400 MHz, Pyr-d₅) δ: 13.83 (1H, s, OH-5), 7.67 (1H, dd, *J* = 8.3, 2.1 Hz, H-6'), 7.62 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2'), 7.29 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5'), 6.99 (1H, s, H-3), 6.88 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 3.83 (3H, s, 3'-OMe); ¹³C-NMR (100 MHz, Pyr-d₅) δ: 183.1 (C-4), 166.3 (C-7), 164.9 (C-2), 163.5 (C-9), 158.9 (C-5), 152.8 (C-4'), 149.3 (C-3'), 122.9 (C-1'), 121.7 (C-6'), 117.3 (C-5), 110.7 (C-2'), 105.4 (C-10), 104.6 (C-3), 100.4 (C-6), 95.3 (C-8), 56.4 (3'-OMe)。以上数据与文献报道一致^[30], 鉴定化合物 **29** 为 5,7,4'-三羟基-3'-甲氧基黄酮。

化合物 **30**: 黄色油状物; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.97~6.83 (2H, overlapped, H-2', 5'), 6.80 (1H, dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, H-6'), 5.74 (1H, s, 4'-OH), 4.61 (1H, d, *J* = 6.9 Hz, H-2), 4.49 (1H, dd, *J* = 9.8, 6.8 Hz, H-8a), 4.35 (1H, overlapped, H-4a), 4.31 (1H, overlapped, H-8b), 4.17 (1H, dd, *J* = 9.3, 3.8 Hz, H-4b), 3.90 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.44 (1H, m, H-5), 3.12 (1H, m, H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 178.3 (C-6), 147.1 (C-3'), 146.0 (C-4'), 130.7 (C-1'), 119.2 (C-6'), 114.6 (C-5'), 108.6 (C-2'), 86.2 (C-2), 70.1 (C-4), 70.0 (C-8), 56.1 (3'-OMe), 48.3 (C-5), 46.1 (C-1)。以上数据与文献对比^[31], 鉴定化合物 **30** 为柳叶柴胡酚。

化合物 **31**: 黄色油状物; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.62 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-4), 7.39 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-5), 6.87 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-6), 6.25 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3), 5.30 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-1'), 4.64 (1H, s, H-4'a), 4.58 (1H, s, H-4'b), 4.52 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-2'), 3.96 (3H, s, 7-OCH₃), 1.77 (3H, s, H-5'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 160.3 (C-2), 160.2 (C-7), 153.0 (C-9), 143.9 (C-4), 143.9 (C-3'), 128.7 (C-5), 116.1 (C-8), 113.9 (C-10), 113.6 (C-4'), 113.2 (C-3), 107.9 (C-6), 78.5 (C-2'), 69.7 (C-1'), 56.4 (7-OCH₃), 17.5 (C-5')。以上数据与文献对比^[32], 鉴定化合物 **31** 为九里香亭。

化合物 **32**: 黄色油状物; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.64 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-9), 7.37 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 6.80 (2H, s, H-2, 6), 6.60 (1H, dd, *J* = 15.8, 7.7 Hz, H-8), 5.99 (1H, s, 4-OH), 3.92 (6H,

s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 193.6 (C-9), 153.4 (C-7), 147.5 (C-3, 5), 138.2 (C-4), 126.8 (C-8), 125.6 (C-1), 105.7 (C-2, 6), 56.5 (3,5-OCH₃)。

以上数据与文献对比^[33], 鉴定化合物 **32** 为芥子醛。

化合物 **33**: 黄色油状物; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.83 (1H, s, 1-CHO), 7.43 (1H, overlapped, H-6), 7.42 (1H, overlapped, H-2), 7.04 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5), 3.97 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 191.3 (1-CHO), 152.0 (C-4), 147.5 (C-3), 130.2 (C-1), 127.9 (C-6), 114.7 (C-5), 109.1 (C-2), 56.5 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[34], 鉴定化合物 **33** 为香草醛。

化合物 **34**: 无色针状晶体(二氯甲烷-甲醇); ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.32 (2H, s, H-2, 6), 3.88 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 169.9 (C-7), 148.8 (C-3, 5), 141.7 (C-4), 121.8 (C-1), 108.2 (C-2, 6), 56.7 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[35], 鉴定化合物 **34** 为丁香酸。

4 体外抗 HepG2 细胞增殖活性筛选

HepG2 细胞培养于含 10%胎牛血清、100 U/mL 青霉素和 100 U/mL 链霉素的 DMEM 培养基中, 置于 37 °C、5% CO₂ 细胞培养箱中培养至细胞达到 90%融合状态, 消化接种于 96 微孔板, 每孔 8000 个细胞, 置培养箱中孵育 12 h 后, 设置对照组、PTX 组及实验组, 分别加入 100 μL DMEM 培养基、PTX 及待测化合物, 每组 5 个复孔, 给药后继续放入培养箱中孵育 24 h 后取出, 用吸液泵吸去孔内上清液后, 向每孔中加入 100 μL 10% CCK-8 试剂的 DMEM 培养基, 在细胞培养箱中共同孵育 30 min。重复 3 次实验。使用酶标仪在 450 nm 处检测吸光度 (A) 值, 并计算细胞存活率。结果 (图 7) 显示, 化合物 **4** 在 25 μmol/L 时细胞存活率约为 50%。采用 SPSS 20.0 软件计算

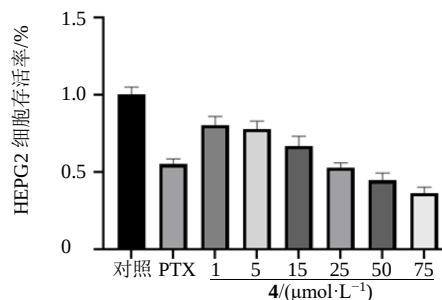


图 7 化合物 **4** 对 HepG2 细胞活性的影响

Fig. 7 Effect of compound **4** on HepG2 cell viability

IC₅₀ 值, 得化合物 4 的 IC₅₀ 为 24.0 μmol/L。

5 讨论

本研究报道了裸花紫珠中的 34 个化合物, 包括 5 个新化合物和 22 个首次从裸花紫珠中报道的化合物。化合物类型以萜类成分为主, 共 25 个, 表明裸花紫珠中的萜类成分值得进一步关注。本研究结果不仅丰富了裸花紫珠的化学成分和信息, 也可为裸花紫珠的进一步开发利用提供一定的依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 378.
- [2] 王祝年, 韩壮, 崔海滨, 等. 裸花紫珠的化学成分 [J]. 热带亚热带植物学报, 2007, 15(4): 359-362.
- [3] 康兴东, 叶阳. 裸花紫珠化学成分、药理活性及临床应用研究进展 [J]. 特产研究, 2021, 43(4): 95-101.
- [4] 周志强. 裸花紫珠化学成分的研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2013.
- [5] Yu Z X, Wang C H, Nong X H, et al. Callnudos A-H: Highly modified labdane diterpenoids with anti-inflammation from the leaves of *Callicarpa nudiflora* [J]. *Phytochemistry*, 2022, 201: 113253.
- [6] Reynolds M. Composition of monoterpenoids having bactericidal properties: US9023888 [P]. 2015-05-05.
- [7] van Tamelen E E, Judd C I. Reactivity of 7-substituted camphenes. structure of β-isocamphor [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(23): 6305-6312.
- [8] 胡疆, 张卫东, 柳润辉, 等. 两面针的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(20): 1689-1691.
- [9] 李永利. 三种冷杉属植物的化学成分与生物活性研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [10] Liu Y F, Shi G R, Wang X, et al. Nine new compounds from the whole plants of *Rehmannia chingii* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2016, 18(6): 509-519.
- [11] Lin S J, Jiang S H, Li Y M, et al. Two novel iridoids from *Scrophularia buergeriana* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41(7): 1069-1071.
- [12] 李红亮, 李俊, 赵海清, 等. 新疆千叶蓍中化学成分及其抗氧化和抗菌活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2019, 31(1): 122-128.
- [13] 田云刚, 郭洪伟, 刘一涵, 等. 白头婆花化学成分分离与鉴定 [J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(4): 607-612.
- [14] Iwagawa T, Asai H, Hase T, et al. Monoterpenoids from *Radermachia sinica* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(6): 1913-1916.
- [15] Kakuda R, Imai M, Machida K, et al. A new glycoside from the flower buds of *Lonicera japonica* [J]. *Nat Med*, 2000, 54(6): 314-317.
- [16] Heymann H, Tezuka Y, Kikuchi T, et al. Constituents of *Sindora sumatrana* MIQ. I. isolation and NMR spectral analysis of sesquiterpenes from the dried pods [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(1): 138-146.
- [17] 朱华旭, 唐于平, 闵知大, 等. 夜香牛全草的生物活性化学成分研究 (II) [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(21): 2765-2767.
- [18] Ascari J, Boaventura M A D, Takahashi J A, et al. Biotransformation of bioactive isocaryolanes by *Botrytis cinerea* [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(8): 1707-1712.
- [19] Häusler M, Montag A. Isolation, identification and quantitative determination of the norisoprenoid (S)-(+)-dehydrovomifoliol in honey [J]. *Zeitschrift Lebensmittel Untersuchung Forschung*, 1989, 189(2): 113-115.
- [20] D'Abrosca B, DellaGreca M, Fiorentino A, et al. Structure elucidation and phytotoxicity of C13 nor-isoprenoids from *Cestrum parqui* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(4): 497-505.
- [21] Wilairat R, Kijjoa A, Pinto M, et al. Constituents of *Schisandra verruculosa*. and their cytotoxic effect on human cancer cell lines [J]. *Pharm Biol*, 2006, 44(6): 411-415.
- [22] Asiri S M, Shaari K, Abas F, et al. Two new naphthoquinone derivatives from the stem bark of *Callicarpa maingayi* [J]. *Nat Prod Commun*, 2012, 7(10): 1333-1336.
- [23] Fujita T, Terato K, Nakayama M. Two jasmonoid glucosides and a phenylvaleric acid glucoside from *Perilla frutescens* [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 1996, 60(4): 732-735.
- [24] Nakamura Y, Miyatake R, Inomata S, et al. Synthesis and bioactivity of potassium beta-D-glucopyranosyl 12-hydroxy jasmonate and related compounds [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2008, 72(11): 2867-2876.
- [25] Carvalho L M, Seita J. A new oleanic acid derivative from *Securinega tinctoria* [J]. *Planta Med*, 1993, 59(4): 369-372.
- [26] 刘加祥, 卢志远, 张冉, 等. 黄棉木的化学成分研究 [J]. 云南农业大学学报: 自然科学, 2017, 32(6): 1145-1150.
- [27] 苗青, 包海燕, 朴淑娟, 等. 蛇莓乙酸乙酯萃取物的化学成分 [J]. 第二军医大学学报, 2008, 29(11): 1366-1370.
- [28] 张广文, 马祥全, 苏镜娱, 等. 广藿香中的黄酮类化合物 [J]. 中草药, 2001, 32(10): 871-874.

- [29] Dawé A, Mbiancha M, Yakai, *et al.* Flavonoids and triterpenes from *Combretum fragrans* with anti-inflammatory, antioxidant and antidiabetic potential [J]. *Z Naturforsch C J Biosci*, 2018, 73(5/6): 211-219.
- [30] 高飞鹏, 汪豪, 叶文才, 等. 裸花紫珠叶的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2010, 41(2): 120-123.
- [31] González A G, Estévez-Reyes R, Mato C. Salicifoliol, a new furo lactone-type lignan from *Bupleurum salicifolium* [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(5): 1139-1142.
- [32] Imai F, Itoh K, Kishibuchi N, *et al.* Constituents of the root bark of *Murraya paniculata* collected in Indonesia [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(1): 119-123.
- [33] 魏秀丽, 杨春华, 梁敬钰. 中药秦皮的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2005, 3(4): 228-230.
- [34] 王彦予, 张喆, 史浩男, 等. 北桑寄生醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2022, 53(4): 965-972.
- [35] 周宇娟, 王俊豪, 薛亚甫, 等. 铁皮石斛醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(17): 5218-5225.

[责任编辑 王文倩]