

小花水柏枝的抗补体活性成分

张梦垚¹, 邹吉斌¹, 德吉², 陈道峰^{1*}, 卢燕^{1*}

1. 复旦大学药学院 天然药物学系, 上海 201203

2. 西藏大学生态环境学院, 西藏 拉萨 850000

摘要: 目的 研究怪柳科水柏枝属小花水柏枝 *Myricaria wardii* 的抗补体活性成分。方法 采用正相硅胶色谱、凝胶柱色谱、ODS 色谱和半制备高效液相色谱等方法进行分离纯化, 通过波谱数据 (NMR 和 MS 等) 鉴定化合物结构, 并采用溶血法测定化合物的抗补体活性。结果 从小花水柏枝的 95% 乙醇提取物中共分离鉴定 41 个化合物, 分别为 (–)-3,6-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-5-(4-hydroxyphenethyl)hexahydro-4*H*-furo[3,4-*c*]pyrrol-4-one (1)、3-羟基-4,5-二甲氧基苯甲酸甲酯 (2)、3-羟基-4-甲氧基苯甲酸甲酯 (3)、香草醛 (4)、罗布麻宁 (5)、丁香酸甲酯 (6)、松柏醛 (7)、3,4-二羟基-5-甲氧基苯甲酸甲酯 (8)、异阿魏酸甲酯 (9)、对羟基苯甲醛 (10)、对羟基苯乙酮 (11)、黑麦草内酯 (12)、(+)-去氢催吐萝芙木醇 (13)、没食子酸 (14)、原儿茶酸 (15)、3-*O*-甲基没食子酸 (16)、没食子酸乙酯 (17)、吐叶醇 (18)、3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (19)、咖啡酸 (20)、蚱蜢酮 (21)、花旗松素 (22)、3-羟基-4,5-二甲氧基苯甲酸 (23)、对香豆素 (24)、丁香酸 (25)、异落叶松脂素 (26)、burselignan (27)、(1',1',2',2'-tetramethylpropyl)-1,2-benzenediol (28)、二氢山柰酚 (29)、槲皮素 (30)、*N*-反式-阿魏酰酰胺 (31)、terrestiamide (32)、(*R*)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-*N*-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-methoxyethyl]acrylamide (33)、(*Z*)-8,11,12-trihydroxy-9-octadecanoic acid (34)、9,12,13-trihydroxy-10,15-octadecadienoic acid (35)、水柏枝素 A (36)、异阿魏酸 (37)、原儿茶醛 (38)、*N*-反式-阿魏酰-3-甲氧基酰胺 (39)、山柰酚 (40)、香草酸甲酯 (41)。活性测定结果表明, 26 个化合物 (13 个酚酸及其衍生物、4 个黄酮、2 个木脂素、3 个苯丙素、3 个酚酰胺和 1 个萜类) 表现出明显的抗补体活性, 其半数抑制溶血浓度 (half inhibit hemolysis concentration, CH₅₀) 为 (0.20±0.03)~(4.72±0.01) mmol/L。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为水柏枝脂素 A (myricarian A), 倍半萜类成分 (12、13、18、19、21) 首次从小花水柏枝属植物中分离得到, 酚酸及其衍生物和黄酮类成分为小花水柏枝主要的抗补体活性成分。

关键词: 怪柳科; 小花水柏枝; 水柏枝脂素 A; 抗补体活性; 黑麦草内酯; (+)-去氢催吐萝芙木醇; 吐叶醇; 蚱蜢酮

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2025)01-0026-13

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.01.004

Anti-complementary constituents of *Myricaria wardii*

ZHANG Mengyao¹, ZOU Jibin¹, DE Ji², CHEN Daofeng¹, LU Yan¹

1. School of Pharmacy, Fudan University, Shanghai 201203, China

2. School of Ecological Environment, Tibet University, Lhasa 850000, China

Abstract: Objective To study the anti-complementary constituents of *Myricaria wardii*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography, gel chromatography, ODS column chromatography, and semi-preparative HPLC. The structures were identified by spectral data (NMR and MS) and relevant references. Besides, the anti-complementary activities of these compounds were evaluated by hemolysis method. **Results** A total of 41 compounds were isolated and identified from *M. wardii*, including (–)-3,6-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-5-(4-hydroxyphenethyl)hexahydro-4*H*-furo[3,4-*c*]pyrrol-4-one (1), methyl 3-hydroxy-4,5-dimethoxybenzoate (2), methyl 3-hydroxy-4-methoxybenzoate (3), vanillin (4), apocynin (5), methyl syringate (6), coniferaldehyde (7), methyl 3,4-dihydroxy-5-methoxybenzoate (8), methyl isoferulate (9), *p*-hydroxybenzaldehyde (10), *p*-

收稿日期: 2024-10-13

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (82173940); 西藏自治区中央引导地方项目 (XZ202001YD0003C); 西藏自治区重大科技专项 (XZ201801-GA-13)

作者简介: 张梦垚, 女, 研究方向为中药药效物质基础与质量控制研究。E-mail: 21211030032@m.fudan.edu.cn

*通信作者: 陈道峰, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药药效物质与作用机制。E-mail: dfchen@shmu.edu.cn

卢燕, 教授, 博士生导师, 研究方向为中草药的活性成分、资源利用与质量评价。E-mail: luyan@fudan.edu.cn

hydroxyacetophenone (11), loliolide (12), (+)-dehydrovomifoliol (13), gallic acid (14), protocatechuic acid (15), 3-*O*-methylgallic acid (16), ethyl gallate (17), vomifoliol (18), 3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (19), caffeic acid (20), grasshopper ketone (21), taxifolin (22), 3-hydroxy-4,5-dimethoxybenzoic acid (23), *p*-coumaric acid (24), syringic acid (25), isolariciresino (26), burselignan (27), (1',1',2',2'-tetramethylpropyl)-1,2-benzenediol (28), dihydrokaempferol (29), quercetin (30), *N*-*trans*-feruloyltyramine (31), terrestriamide (32), (*R*)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-*N*-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-methoxyethyl] acrylamide (33), (*Z*)-8,11,12-trihydroxy-9-octadecanoic acid (34), 9,12,13-trihydroxy-10,15-octadecadienoic acid (35), myricaria A (36), isoferulic acid (37), protocatechualdehyde (38), *N*-*trans*-feruloyl-3-methyldopamine (39), kaempferol (40), methyl vanillate (41). A total of 26 compounds, including 13 phenolic acid derivatives, four flavonoids, two lignans, three phenylpropanoids, three phenolic amides and one terpenoid, showed anti-complementary activities with the half inhibit hemolysis concentration (CH₅₀) ranging from (0.20 ± 0.03) to (4.72 ± 0.01) mmol/L. **Conclusion** Compound 1 is a new compound isolated from *M. wardii* named myricarian A, and sesquiterpenoids (12, 13, 18, 19, 21) are isolated from *Myricaria* for the first time. Phenolic derivatives and flavonoids are considered as the main anti-complementary components of *M. wardii*.

Keywords: Tamaricaceae; *Myricaria wardii* Marquand.; myricarian A; anti-complementary activity; loliolide; (+)-dehydrovomifoliol; vomifoliol; grasshopper ketone

柽柳科 (Tamaricaceae) 水柏枝属植物小花水柏枝 *Myricaria wardii* Marquand. 为分布于西藏地区的特有品种, 也是传统藏药水柏枝的主要基原之一。藏药水柏枝又名“温布”“翁布”, 记载于《晶珠本草》《四部医典》等传统藏药典籍中, 具有清热解暑、发散透疹、干黄水的功效, 临床应用于温病时疫、咽喉肿痛、血热病和急慢性关节炎等多种炎症疾病^[1-3]。据文献报道, 水柏枝属植物在抗炎镇痛、抗氧化、保肝、抗菌、抗艾滋病 (human immunodeficiency virus, HIV) 等方面具有明显的生物活性^[4-7]。课题组前期研究发现, 抑制补体过度激活是中草药发挥清热药效的重要途径之一^[8]。前期实验结果显示, 具鳞水柏枝 *M. squamosa* Desv.、小花水柏枝、秀丽水柏枝 *M. elegans* Royle. 和泽当水柏枝 *M. elegans* var. *tsetangensis* P. Y. Zhang & Y. J. Zhang, 4 个藏药水柏枝基原的醇提物均显示良好的抗补体活性, 其半数抑制溶血浓度 (half inhibit hemolysis concentration, CH₅₀) 为 8.468~9.776 μg/mL。

为明确水柏枝的清热药效物质, 本研究对小花水柏枝进行了抗补体活性成分研究, 从其 95% 乙醇提取物中分离得到 41 个化合物, 分别鉴定为 myricarian A (1)、3-羟基-4,5-二甲氧基苯甲酸甲酯 (methyl 3-hydroxy-4,5-dimethoxybenzoate, 2)、3-羟基-4-甲氧基苯甲酸甲酯 (methyl 3-hydroxy-4-methoxybenzoate, 3)、香草醛 (vanillin, 4)、罗布麻宁 (apocynin, 5)、丁香酸甲酯 (methyl syringate, 6)、松柏醛 (coniferaldehyde, 7)、3,4-二羟基-5-甲氧基苯甲酸甲酯 (methyl 3,4-dihydroxy-5-methoxybenzoate, 8)、异阿魏酸甲酯 (methyl

isoferulate, 9)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, 10)、对羟基苯乙酮 (*p*-hydroxyacetophenone, 11)、黑麦草内酯 (loliolide, 12)、(+)-去氢催吐萝芙木醇 [(+)-dehydrovomifoliol, 13]、没食子酸 (gallic acid, 14)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, 15)、3-*O*-甲基没食子酸 (3-*O*-methylgallic acid, 16)、没食子酸乙酯 (ethyl gallate, 17)、吐叶醇 (vomifoliol, 18)、3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (19)、咖啡酸 (caffeic acid, 20)、蚱蜢酮 (grasshopper ketone, 21)、花旗松素 (taxifolin, 22)、3-羟基-4,5-二甲氧基苯甲酸 (3-hydroxy-4,5-dimethoxybenzoic acid, 23)、对香豆素 (*p*-coumaric acid, 24)、丁香酸 (syringic acid, 25)、异落叶松脂素 (isolariciresinol, 26)、burselignan (27)、(1',1',2',2'-tetramethylpropyl)-1,2-benzenediol (28)、二氢山柰酚 (dihydrokaempferol, 29)、槲皮素 (quercetin, 30)、*N*-反式-阿魏酰酪胺 (*N*-*trans*-feruloyltyramine, 31)、terrestriamide (32)、(*R*)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-*N*-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-methoxyethyl] acrylamide (33)、(*Z*)-8,11,12-trihydroxy-9-octadecanoic acid (34)、9,12,13-trihydroxy-10,15-octadecadienoic acid (35)、水柏枝素 A (myricaria A, 36)、异阿魏酸 (isoferulic acid, 37)、原儿茶醛 (protocatechualdehyde, 38)、*N*-反式-阿魏酰-3-甲氧基酪胺 (*N*-*trans*-feruloyl-3-methyldopamine, 39)、山柰酚 (kaempferol, 40)、香草酸甲酯 (methyl vanillate, 41)。其中, 化合物 1 为新化合物, 命名为水柏枝脂素 A; 5 个倍半萜类成分 (12、13、18、19、21) 为首次从该属植物中分离得到; 共 26 个化合物表现出抗补

体活性, CH_{50} 为 $(0.20 \pm 0.03) \sim (4.72 \pm 0.01)$ mmol/L。

1 仪器与材料

PerkinElmer 红外分光光度计(美国 PerkinElmer 公司); Varian 核磁共振仪(1H , 400 MHz, 美国 Varian 公司); Bruker Ultrashield Plus 核磁共振仪测定(^{13}C , 150 MHz, 二维核磁共振谱, 德国 Bruker 公司); Rudolph Autopol VI 旋光仪(美国 Rudolph 公司); AB 5600⁺Q TOF 高分辨质谱仪(美国 AB 公司); Velos Pro 质谱仪(美国 Thermo Scientific 公司); Agilent 1260 分析液相色谱仪(美国 Agilent 公司); 酶标分析仪(美国 Thermo Scientific 公司)。反相半制备柱(YMC-Pack Pro C₁₈ RS, 250 mm×10 mm, 5 μ m); ODS 反相填料(ODS-A-HG, 12 nm, S=50 μ m, YMC GEL); 凝胶(Sephadex LH-20, 40~70 μ m, Amersham Pharmacia Biotech AB); 硅胶(60~80、200~300 目, 青岛海洋化工厂)。甲醇(色谱纯, 上海星可有限公司), 乙腈(色谱纯, Sigma-Aldrich 公司), 分析纯试剂(上海国药集团), 纯净水(杭州娃哈哈集团)。5×巴比妥(BBT)缓冲溶液(批号 20240118H, 上海博湖生物科技有限公司), 绵羊血(批号 20240126, 上海胜威生物科技有限公司), 溶血素母液(抗绵羊红细胞兔血清, 实验室自制), 补体(羊血敏化的豚鼠血清, 实验室自制)。

小花水柏枝于 2021 年 8 月采于西藏拉萨, 由西藏大学生态环境学院德吉副教授鉴定为小花水柏枝 *M. wardii* Marquand. 的粗枝和嫩枝叶。标本(SBZ202108-02-05)保存于复旦大学药学院天然药物学系。

2 提取与分离

将干燥的小花水柏枝(6 kg)粉碎, 用 95%乙醇(15 L/次)反复渗漉提取至颜色接近无色, 减压浓缩, 得浸膏 1.3 kg。将浸膏混悬于 3 L 蒸馏水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇(1 L/次)萃取至萃取层色浅, 分别得到石油醚部位(143 g)、醋酸乙酯部位(104 g)和正丁醇部位(306 g)。

醋酸乙酯部位(取 98 g)采用正相硅胶色谱, 以二氯甲烷-甲醇-水(1:0:0~0:1:1)为流动相梯度洗脱, 得到组分 Fr. 1~5。Fr. 2 采用硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-醋酸乙酯(0:1~1:2)梯度洗脱得到组分 Fr. 2.1~2.3。

Fr. 2.1 用硅胶色谱, 石油醚-醋酸乙酯(15:1~0:1)洗脱得到组分 Fr. 2.1.1~2.1.4。Fr. 2.1.2 经硅

胶柱色谱, 依次用二氯甲烷-石油醚(100:1)、二氯甲烷、二氯甲烷-醋酸乙酯(100:1~30:1)洗脱, 并经凝胶[二氯甲烷-甲醇(1:1)]和硅胶柱色谱[二氯甲烷-石油醚(2:1~0:1)-二氯甲烷-醋酸乙酯(100:1)]洗脱得到化合物 2(10.0 mg)和 3(3.0 mg)。Fr. 2.1.3(1.489 g)用硅胶色谱依次用二氯甲烷-石油醚-甲醇(1:1:0~50:0:1)为流动相洗脱得到组分 Fr. 2.1.3.1~2.1.3.6。Fr. 2.1.3.2 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:1~3:1)洗脱和反相制备色谱(34%乙腈水溶液, 2 mL/min)得到化合物 4(13 mg, t_R =11.0 min)。Fr. 2.1.3.5 经硅胶色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(100:1~0:100)为流动相梯度洗脱后用凝胶(二氯甲烷-甲醇 1:1), 硅胶柱色谱[石油醚-醋酸乙酯(1:1)]和制备色谱(37%乙腈水溶液, 2 mL/min)得到化合物 9(5.0 mg, t_R =21.6 min), 凝胶剩余洗脱液回收浓缩后再次经制备色谱(33%甲醇水溶液, 2 mL/min)制备得到化合物 5(11.9 mg, t_R =26.6 min)和 10(1.52 mg, t_R =22.1 min); Fr. 2.1.3.5 剩余洗脱液经制备色谱(47%甲醇水溶液, 2 mL/min)制备得到化合物 5(2.0 mg, t_R =14.0 min)、6(13.4 mg, t_R =22.0 min)、7(2.6 mg, t_R =16.0 min)。

Fr. 2.2 先经 MCI 柱(10%~100%甲醇)除去杂质, 后经硅胶色谱以二氯甲烷-甲醇(0:1~50:1)梯度洗脱和凝胶(甲醇)得到化合物 8(215.2 mg)。

Fr. 2.3 经 MCI 柱(10%~90%甲醇)和硅胶色谱[石油醚-醋酸乙酯(10:1~1:2)], 洗脱得到组分 Fr. 2.3.1~2.3.5。Fr. 2.3.2~2.3.4 分别依次经过凝胶[二氯甲烷-甲醇(1:1)]和制备色谱(2 mL/min)制备得到化合物 8(35%甲醇水溶液, 3.9 mg, t_R =28.0 min)、10(37%甲醇水溶液, 3.9 mg, t_R =19.5 min)、11(37%甲醇水溶液, 4.6 mg, t_R =23.6 min)、12(43%甲醇水溶液, 30.9 mg, t_R =21.6 min)和 13(43%甲醇水溶液, 2.2 mg, t_R =18.4 min)。Fr. 2.3.5 经过制备色谱(20%甲醇~0.1%甲酸水溶液, 2 mL/min)制备得到化合物 14(3.1 mg, t_R =11.1 min)、15(3.8 mg, t_R =21.0 min)和 16(32.7 mg, t_R =24.5 min)。

Fr. 4 以 10%~70%甲醇水溶液为流动相经 ODS 色谱得到化合物 14(10 mg), 和组分 Fr. 4.1~4.7。Fr. 4.5 经硅胶色谱以二氯甲烷-醋酸乙酯(8:1~1:3)洗脱得到 Fr. 4.5.1~4.5.5。Fr. 4.5.1~4.5.2 经凝胶色谱分离得到化合物 17(甲醇, 381.9 mg)和 20[二氯甲烷-甲醇(1:1), 3.56 mg]。Fr. 4.5.3 经硅胶

柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯(3:1~1:7.5)洗脱和制备色谱(32%甲醇水溶液,2 mL/min)得到化合物 **18** (5.9 mg, $t_R=35.0$ min) 和 **19** (2.3 mg, $t_R=24.0$ min)。Fr. 4.5.4 经制备色谱(33%甲醇水溶液,2 mL/min)得到化合物 **21** (2.8 mg, $t_R=33.7$ min)。

Fr. 4.1 经 ODS 色谱(70%~100%甲醇)得到组分 Fr. 4.1.1~4.1.3。Fr. 4.1.1~4.1.2 分别以硅胶色谱[石油醚-丙酮(含 1%乙酸)(50:1~1:1)]和凝胶(甲醇)分离后均结晶得到化合物 **37** (共 188.6 mg),其余洗脱液合并为组分 Fr. 4.1.1.1~4.1.1.2。Fr. 4.1.1.1 经硅胶色谱以石油醚-丙酮(100:1~1:1)洗脱和制备色谱(50%甲醇水溶液,2 mL/min)得到化合物 **39** (14.0 mg, $t_R=20.0$ min)。Fr. 4.1.1.2 经硅胶色谱以二氯甲烷-甲醇(100:1~17.5:1)洗脱和制备色谱(25%甲醇水溶液,2 mL/min)得到化合物 **38** (10.0 mg, $t_R=22.5$ min)。Fr. 4.1.3 经凝胶色谱(甲醇)得到化合物 **40** (153.2 mg)。

Fr. 4.6 经过硅胶柱色谱,以二氯甲烷-醋酸乙酯(50:1~1:4)洗脱得到组分 Fr. 4.6.1~4.6.5。Fr. 4.6.1 经过制备色谱(37%甲醇水溶液,2 mL/min)得到化合物 **23** (9.9 mg, $t_R=24.0$ min) 和 **12** (0.75 mg, $t_R=33.0$ min)。Fr. 4.6.2 经过凝胶[二氯甲烷-甲醇(1:1)]和制备液相色谱(2 mL/min)得到化合物 **17** (32%甲醇水溶液,4.5 mg, $t_R=32.0$ min)、**25** (22%~23%乙腈-0.1%三氟乙酸水溶液,4.0 mg, $t_R=16.9$ min)、**23** (22%~23%乙腈-0.1%三氟乙酸水溶液,6.3 mg, $t_R=24.3$ min)、**24** (22%~23%乙腈-0.1%三氟乙酸水溶液,1.9 mg, $t_R=28.7$ min)、**37** (22%~23%乙腈-0.1%三氟乙酸水溶液,5.8 mg, $t_R=37.7$ min) 和 **24** (35%甲醇-0.1%甲酸水溶液,9.2 mg, $t_R=30.0$ min)。Fr. 4.6.3 经凝胶[二氯甲烷-甲醇(1:1)]和制备色谱(38%甲醇水溶液,2 mL/min)得到化合物 **22** (19.1 mg, $t_R=21.7$ min)。Fr. 4.6.5 经凝胶色谱[二氯甲烷-甲醇(1:1)]、硅胶色谱[二氯甲烷-醋酸乙酯(5:1~1:5)]和制备液相色谱(33%甲醇水溶液,2 mL/min)得到化合物 **26** (13.3 mg, $t_R=32.0$ min) 和 **27** (1.8 mg, $t_R=24.0$ min)。

Fr. 4.7 使用硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(50:1~1:1)为流动相梯度洗脱得到化合物 **28** (9.6 mg),其余洗脱液合并后得到组分 Fr. 4.7.1~4.7.6。Fr. 4.7.3 经凝胶柱色谱(甲醇)得到化合物 **29** (5.0 mg),其余洗脱液经硅胶色谱,以二氯甲烷-醋酸乙

酯(20:1~1:10)洗脱和制备液相色谱(45%甲醇水溶液,2 mL/min)得到化合物 **31** (144.2 mg, $t_R=30.6$ min)、**32** (6.0 mg, $t_R=34.0$ min)、**1** (3.0 mg, $t_R=50.0$ min) 和 **33** (13.7 mg, $t_R=33.1$ min)。Fr. 4.7.4 经凝胶柱色谱(甲醇)得到化合物 **30** (10.0 mg)。

取少量 Fr. 5 经凝胶(甲醇)和制备液相色谱(45%甲醇水溶液,2 mL/min)得到化合物 **34** (25.0 mg, $t_R=40.0$ min) 和 **35** (18.2 mg, $t_R=36.5$ min)。取少量留样醋酸乙酯部位经制备色谱(90%~100%甲醇水溶液,2 mL/min)得到化合物 **36** (4.9 mg, $t_R=20.7$ min)。石油醚部位经硅胶色谱,以石油醚-醋酸乙酯(100:1~0:100)洗脱后经制备液相色谱(33%乙腈水溶液,2 mL/min)得到化合物 **41** (88.2 mg, $t_R=32.5$ min)。

3 抗补体活性的测定

采用溶血法,参考实验室方法^[9]测定分离的 40 个化合物的抗补体活性(化合物 **1** 因表征后剩余量不足未测),具体实验方法如下。

将 5×BBT 缓冲溶液稀释为 1×BBT 缓冲溶液。将绵羊血用 1×BBT 缓冲溶液洗至上清无色后按比例稀释成 2%绵羊血细胞(2%SRBC)。取适量溶血素母液,用 1×BBT 缓冲溶液按 1:1 000 稀释即得溶血素。取适量补体,用 1×BBT 缓冲溶液将补体稀释至最优效价(1:80)即得最优效价补体(GPS)。

将样品配制成适量初始浓度后倍比稀释至少 8 个梯度,分别加 100 μ L 稀释好的样品到对照管和测定管中,在对照管中加入 100 μ L 1×BBT 缓冲液和 100 μ L 2% SRBC 混悬液,测定管中加入 100 μ L 溶血素和 GPS 等比例的混合溶液及 100 μ L 2% SRBC 混悬液,不溶血对照管加入 250 μ L 1×BBT 缓冲液和 50 μ L 2% SRBC 混悬液,全溶血对照管加入 250 μ L 纯水和 50 μ L 2%SRBC 混悬液。37 $^{\circ}$ C 水浴孵育 35 min 后离心(4 500 r/min、4 $^{\circ}$ C) 5 min。取上清 200 μ L 于 96 孔板中,在 405 nm 下测定吸光度(A)值。肝素和苏拉明钠用作阳性对照。抗补体活性采用 50%抑制溶血所需的浓度(CH_{50})表示。

$$\text{溶血抑制率} = 1 - (A_{\text{测定}} - A_{\text{对照}}) / (A_{\text{全溶血}} - A_{\text{不溶血}})$$

4 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末或黄色油状物,易溶于甲醇,微溶于二氯甲烷, $[\alpha]_D^{20} -2.12^{\circ}$ (c 0.1, CH_3OH)。高分辨质谱(HR-ESI-MS)显示准分子离子峰 $[M-H]^-$ 490.187 3 (calcd. for $C_{28}H_{28}NO_7$, 490.187 1),确

定其分子式为 $C_{28}H_{29}NO_7$ ，不饱和度为 15。

1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) 谱 (表 1) 中主要质子信号显示有: 高场区显示 2 个甲氧基信号 [δ_H 3.88 (3H, s), 3.86 (3H, s)], 2 个相互耦合的亚甲基信号 [δ_H 2.84 (1H, dd, $J = 13.5, 6.7$ Hz), 2.80 (1H, dd, $J = 13.5, 6.7$ Hz), 2.67 (1H, m), 3.85 (1H, m)], 推测 2 个相互耦合的亚甲基可能与杂原子相连; 还有 4 个次甲基质子信号 [δ_H 4.87 (1H, m), 3.39 (1H, dd, $J = 9.2, 4.1$ Hz), 4.19 (1H, d, $J = 2.3$ Hz), 2.91 (1H, m)]; 低场区显示出 10 个苯环质子信号 [δ_H 7.06 (2H, d, $J = 8.4$ Hz), 6.77 (2H, d, $J = 8.4$ Hz), 6.97 (1H, d, $J = 1.8$ Hz), 6.84 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz), 6.78 (1H, d,

表 1 化合物 1 的核磁数据 (600/150MHz, CD_3OD)

Table 1 1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound 1 (600/150MHz, CD_3OD)

碳位	δ_C	δ_H
1	133.9	
2	110.9	6.97 (d, $J = 1.8$ Hz)
3	149.0	
4	147.2	
5	116.1	6.78 (d, $J = 8.1$ Hz)
6	119.6	6.84 (dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz)
7	85.0	4.87 (m)
8	56.2	3.39 (dd, $J = 9.2, 4.1$ Hz)
9	176.5	
1'	132.9	
2'	111.2	6.71 (d, $J = 1.9$ Hz)
3'	149.6	
4'	147.9	
5'	116.7	6.82 (d, $J = 8.1$ Hz)
6'	120.5	6.65 (dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz)
7'	68.3	4.19 (d, $J = 2.3$ Hz)
8'	48.4	2.91 (m)
9'	74.3	4.23 (dd, $J = 8.9, 7.7$ Hz) 3.59 (dd, $J = 8.9, 5.8$ Hz)
1''	130.7	
2''	131.1	7.06 (d, $J = 8.4$ Hz)
3''	116.3	6.77 (d, $J = 8.4$ Hz)
4''	157.3	
5''	116.3	6.77 (d, $J = 8.4$ Hz)
6''	131.1	7.06 (d, $J = 8.4$ Hz)
7''	33.5	2.67 (m), 2.80 (dd, $J = 13.5, 6.7$ Hz)
8''	43.4	2.84 (dd, $J = 13.5, 6.7$ Hz), 3.85 (m)
3-OCH ₃	56.4	3.88 (s)
3'-OCH ₃	56.5	3.86 (s)

$J = 8.1$ Hz), 6.82 (1H, d, $J = 8.1$ Hz), 6.71 (1H, d, $J = 1.9$ Hz), 6.65 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz)], 推测为 1 个 1,4-二取代芳环质子信号和 2 个 1,3,4-三取代芳环质子信号。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) 谱中给出了 28 个碳信号, 包括 1 个羰基碳信号 (δ_C 176.5)、18 个芳香碳信号 (δ_C 157.3, 149.6, 149.0, 147.9, 147.2, 133.9, 132.9, 131.1, 131.1, 130.7, 120.5, 119.6, 116.7, 116.3, 116.3, 116.1, 111.2, 110.9)、2 个亚甲基碳信号 (δ_C 33.5, 43.4)、1 个连氧亚甲基碳信号 (δ_C 74.3)、4 个次甲基碳信号 (δ_C 85.0, 68.3, 56.2, 48.4) 和 2 个甲氧基碳信号 (δ_C 56.4, 56.5)。查阅文献发现, 化合物 1 与化合物 (±)-4-(ethoxy(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)methyl)-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-N-(4-hydroxyphenethyl)-tetrahydrofuran-3-carboxamide^[10] (I) 结构类似, 与化合物 I 相比少了 1 个乙氧基信号, 较化合物 I 多 1 个不饱和度。通过 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 结合 HSQC 以及分子式推测化合物 1 为四氢呋喃骨架的木脂素衍生物。

在 HMBC 谱中 (图 1), H-5 与 δ_C 147.2 (C-4), H-5' 与 δ_C 147.9 (C-4'), H-3 与 δ_C 149.0 (C-3)、H-3' 与 δ_C 149.6 (C-3') 之间的相关信号, 且 NOESY 谱中显示 H-3 与 H-2, H-3' 与 H-2' 的相关信号, 说明化合物中的 2 个甲氧基信号 (H-3 和 H-3') 分别位于苯环的 3 或 3' 位, 2 个羟基位于 4 或 4' 位。HMBC 谱中的 H-7 与 δ_C 133.9 (C-1)、 δ_C 110.9 (C-2)、 δ_C 119.6 (C-6), H-7' 与 δ_C 132.9 (C-1'), δ_C 111.2 (C-2'), δ_C 120.5 (C-6'), H-7'' 与 δ_C 130.7 (C-1''), δ_C 131.1 (C-2'', 6'') 之间的相关信号及 1H - 1H COSY 谱中 H-8'' [δ_H 3.85, (1H, m)] 与 H-7'' [δ_H 2.67 (1H, m)] 的相关信号确定了 3 个苯环的连接位置, 分别是 1 位所在苯环与 7 位相连, 1' 位所在苯环与 7' 位相连, 1'' 位所在苯环与 7'' 位相连。 1H - 1H COSY 谱中出现 H-8 与 H-7、

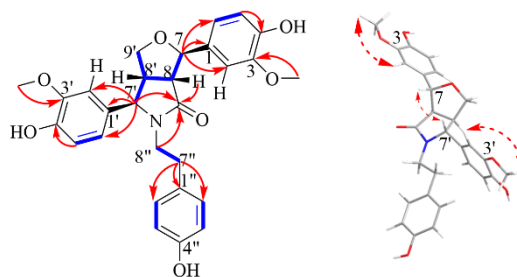


图 1 化合物 1 的 HMBC (—), 1H - 1H COSY (—) 和 NOESY (---) 相关

Fig. 1 HMBC (—), 1H - 1H COSY (—) and NOESY (---) correlations of compound 1

H-8', H-8'与 H-7'、H-9'的相关片段,进一步确认了该化合物为四氢呋喃型木脂素。HMBC 谱中还显示了 H-8、H-8''以及 H-7'与 C-9 的相关信号,确定 C-7'、C-8'、C-8、C-9 以及 N 原子形成 1 个五元环结构,且四氢呋喃环与新的五元环为骈双环结构。

化合物 **1** 的相对构型根据旋光、H-7、H-7'偶合常数, C-1、C-1'化学位移和 NOESY 谱确定。由于以甲醇为溶剂的二维核磁共振谱中部分信号被掩盖,补充了以氯仿为溶剂的一维、二维核磁共振谱。在 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) 谱中, H-7 [δ_{H} 5.06 (1H, d, $J=3.9$ Hz)]、H-7' [δ_{H} 4.02 (1H, d, $J=2.3$ Hz)] 偶合常数在 2.0~4.0 Hz, 推测 H-7、H-7'朝向相同,且与 H-8、H-8'朝向不同^[11]; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -2.12^\circ$ (c 0.1, CH_3OH), $\delta_{\text{C-1}}$ 和 $\delta_{\text{C-1'}}$ 均超过 130, 且 NOESY 谱中显示 H-7 与 H-7'相关, 结合文献报道^[12-13], 确定 H-7、H-7'为 α 朝向, H-8、H-8'为 β 朝向。至此, 确定化合物的结构为 (–)-3,6-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-5-(4-hydroxyphenethyl)hexahydro-4H-furo[3,4-c]pyrrol-4-one, 查阅数据库发现该化合物为新化合物, 命名为水柏枝脂素 A (myricarian A)。

化合物 **2**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 211 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.31 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2), 7.20 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-6), 5.85 (1H, s, -OH), 3.97 (3H, s, -OCH₃), 3.91 (3H, s, -OCH₃), 3.89 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 166.7 (C-7), 151.9 (C-5), 149.0 (C-3), 139.4 (C-4), 125.7 (C-1), 109.9 (C-2), 105.7 (C-6), 61.0 (-OCH₃), 56.1 (-OCH₃), 52.2 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **2** 为 3-羟基-4,5-二甲氧基苯甲酸甲酯。

化合物 **3**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 181 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.64 (1H, dd, $J=8.3, 1.9$ Hz, H-6), 7.55 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2), 6.95 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 5.31 (1H, s, -OH), 3.96 (3H, s, -OCH₃), 3.89 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 166.9 (C-7), 150.0 (C-3), 146.2 (C-4), 124.2 (C-6), 122.3 (C-1), 114.1 (C-5), 111.7 (C-2), 56.1 (-OCH₃), 52.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **3** 为 3-羟基-4-甲氧基苯甲酸甲酯。

化合物 **4**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 151 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.83 (1H, s, -CHO), 7.46~7.40 (2H, m, H-6, 2), 7.08~

7.01 (1H, m, H-5), 6.35 (1H, s, -OH), 3.96 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 191.0 (-CHO), 151.7 (C-4), 147.2 (C-3), 129.9 (C-1), 127.6 (C-6), 114.4 (C-5), 108.8 (C-2), 56.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **4** 为香草醛。

化合物 **5**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 165 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, dd, $J=8.3, 2.0$ Hz, H-6), 7.52 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.85 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 3.89 (3H, s, -OCH₃), 2.53 (3H, s, -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 199.5 (C-7), 153.5 (C-4), 149.1 (C-3), 130.6 (C-1), 125.2 (C-6), 115.8 (C-5), 111.9 (C-2), 56.4 (-OCH₃), 26.3 (-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **5** 为罗布麻宁。

化合物 **6**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 211 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.32 (2H, s, H-2, 6), 3.94 (6H, s, -OCH₃), 3.90 (3H, s, -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 166.9 (C-7), 146.6 (C-3, 5), 139.2 (C-4), 121.1 (C-1), 106.6 (C-2, 6), 56.4 (3, 5-OCH₃), 52.1 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **6** 为丁香酸甲酯。

化合物 **7**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 177 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.66 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-9), 7.41 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7), 7.13 (1H, d, $J=8.2$, H-5), 7.07 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-3), 6.97 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-6), 6.60 (1H, dd, $J=15.8, 7.7$ Hz, H-8), 3.96 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 193.6 (C-9), 153.1 (C-7), 148.9 (C-4), 146.9 (C-3), 126.7 (C-1), 126.5 (C-8), 124.1 (C-6), 114.9 (C-5), 109.4 (C-3), 56.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **7** 为松柏醛。

化合物 **8**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 197 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.15 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-6), 7.11 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2), 3.83 (3H, s, -OCH₃), 3.80 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 167.5 (C-7), 147.7 (C-5), 144.8 (C-3), 139.2 (C-4), 120.0 (C-1), 110.5 (C-2), 104.7 (C-6), 55.3 (-OCH₃), 51.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **8** 为 3,4-二羟基-5-甲氧基苯甲酸甲酯。

化合物 **9**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 209 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.57 (1H, d, $J=16.1$ Hz, H-7), 7.07 (1H, d, $J=2.0$ Hz,

H-2), 7.04 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, H-6), 6.94 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.31 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 3.88 (3H, s, -OCH₃), 3.76 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 169.6 (C-9), 151.6 (C-4), 148.1 (C-3), 146.6 (C-7), 128.9 (C-1), 122.8 (C-6), 115.9 (C-8), 114.8 (C-5), 112.6 (C-2), 56.4 (-OCH₃), 52.1 (-OCH₃)。以上数据结合文献报道^[21-22], 鉴定化合物 **9** 为异阿魏酸甲酯。

化合物 **10**: 白色粉末, 溶于丙酮、甲醇。ESI-MS m/z : 121 [M-H]⁻, 分子式为 C₇H₆O₂。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.76 (1H, s, -CHO), 7.81~7.74 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.95~6.87 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 192.9 (C-7), 165.3 (C-4), 133.5 (C-2, 6), 130.4 (C-1), 116.9 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[23], 鉴定化合物 **10** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **11**: 白色粉末, 溶于丙酮、甲醇。ESI-MS m/z : 135 [M-H]⁻, 分子式为 C₈H₈O₂。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.92~7.85 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 6.86~6.81 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3, 5), 2.52 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 199.6 (C-7), 164.0 (C-4), 132.2 (C-2, 6), 130.3 (C-1), 116.3 (C-3, 5), 26.3 (-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **11** 为对羟基苯乙酮。

化合物 **12**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 195 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₁H₁₆O₃, $[\alpha]_D^{20} -92.9^\circ$ (c 0.13, CH₃OH)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.67 (1H, s, H-7), 4.31 (1H, m, H-3), 2.46 (1H, dt, $J = 13.7, 2.7$ Hz, H-4b), 1.98 (1H, dt, $J = 14.5, 2.7$ Hz, H-2b), 1.77 (3H, s, H-11), 1.76~1.71 (1H, dd, $J = 13.7, 3.9$ Hz, H-4a), 1.53 (1H, dd, $J = 14.5, 3.8$ Hz, H-2a), 1.45 (3H, s, H-9), 1.25 (3H, s, H-10); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 183.0 (C-6), 172.3 (C-8), 112.7 (C-7), 87.1 (C-5), 66.6 (C-3), 47.2 (C-2), 45.6 (C-4), 36.0 (C-1), 30.6 (C-10), 27.0 (C-11), 26.4 (C-9)。以上数据与文献报道数据一致^[25], 故鉴定化合物 **12** 为黑麦草内酯。

化合物 **13**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 267 [M+COOH-H]⁻, 分子式为 C₁₃H₁₈O₃, $[\alpha]_D^{20} +44.6^\circ$ (c 0.13, CH₃OH)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.00 (1H, dd, $J = 15.8, 0.7$ Hz, H-7), 6.43 (1H, dd, $J = 15.8, 0.7$ Hz, H-8), 5.93 (1H, s, H-4), 2.61 (1H, d, $J = 17.1$ Hz, H-2b), 2.30 (3H, s, H-10), 2.27 (1H, d, $J = 17.1$ Hz, H-2b), 1.89 (3H, s, H-13), 1.06 (3H, s, H-11), 1.01 (3H,

s, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 199.3 (C-9), 199.0 (C-3), 163.3 (C-5), 147.0 (C-7), 130.3 (C-8), 126.6 (C-4), 78.6 (C-6), 49.1 (C-2), 41.2 (C-1), 26.2 (C-10), 23.3 (C-12), 22.1 (C-11), 17.7 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **13** 为 (+)-去氢催吐萝芙木醇。

化合物 **14**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 169 [M-H]⁻, 分子式为 C₇H₆O₅。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.05 (2H, d, $J = 0.7$ Hz, H-2, 6); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 170.2 (C-7), 146.3 (C-3, 5), 139.5 (C-4), 121.8 (C-1), 110.2 (C-2, 6)。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **14** 为没食子酸。

化合物 **15**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 153 [M-H]⁻, 分子式为 C₇H₆O₄。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.42 (2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-2, H-6), 6.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 170.7 (-COOH), 151.4 (C-4), 146.1 (C-3), 124.0 (C-1), 123.9 (C-6), 117.8 (C-2), 115.8 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[28], 故鉴定化合物 **15** 为原儿茶酸。

化合物 **16**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 183 [M-H]⁻, 分子式为 C₈H₈O₅。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.19 (1H, s, H-6), 7.18 (1H, s, H-2), 3.86 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 170.4 (C-7), 149.1 (C-5), 146.2 (C-3), 140.5 (C-4), 122.1 (C-11), 112.2 (C-2), 106.4 (C-6), 56.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **16** 为 3-*O*-甲基没食子酸。

化合物 **17**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 197 [M-H]⁻, 分子式为 C₉H₁₀O₅。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.04 (2H, d, $J = 0.8$ Hz, H-2, 6), 4.26 (2H, qd, $J = 7.1, 0.8$ Hz, H-1'), 1.33 (3H, td, $J = 7.1, 0.8$ Hz, H-2'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 168.6 (C-7), 146.1 (C-3, 5), 139.7 (C-4), 121.8 (C-1), 110.1 (C-2, 6), 61.7 (C-2'), 14.7 (C-1')。以上数据与文献报道一致^[30], 故鉴定化合物 **17** 为没食子酸乙酯。

化合物 **18**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 269 [M+COOH-H]⁻, 分子式为 C₁₃H₂₀O₃, $[\alpha]_D^{20} +148.9^\circ$ (c 0.19, CH₃OH)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.87 (1H, s, H-4), 5.79 (1H, dd, $J = 4.2, 0.7$ Hz, H-7), 5.78 (1H, m, H-8), 4.32 (1H, m, H-9), 2.48 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-2a), 2.16 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-2b), 1.91 (3H, s, H-11), 1.24 (3H, dd, $J = 6.4, 0.7$ Hz, H-10), 1.04 (3H, s, H-12), 1.02 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz,

CD₃OD) δ : 201.3 (C-3), 167.5 (C-5), 137.0 (C-8), 130.0 (C-7), 127.2 (C-4), 80.0 (C-6), 68.7 (C-9), 50.8 (C-2), 42.5 (C-1), 24.5 (C-13), 23.9 (C-10), 23.5 (C-12), 19.6 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[31], 故鉴定化合物 **18** 为吐叶醇。

化合物 **19**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 241 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₃H₂₂O₄, [α]_D²⁰ + 46.1° (c 0.09, CH₃OH)。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.46 (1H, d, J = 16.3 Hz, H-7), 6.35 (1H, d, J = 16.3 Hz, H-8), 4.15~4.10 (1H, m, H-3), 2.31 (3H, s, -CH₃), 2.04 (1H, dd, J = 14.1, 3.4 Hz, H-2a), 1.84 (1H, dd, J = 14.3, 3.5 Hz, H-2b), 1.75 (1H, ddd, J = 14.2, 4.6, 1.8 Hz, H-4a), 1.61 (1H, ddd, J = 14.3, 4.6, 1.8 Hz, H-4b), 1.25 (3H, s, -CH₃), 1.13 (3H, s, -CH₃), 0.90 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 199.7 (C-9), 151.4 (C-8), 130.1 (C-7), 79.6 (C-6), 76.0 (C-5), 67.4 (C-3), 42.6 (C-2), 39.8 (C-4), 37.7 (C-1), 27.5 (C-11), 26.4 (C-13), 25.7 (C-12), 24.9 (C-10)。结合文献报道^[32], 鉴定化合物 **19** 为 3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one。

化合物 **20**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 179 [M-H]⁻, 分子式为 C₉H₈O₄。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.52 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 7.03 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, J = 8.1, 2.1 Hz, H-6), 6.77 (1H, dd, J = 8.1, 0.8 Hz, H-5), 6.21 (1H, dd, J = 15.9, 0.8 Hz, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 171.1 (C-9), 149.5 (C-4), 147.1 (C-7), 146.9 (C-3), 127.9 (C-1), 122.9 (C-6), 116.6 (C-8), 115.7 (C-2), 115.1 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **20** 为咖啡酸。

化合物 **21**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 247 [M+Na]⁺, 分子式为 C₁₃H₂₀O₃, [α]_D²⁰ + 29.5° (c 0.14, CH₃OH)。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.83 (1H, s, H-8), 4.21 (1H, tt, J = 11.5, 4.1 Hz, H-4), 2.23~2.17 (1H, m, H-5a), 2.19 (3H, s, -CH₃), 1.93 (1H, ddd, J = 12.6, 4.3, 2.1 Hz, H-5b), 1.38 (7H, m, H-11, 12, 3a), 1.37~1.30 (1H, m, H-3b), 1.15 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 211.4 (C-7), 200.8 (C-9), 119.9 (C-6), 101.0 (C-8), 72.3 (C-5), 64.3 (C-3), 49.8 (C-4), 49.6 (C-2), 36.9 (C-1), 32.2 (C-12), 30.7 (C-13), 29.2 (C-11), 26.4 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[33], 故鉴定化合物 **21** 为蚱蜢酮。

化合物 **22**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 303 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₅H₁₂O₇。 ¹H-NMR (400 MHz,

CD₃OD) δ : 6.96 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2'), 6.84 (1H, dd, J = 8.1, 2.0 Hz, H-6'), 6.80 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 5.92 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 5.88 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 4.92 (1H, m, H-2), 4.50 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 197.0 (C-4), 167.3 (C-8a), 163.9 (C-7), 163.1 (C-5), 145.7 (C-3'), 144.9 (C-4'), 128.5 (C-1'), 119.5 (C-6'), 114.7 (C-5'), 114.5 (C-2'), 100.4 (C-6), 95.9 (C-8), 94.9 (C-4a), 83.7 (C-2), 72.3 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[34], 故鉴定化合物 **22** 为花旗松素。

化合物 **23**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 197 [M-H]⁻, 分子式为 C₉H₁₀O₅。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.18 (1H, dd, J = 2.0, 0.8 Hz, H-2), 7.17 (1H, dd, J = 2.0, 0.8 Hz, H-6), 3.87 (3H, s, -OCH₃), 3.84 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 169.7 (C-7), 154.4 (C-3), 151.6 (C-5), 142.0 (C-4), 127.3 (C-1), 112.4 (C-6), 106.4 (C-2), 61.2 (-OCH₃), 56.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[35], 故鉴定化合物 **23** 为 3-羟基-4,5-二甲氧基苯甲酸。

化合物 **24**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 163 [M-H]⁻, 分子式为 C₉H₈O₃。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.59 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 7.48~7.41 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.83~6.77 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.28 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 169.9 (C-9), 159.7 (C-4), 145.0 (C-7), 129.7 (C-3), 129.6 (C-5), 125.9 (C-1), 115.4 (C-2), 115.3 (C-6), 114.6 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[36], 故鉴定化合物 **24** 为对香豆素。

化合物 **25**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 197 [M-H]⁻, 分子式为 C₉H₁₀O₅。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.33 (2H, d, J = 0.7 Hz, H-2, 6), 3.88 (6H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 167.0 (-COOH), 148.9 (C-3, 5), 141.9 (C-4), 122.0 (C-1), 108.4 (C-2, 6), 56.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[35], 故鉴定化合物 **25** 为丁香酸。

化合物 **26**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 359 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₀H₂₄O₆, [α]_D²⁰ + 3.39° (c 0.11, CH₃OH)。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.74 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 6.67 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.65 (1H, s, H-2'), 6.61 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-5), 6.18 (1H, s, H-5'), 3.82 (1H, s, H-7), 3.80 (3H, s, -OCH₃), 3.77 (3H, s, -OCH₃), 3.73~3.63 (3H, m, H-9'a, 9a, 9b), 3.40 (1H, m, H-9'b), 2.78 (2H, d, J = 7.7 Hz, H-7'),

2.08~1.95 (1H, m, H-8'), 1.76 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 147.6 (C-3), 145.8 (C-3'), 144.6 (C-4), 143.9 (C-4'), 137.3 (C-1), 132.8 (C-6'), 127.6 (C-1'), 121.8 (C-6), 116.0 (C-5'), 114.6 (C-5), 112.4 (C-2), 111.0 (C-2'), 64.6 (C-9'), 60.8 (C-9), 55.1 (-OCH₃), 55.0 (-OCH₃), 46.7 (C-7), 46.6 (C-8), 38.6 (C-8'), 32.2 (C-7'). 以上数据与文献报道一致^[37], 故鉴定化合物 **26** 为异落叶松脂素。

化合物 **27**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 359 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -2.56^\circ$ (c 0.08, CH_3OH)。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.70 (1H, s, H-2'), 6.67 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.65 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5), 6.45 (1H, dd, $J=8.1, 2.0$ Hz, H-6), 6.35 (1H, s, H-5'), 4.20 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-7), 3.83 (3H, s, -OCH₃), 3.75 (3H, s, -OCH₃), 3.63~3.55 (2H, m, H-9'), 3.52 (1H, dd, $J=9.4, 5.1$ Hz, H-9a), 3.39 (1H, m, H-9b), 2.99~2.89 (1H, m, H-7'a), 2.64 (1H, dd, $J=16.0, 8.1$ Hz, H-7'b), 2.04 (2H, m, H-8', 8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 148.3 (C-3), 147.9 (C-3'), 145.9 (C-4), 145.6 (C-4'), 136.0 (C-1), 133.2 (C-6'), 128.5 (C-1'), 124.1 (C-6), 117.2 (C-5'), 115.5 (C-5), 115.3 (C-2), 112.4 (C-2'), 65.6 (C-9'), 63.5 (C-9), 56.9 (3, 3'-OCH₃), 46.7 (C-7), 44.8 (C-8), 35.6 (C-8'), 33.1 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[38], 故鉴定化合物 **27** 为 burselignan。

化合物 **28**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 207 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.31 (1H, dd, $J=2.4, 0.9$ Hz, H-3), 7.09 (1H, ddd, $J=8.2, 2.5, 1.0$ Hz, H-5), 6.61 (1H, dd, $J=8.2, 1.0$ Hz, H-6), 1.43 (6H, s, H-6', 7'), 1.31 (6H, s, H-4', 5'), 1.27 (3H, s, H-3'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 151.8 (C-1), 143.0 (C-2), 135.2 (C-4), 124.1 (C-3), 123.5 (C-5), 115.9 (C-6), 34.7 (C-1'), 34.3 (C-2'), 31.6 (C-4', 5'), 29.7 (C-3', 6', 7')。以上数据与文献报道一致^[39], 故鉴定化合物 **28** 为 4-(1',1',2',2'-tetramethylpropyl)-1,2-benzenediol。

化合物 **29**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 287 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.35 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.92 (1H, dd, $J=2.0, 0.7$ Hz, H-8), 5.88 (1H, dd, $J=2.0, 0.7$ Hz, H-6), 4.98 (1H, d, $J=11.6$ Hz, H-2), 4.54 (1H, d, $J=11.6$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 197.1 (C-4), 167.3 (C-7),

163.9 (C-5), 163.2 (C-9), 157.8 (C-4'), 129.0 (C-2', 6'), 127.9 (C-1'), 114.7 (C-3', 5'), 100.5 (C-10), 95.9 (C-6), 94.9 (C-8), 83.6 (C-2), 72.2 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[34], 故鉴定化合物 **29** 为二氢山柰酚。

化合物 **30**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 301 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.69 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2'), 7.55 (1H, dd, $J=8.5, 2.2$ Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.42 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.20 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 176.3 (C-4), 164.3 (C-7), 160.9 (C-5), 156.6 (C-9), 147.3 (C-3'), 147.2 (C-2), 145.4 (C-4'), 136.2 (C-3), 122.4 (C-1'), 120.4 (C-6'), 116.0 (C-2'), 115.5 (C-5'), 103.5 (C-10), 98.6 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[34], 故鉴定化合物 **30** 为槲皮素。

化合物 **31**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 312 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.44 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H-b), 7.09 (1H, d, $J=1.9$ Hz, -CONH-), 7.06~7.02 (2H, m, H-3', 6'), 7.01 (1H, dd, $J=8.1, 2.0$ Hz, H-6''), 6.79 (1H, dd, $J=8.2, 0.7$ Hz, H-3''), 6.76~6.66 (2H, m, H-2', 5'), 6.40 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H-a), 3.85 (3H, s, -OCH₃), 3.50~3.42 (2H, m, H-2), 2.74 (2H, t, $J=7.3$ Hz, H-1); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 167.8 (C-1), 155.5 (C-4'), 148.5 (C-1'), 147.9 (C-4'), 140.7 (C-2), 129.9 (C-1'), 129.4 (C-2'', 6''), 126.9 (C-3'), 121.9 (C-6'), 117.4 (C-2'), 115.1 (C-5'), 114.9 (C-3'', 5''), 110.2 (C-3), 55.0 (-OCH₃), 41.2 (C-a), 34.4 (C-b)。以上数据与文献报道一致^[40], 故鉴定化合物 **31** 为 *N*-反式-阿魏酰酪胺。

化合物 **32**: 白色油状物, ESI-MS m/z : 326 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.92 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.49 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H-7), 7.17 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2), 7.06 (1H, dd, $J=8.1, 2.0$ Hz, H-6), 6.87 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.81 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 6.62 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H-8), 4.75 (2H, s, H-8'), 3.90 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 193.3 (C-7'), 168.1 (C-9), 163.1 (C-4'), 148.6 (C-4), 147.9 (C-3), 141.2 (C-7), 130.2 (C-2', 6'), 126.8 (C-1), 126.6 (C-1'), 122.0 (C-6), 117.0 (C-8), 115.1 (C-3', 5'), 115.0 (C-5), 110.2 (C-2), 55.0 (-OCH₃), 45.8 (C-8')。以上数据与文献报道一致^[41], 故鉴定化合物 **32** 为 terrestriamide。

化合物 **33**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 342 $[\text{M}-$

$\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_5$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 20.0^\circ$ (c 0.1, CH_3OH)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.44 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 7.17 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.13 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.03 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3'), 6.79 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.48 (1H, dd, $J = 15.7, 0.6$ Hz, H-8), 4.25 (1H, dd, $J = 8.4, 4.5$ Hz, H-7'), 3.89 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.51 (1H, dd, $J = 13.7, 4.6$ Hz, H-8'a), 3.40 (1H, dd, $J = 13.7, 8.3$ Hz, H-8'b), 3.21 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 167.8 (C-9), 157.2 (C-4'), 148.5 (C-4), 147.9 (C-3), 140.8 (C-7), 130.1 (C-1'), 127.8 (C-2', 6'), 126.9 (C-1), 121.9 (C-6), 117.3 (C-8), 115.1 (C-5), 114.9 (C-3', 5'), 110.1 (C-2), 81.9 (C-7'), 55.4 ($-\text{OCH}_3$), 55.0 ($-\text{OCH}_3$), 45.7 (C-8')。以上数据与文献报道一致^[42-43], 故鉴定化合物 **33** 为 (*R*)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-*N*-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-methoxyethyl]acrylamide。

化合物 **34**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 329 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.56 (2H, dd, $J = 4.0, 2.4$ Hz, H-9, 10), 3.90 (1H, m, H-8), 3.77 (1H, dt, $J = 4.1, 2.1$ Hz, H-11), 3.23 (1H, ddd, $J = 8.3, 5.8, 2.4$ Hz, H-12), 2.18 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 1.69~1.08 (20H, m, H-3~8, 13~17), 0.85 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 174.9 (C-1), 135.0 (C-10), 129.9 (C-9), 74.7 (C-11), 74.2 (C-12), 71.0 (C-8), 37.9 (C-7), 34.1 (C-2), 32.3 (C-16), 32.0 (C-13), 29.5 (C-5), 29.3 (C-15), 29.0 (C-4), 25.6 (C-14), 25.4 (C-6), 25.0 (C-3), 22.6 (C-17), 14.4 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[44], 故鉴定化合物 **34** 为 (*Z*)-8,11,12-trihydroxy-9-octadecanoic acid。

化合物 **35**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 327 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.73~5.70 (2H, m, H-10, 11), 5.47~5.44 (2H, m, H-15, 16), 4.05 (1H, m, H-9), 3.96 (1H, t, $J = 5.2$ Hz, H-12), 3.45 (1H, ddd, $J = 8.3, 5.6, 4.3$ Hz, H-13), 2.35 (1H, ddd, $J = 15.1, 6.3, 4.6$ Hz, H-14a), 2.27 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 2.18~2.09 (1H, m, H-14b), 2.08 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-17a), 2.07-2.03 (1H, m, H-17b), 1.64~1.26 (16H, m, H-2~8), 0.96 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 177.7 (C-1), 136.6 (C-10), 134.4 (C-16), 131.1 (C-11), 126.4 (C-15), 75.9 (C-13), 75.8 (C-12), 73.1 (C-9), 38.4 (C-8), 35.0 (C-2), 31.6 (C-14), 30.6 (C-4), 30.4 (C-5), 30.2 (C-

6), 26.5 (C-7), 26.1 (C-3), 21.7 (C-17), 14.6 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[45], 故鉴定化合物 **35** 为 9,12,13-trihydroxy-10,15-octadecadienoic acid。

化合物 **36**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 617 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{O}_6$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 19.88^\circ$ (c 0.17, CH_3OH)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.52 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-3'), 7.04 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.94 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.30 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2'), 5.53 (1H, m, H-15), 4.72 (1H, d, $J = 2.9$ Hz, H-3), 2.40 (2H, m, H-16a, 18), 2.00 (3H, m, H-16b, 2), 1.79 (1H, m, H-7a), 1.70 (1H, m, H-22a), 1.67 (1H, m, H-12a), 1.65 (1H, m, H-11b), 1.60 (2H, m, H-12b, 21a), 1.58 (2H, m, H-9, H-6a), 1.55 (1H, m, H-11a), 1.50 (1H, m, H-22b), 1.40 (2H, m, H-6b, 7b), 1.32 (3H, m, H-1, H-5), 1.23 (1H, m, H-19a), 1.10 (1H, m, H-19b), 1.05 (1H, m, H-21b), 0.96 (9H, m, $-\text{CH}_3$), 0.94 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 0.93 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 0.92 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 0.89 (3H, s, $-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 181.8 (C-28), 169.0 (C-1'), 161.9 (C-14), 149.6 (C-4'), 146.8 (C-3'), 146.7 (C-3''), 127.8 (C-1''), 123.0 (C-6'), 118.0 (C-5'), 116.6 (C-15), 115.7 (C-2'), 115.3 (C-2''), 79.6 (C-3), 52.2 (C-17), 51.8 (C-5), 50.6 (C-9), 43.1 (C-18), 42.5 (C-7), 40.4 (C-8), 39.3 (C-4), 38.6 (C-13), 37.9 (C-10), 36.7 (C-1), 34.9 (C-19), 34.7 (C-21), 34.4 (C-12), 32.9 (C-16), 32.5 (C-29), 32.2 (C-22), 30.2 (C-20), 29.4 (C-30), 28.5 (C-23), 26.8 (C-26), 23.8 (C-2), 23.0 (C-27), 22.3 (C-24), 19.7 (C-6), 18.5 (C-11), 15.9 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[46], 故鉴定化合物 **36** 为水柏枝素 A。

化合物 **37**: 白色结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 193 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.55 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.06 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5), 7.04 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, H-2), 6.94 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 6.26 (1H, dd, $J = 15.9, 0.8$ Hz, H-8), 3.88 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 170.9 (C-9), 151.5 (C-4), 148.1 (C-2), 146.7 (C-7), 129.0 (C-1), 122.7 (C-6), 116.7 (C-8), 114.8 (C-5), 112.6 (C-2), 56.4 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **37** 为异阿魏酸。

化合物 **38**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 137 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 9.69 (1H, s, H-7), 7.33~7.28 (2H, m, H-2, 6), 6.91

(1H, d, $J=7.9$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 191.7 (C-7), 152.4 (C-4), 145.8 (C-3), 129.4 (C-1), 125.0 (C-6), 114.9 (C-2), 113.9 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[47], 故鉴定化合物 **38** 为原儿茶醛。

化合物 **39**: 白色油状物, ESI-MS m/z : 342 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.44 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H-7), 7.11 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2), 7.02 (1H, dd, $J=8.2, 1.9$ Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2'), 6.79 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5), 6.72 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, dd, $J=8.0, 1.9$ Hz, H-6'), 6.41 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H-8), 3.87 (3H, s, -OCH₃), 3.82 (3H, s, -OCH₃), 3.48 (2H, dd, $J=7.9, 6.7$ Hz, H-8'), 2.76 (2H, t, $J=7.9$ Hz, H-7'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 169.2 (C-9), 149.9 (C-4), 149.3 (C-3), 148.9 (C-4'), 146.0 (C-3'), 142.0 (C-7), 132.0 (C-1'), 128.3 (C-1), 123.2 (C-6), 122.3 (C-6'), 118.8 (C-8), 116.5 (C-5), 116.2 (C-5'), 113.4 (C-2'), 111.5 (C-2), 56.4 (-OCH₃), 56.3 (-OCH₃), 42.5 (C-8'), 36.2 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[48], 故鉴定化合物 **39** 为 *N*-反式-阿魏酰-3-甲氧基酪胺。

化合物 **40**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 285 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.10 (2H, dd, $J=6.8, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, dd, $J=6.8, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, dd, $J=2.1, 0.8$ Hz, H-8), 6.18 (1H, dd, $J=2.0, 0.7$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 176.0 (C-4), 164.2 (C-7), 161.2 (C-9), 159.2 (C-4'), 156.9 (C-5), 146.7 (C-2), 135.8 (C-3), 129.3 (C-2', 6'), 122.3 (C-1'), 114.9 (C-3', 5'), 103.2 (C-10), 97.9 (C-6), 93.1 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[49], 故鉴定化合物 **40** 为山柰酚。

化合物 **41**: 白色结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 181 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.66 (1H, dd, $J=8.3, 1.9$ Hz, H-5), 7.57 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2), 6.96 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-6), 3.97 (3H, s, -OCH₃), 3.91 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 166.9 (C-7), 150.0 (C-3), 146.2 (C-4), 124.2 (C-6), 122.3 (C-1), 114.1 (C-5), 111.7 (C-2), 56.1 (-OCH₃), 52.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[50], 故鉴定化合物 **41** 为香草酸甲酯。

5 抗补体活性

采用溶血法对化合物 **2**~**41** 的抗补体活性进行了检测, 结果见表 2。共有 26 个化合物具有抗补体活性。其中, 16 个酚酸及其衍生物中有 13 个化合

表 2 40 个化合物的抗补体活性结果 ($n=3$)

Table 2 Anti-complementary activity of 40 compounds

$(n=3)$			
化合物	$\text{CH}_{50}/(\text{mmol L}^{-1})$	化合物	$\text{CH}_{50}/(\text{mmol L}^{-1})$
2 ^a	1.59 ± 0.06	23 ^a	2.54 ± 0.12
3 ^a	—	24 ^d	4.11 ± 0.05
4 ^a	4.65 ± 0.58	25 ^a	4.01 ± 0.04
5 ^a	2.54 ± 0.36	26 ^c	2.45 ± 0.01
6 ^a	0.78 ± 0.03	27 ^c	0.21 ± 0.01
7 ^d	0.75 ± 0.05	28 ^g	—
8 ^a	0.92 ± 0.38	29 ^b	1.01 ± 0.05
9 ^d	1.95 ± 0.05	30 ^b	0.52 ± 0.02
10 ^a	2.75 ± 0.85	31 ^e	3.54 ± 0.01
11 ^a	1.10 ± 0.16	32 ^e	0.68 ± 0.05
12 ^f	—	33 ^e	—
13 ^f	—	34 ^g	—
14 ^a	3.05 ± 0.02	35 ^g	—
15 ^a	1.02 ± 0.16	36 ^f	0.34 ± 0.08
16 ^a	—	37 ^d	—
17 ^a	4.72 ± 0.01	38 ^a	0.20 ± 0.03
18 ^f	—	39 ^e	3.91 ± 0.02
19 ^f	—	40 ^b	0.53 ± 0.16
20 ^d	—	41 ^a	—
21 ^f	—	苏拉明钠	0.02 ± 0.01
22 ^b	1.49 ± 0.01	肝素	$20.21 \pm 2.00^*$

*肝素单位: $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; a-酚酸及其衍生物; b-黄酮类化合物; c-木脂素类化合物; d-苯丙素类化合物; e-酚酰胺类化合物; f-萜类化合物; g-其他类化合物; “—”表示无抗补体活性。

*heparin: $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; a-phenolic acid derivatives; b-flavonoids; c-lignans; d-phenylpropanoids; e-phenolic amides; f-terpenoids; g-other compounds; “—”means no anti-complementary activity.

物 (**2**、**4**~**6**、**8**、**10**~**11**、**14**~**15**、**17**、**23**、**25**、**38**) 具有补体抑制活性, CH_{50} 值为 (0.20 ± 0.03) ~ (4.72 ± 0.01) mmol/L。黄酮类化合物 (**22**、**29**、**30**、**40**) 全部有活性, 且均低于 1.5 mmol/L。木脂素类化合物 **26**、**27** 的 CH_{50} 值分别为 (2.45 ± 0.01) mmol/L 和 (0.21 ± 0.01) mmol/L。4 个酚酰胺类化合物中 **32** 活性较强, CH_{50} 为 (0.68 ± 0.05) mmol/L, **31** 和 **39** 活性较弱, CH_{50} 值分别为 (3.54 ± 0.01) mmol/L 和 (3.91 ± 0.02) mmol/L, 而 **33** 无活性, 提示 7'位酯化有助于提高酚酰胺化合物的活性。萜类化合物只有 **36** 表现出抗补体活性, CH_{50} 为 (0.34 ± 0.08) mmol/L, 3 个苯丙素 (**7**、**9**、**24**) 表现出抗补体活性, CH_{50} 值为 (0.75 ± 0.05) ~ (4.11 ± 0.05) mmol/L。上述结果提示酚酸及其衍生物和黄酮类成分可能为水柏枝发挥清热解毒药效的主要活性物质。

6 讨论

本研究从小花水柏枝的 95%乙醇提取物中分离并鉴定了 41 个化合物, 包括 16 个酚酸及其衍生物、4 个黄酮类成分、4 个酚酰胺类成分、6 个萜类成分、5 个苯丙素类成分、3 个木脂素类成分和 3 个其他类成分, 其中化合物 1 为新化合物, 丰富了水柏枝属的化学成分。体外活性测定结果表明, 小花水柏枝中包含多类抗补体活性成分, 其中酚酸及其衍生物和黄酮类为主要活性成分, 为小花水柏枝的资源开发利用及藏药水柏枝的质量控制奠定了基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草-藏药卷 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002: 116-117.
- [2] 罗达尚. 晶珠本草正本诠释 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2018, 1081-1082.
- [3] 宇妥·元丹贡布等著. 马世林等译注. 四部医典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987, 237.
- [4] Li S, Dai S J, Chen R Y, *et al.* Triterpenoids from the stems of *Myricaria paniculata* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2005, 7(3): 253-257.
- [5] Liu J B, Ding Y S, Zhang Y, *et al.* Anti-inflammatory hydrolyzable tannins from *Myricaria bracteata* [J]. *J Nat Prod*, 2015, 78(5): 1015-1025.
- [6] 樊利娜, 张鑫, 南星梅, 等. 民族药水柏枝的现代药理研究进展 [A]. //第四届中医药现代化国际科技大会论文集 [C]. 成都: 国家中医药管理局, 2013: 1-5.
- [7] Zhuang Y Y, Liu J B, Ma P, *et al.* Tamarixinin A alleviates joint destruction of rheumatoid arthritis by blockade of MAPK and NF- κ B activation [J]. *Front Pharmacol*, 2017, 8: 538.
- [8] Wang X J, Jiao Y K, Zhu H Y, *et al.* Exploring the anticomplement components from *Fagopyrum dibotrys* for the treatment of H1N1-induced acute lung injury by UPLC-Triple-TOF-MS/MS [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2023, 223: 115158.
- [9] Zheng H C, Lu Y, Chen D F. Anticomplement compounds from *Polygonum chinense* [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2018, 28(9): 1495-1500.
- [10] Huang W J, Li C, Wang Y H, *et al.* Anti-inflammatory lignanamides and monoindoles from *Alocasia macrorrhiza* [J]. *Fitoterapia*, 2017, 117: 126-132.
- [11] 王丹, 尉捷, 许欣然, 等. 天然双四氢呋喃类木脂素化合物的化学研究进展 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(8): 226-234.
- [12] 阎新佳, 江园园, 温静, 等. 连翘中双四氢呋喃木脂素类化学成分及其波谱特征 [J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(6): 995-999.
- [13] Xu K, Yang Y N, Feng Z M, *et al.* Six new compounds from *Atractylodes lancea* and their hepatoprotective activities [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2016, 26(21): 5187-5192.
- [14] Harkat H, Haba H, Marcourt L, *et al.* An unusual lignan sulfate and aromatic compounds from *Frankenia thymifolia* Desf [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2007, 35(3): 176-179.
- [15] 李奕星, 左文健, 王辉, 等. 异叶三宝木枝条的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2012, 22(2): 120-123.
- [16] 张瑛, 袁怡, 崔保松, 等. 宽苞水柏枝醋酸乙酯部位化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(8): 1019-1023.
- [17] Jeong G H, Kim T H. New anti-glycative lignans from the defatted seeds of *Sesamum indicum* [J]. *Molecules*, 2023, 28(5): 2255.
- [18] Schievano E, Morelato E, Facchin C, *et al.* Characterization of markers of botanical origin and other compounds extracted from unifloral honeys [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(8): 1747-1755.
- [19] 肖碟, 许浩楠, 王浩鑫, 等. 白枳椇的化学成分研究 [J]. 中草药, 2024, 55(1): 38-42.
- [20] 万春鹏, 周寿然. 红槭树树枝化学成分及抗氧化活性研究 [J]. 林产化学与工业, 2013, 33(5): 93-96.
- [21] Jeong D M, Jung H A, Kang H S, *et al.* Peroxynitrite scavengers from *Phellinus linteus* [J]. *Nat Prod Sci*, 2008, 14(1): 1-11.
- [22] 周媛媛, 宋红娟, 郭爽, 等. 北青龙衣乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中医药信息, 2018, 35(5): 46-48.
- [23] 张明明, 汪钰善, 饶有娣, 等. 枸棘枝叶中化学成分及其抗类风湿性关节炎活性研究 [J]. 中草药, 2024, 55(10): 3248-3254.
- [24] 邱鹰昆, 窦德强, 吉川雅之, 等. 仙人掌肉质茎的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2005, 22(4): 263-266.
- [25] 纪明昌, 肖世基, 蒋舜媛, 等. 石柑子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(1): 28-32.
- [26] 葛雯, 陈建伟, 李祥, 等. 三白草地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2023, 54(11): 3417-3423.
- [27] 刘佳宝, 张瑛, 崔保松, 等. 宽苞水柏枝化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(19): 2661-2665.
- [28] 范锡玲, 曹彦刚, 焦新棉, 等. 中麻黄中 2 个新天然产物 [J]. 中草药, 2024, 55(6): 1899-1907.
- [29] 齐晶晶, 晏永明, 汪成祥, 等. 黑果枸杞化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2018, 30(3): 345-353.
- [30] Xu T, Lou Y, Ge Y, *et al.* A new monoterpene rhamnoside from *Cercis glabra* legumes [J]. *Rec Nat Prod*, 2023(2): 335-342.

- [31] 周永强, 赵春丽, 殷鑫, 等. 小花清风藤醇提物的化学成分及体外抗氧化活性研究 [J]. 中国药房, 2022, 33(5): 530-534.
- [32] 石旭柳, 闫建昆, 丁丽琴, 等. 杜仲叶中倍半萜及降碳倍半萜的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2021, 31(1): 8-16.
- [33] Ahmed A, Li W, Zhang J S, *et al.* A new bisabolane sesquiterpenoid and a new abietane diterpenoid from *Cephalotaxus sinensis* [J]. *Nat Prod Res*, 2018, 32(2): 175-181.
- [34] 汤迎湛, 刘菊妍, 江振洲, 等. 土茯苓总苷化学成分研究 [J]. 中草药, 2022, 53(22): 6977-6984
- [35] 周梯强, 符前雨, 李彬, 等. 小罗伞乙酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 军事医学, 2022, 46(3): 209-212.
- [36] Xu D, Song H Z, Xu J L, *et al.* Ligulaveitnoid A, a new phenylpropanoid from rhizomes and roots of *Ligularia veitchiana* [J]. *Nat Prod Res*, 2022, 36(3): 701-706.
- [37] Wang W D, Jiang L, Zhu Y H, *et al.* Bioactivity-guided isolation of cyclooxygenase-2 inhibitors from *Saussurea obvallata* (DC.) Edgew. Using affinity solid phase extraction assay [J]. *J Ethnopharmacol*, 2022, 284: 114785.
- [38] 江程, 顾琼. 黑面神乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(6): 987-995.
- [39] Güvenalp Z, Özbek H, Dursunoğlu B, *et al.* α -Amylase and α -glucosidase inhibitory activities of the herbs of *Artemisia dracuncululus* L. and its active constituents [J]. *Med Chem Res*, 2017, 26(12): 3209-3215.
- [40] 丁同同, 邓颖, 邓璐璐, 等. 鄂西清风藤化学成分及其 α -葡萄糖苷酶抑制活性研究 [J]. 广西植物, 2021, 41(7): 1070-1076.
- [41] Byun E, Jeong G S, An R B, *et al.* Tribuli fructus constituents protect against tacrine-induced cytotoxicity in HepG2 cells [J]. *Arch Pharm Res*, 2010, 33(1): 67-70.
- [42] Xing X C, Ho P, Bourquin G, *et al.* Synthesis, stereochemistry confirmation and biological activity evaluation of a constituent from *Isodon excisus* [J]. *Tetrahedron*, 2003, 59(50): 9961-9969.
- [43] Othman A, Sayed A M, Amen Y, *et al.* Possible neuroprotective effects of amide alkaloids from *Bassia indica* and *Agathophora alopecuroides*: *In vitro* and *in silico* investigations [J]. *RSC Adv*, 2022, 12(29): 18746-18758.
- [44] Al-Qudah M A, Abu Zarga M H. Chemical constituents of *Sisymbrium irio* L. from Jordan [J]. *Nat Prod Res*, 2010, 24(5): 448-456.
- [45] Qiu Y K, Zhao Y Y, Dou D Q, *et al.* Two new alpha-pyrone and other components from the cladodes of *Opuntia dillenii* [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(6): 665-669.
- [46] Sultanova N, Makhmoor T, Yasin A, *et al.* Isotamarixen - a new antioxidant and prolyl endopeptidase-inhibiting triterpenoid from *Tamarix hispida* [J]. *Planta Med*, 2004, 70(1): 65-67.
- [47] 毛华丽, 占扎君, 钱捷. 黑面神化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(S1): 100-102.
- [48] Park H Y, Lim H, Kim H P, *et al.* Downregulation of matrix metalloproteinase-13 by the root extract of *Cyathula officinalis* Kuan and its constituents in IL-1 β -treated chondrocytes [J]. *Planta Med*, 2011, 77(13): 1528-1530.
- [49] 图荪古丽·托合提, 万传星. 红景天根茎化学成分分离与结构鉴定 [J]. 塔里木大学学报, 2018, 30(3): 33-38.
- [50] Yoshioka T, Inokuchi T, Fujioka S, *et al.* Phenolic compounds and flavonoids as plant growth regulators from fruit and leaf of *Vitex rotundifolia* [J]. *Z Naturforsch C J Biosci*, 2004, 59(7/8): 509-514.

[责任编辑 王文倩]