

白术化学成分及抗炎活性研究

尹露莹, 司金光, 张海新, 张 涛*, 邹忠梅*

天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 中国医学科学院北京协和医学院药用植物研究所, 北京 100193

摘要: 目的 研究中药白术(白术 *Atractylodes macrocephala* 干燥根茎)的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、半制备 HPLC 及重结晶等多种分离方法对白术化学成分进行系统的分离纯化, 并利用波谱解析和理化性质等对化合物的结构进行鉴定。同时采用脂多糖(lipopolysaccharide, LPS)诱导小鼠巨噬细胞 RAW264.7 模型, 检测化合物的抗炎活性。结果 从中药白术中分离鉴定了 42 个化合物, 愈创木烷二醇(1)、1-愈创木烯-4 α ,7 α -二醇(2)、7 β -羟基- α -桉叶醇(3)、3-桉叶烯-1 β ,7,11-三醇(4)、珊瑚酰胺 C(5)、亚油酸(6)、油酸(7)、 α -亚麻酸(8)、(S)-马桑酸(9)、(8E,10E)-7-氧代-8,10-十七碳二烯酸(10)、(10E,12E)-9-酮-10,12-十八碳二烯酸(11)、(S)-马桑酸甲酯(12)、11-羟基花生酸(13)、1,2,4-苯三酚(14)、对甲氧基苯乙酸(15)、4-羟基-3-甲氧基苯乙酸甲酯(16)、4-乙基邻苯二酚(17)、2-溴-1,4-对苯二酚(18)、4-甲基苯-1,2-二醇(19)、4-硝基苯酚(20)、间羟基苯甲酸(21)、原儿茶酸(22)、香草酸(23)、4-羟基-3-甲氧基苯丙酮(24)、2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛(25)、水杨醛(26)、间羟基苯甲醛(27)、厚朴酚(28)、嗉皮啉(29)、黄花菜木脂素 A(30)、茅术色烯(31)、(±)-小构树醇 B(32)、芹菜苷(33)、染料木素-7,4'-双葡萄糖苷(34)、芦丁(35)、山柰酚 3-O- β -D-槐糖苷-7-O- α -L-鼠李糖苷(36)、山柰酚 3-O- α -L-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖苷(37)、染料木素 7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷-4'-O-[(α -L-鼠李糖基)-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖苷(38)、(R)-2-丙基乙基-2H-1,2,3-三唑-4-羧酸酯(39)、1-乙酰基- β -咔啉(40)、2-巯基苯并噻唑(41)、木兰花碱(42)。结论 化合物 1 为新天然产物, 化合物 1~42 均为首次从苍术属植物中分离得到, 化合物 13 能够抑制 LPS 诱导的 RAW264.7 细胞中 NO 的生成量, 半数抑制浓度(median inhibition concentration, IC₅₀)值为(8.21 $\pm$ 0.17) μ mol/L。

关键词: 白术; 倍半萜; 愈创木烷二醇; 3-桉叶烯-1 β ,7,11-三醇; 抗炎活性

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)02-0408-13

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.02.005

Chemical constituents and anti-inflammatory activity of *Atractylodes macrocephala*

YIN Luying, SI Jinguang, ZHANG Haixin, ZHANG Tao, ZOU Zhongmei

State Key Laboratory of Bioactive Substance and Function of Natural Medicines, Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union College, Beijing 100193, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the stems of *Atractylodes macrocephala*. **Methods** The chemical constituents of *A. macrocephala* were systematically isolated and purified by silica gel, sephadex LH-20 gel column chromatography, semi-preparation HPLC and recrystallization method, and the structures of the compounds were identified by spectral analysis and physicochemical properties. Meanwhile, anti-inflammatory activity of the compounds was evaluated by LPS-induced RAW264.7 macrophage model. **Results** A total of 42 compounds were identified as guaianediol (1), 1-patchoulene-4 α ,7 α -diol (2), 7 β -hydroxy-7-*epi*- α -eudesmol (3), 3-eudesmene-1 β ,7,11-triol (4), cespilamide C (5), linoleic acid (6), oleic acid (7), linolenic acid (8), (S)-coriolic acid (9), (8E,10E)-7-oxo-8,10-heptadecadienoic acid (10), (10E,12E)-9-oxooctadeca-10,12-dienoic acid (11), (S)-coriolic acid methyl ester (12), 11-hydroxyeicosanoic acid (13), benzene-1,2,4-triol (14), 2-(4-methoxyphenyl)acetic acid (15), methyl 4-hydroxy-3-methoxyphenylacetate (16), 4-ethylcatechol (17), 2-bromo-1,4-hydroquinone (18), 4-methylbenzene-1,2-diol (19), 4-nitrophenol (20), *m*-hydroxybenzoic acid (21), protocatechoic acid (22), vanillic acid (23), 4-hydroxy-3-methoxypropiphenone (24), 2,4-dihydroxy-3-

收稿日期: 2024-10-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(82073992); 中国医学科学院医学与健康科技创新工程项目(2023-I2M-2-006)

作者简介: 尹露莹, 研究方向为天然药物化学。E-mail: millie@126.com

*通信作者: 邹忠梅, 研究员, 从事天然药物研究。E-mail: zmozou@implad.ac.cn

张 涛, 副研究员, 研究方向为天然药物化学。E-mail: tzhang@implad.ac.cn

methylbenzaldehyde (25), salicylaldehyde (26), 3-hydroxybenzaldehyde (27), magnolol (28), fraxidin (29), cleomiscosin (30), atractylochromene (31), (±)-kazinol B (32), schaftoside (33), genistein-7,4'-O-β-D-diglucoside (34), rutinum (35), kaempferol 3-O-β-D-sophoroside-7-O-α-L-rhamnoside (36), kaempferol 3-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1 → 6)-β-D-glucopyranosyl-(1 → 2)-β-D-glucopyranoside (37), kaempferol 3-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1 → 6)-β-D-glucopyranosyl-(1 → 2)-β-D-glucopyranoside (38), (R)-2-propylhexyl-2H-1,2,3-triazole-4-carboxylate (39), 1-acetyl-β-carboxylate (40), 2-beno-thiazolol (41), and magnoflorine (42) from the stems of *A. macrocephala*, respectively. **Conclusion** Compound 1 is a new natural product and compounds 1~42 were isolated from genus of *Atractylodes* for the first time. Compound 13 inhibited the release of NO in RAW264.7 cells induced by LPS with IC₅₀ value of (8.21 ± 0.17) μmol/L.

Key words: *Atractylodes macrocephala* Koidz.; sesquiterpenes; guaianediol; 3-eudesmene-1β,7,11-triol; anti-inflammatory activity

白术为菊科苍术属植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz.的干燥根茎,主产于我国安徽、河南和浙江等省^[1]。白术作为我国传统补益类药材,有“十方九术”之说,其味甘、苦,性温,归脾、胃经,具有补气健脾、燥湿利水等功效,用于治疗脾虚食少、腹胀泄泻等病症^[2]。白术被开发成多种中成药制剂,如“参苓白术散”“香砂六君丸”等,临床应用广泛。现代药理研究表明,白术具有改善胃肠功能、抗炎和抗肿瘤等生物活性^[3]。化学研究显示其主要含有倍半萜、聚乙炔、酚酸等化学成分^[4]。本课题组长期致力于白术化学成分研究,已从中分离得到一系列倍半萜类新化合物^[5-8]。本实验在前期研究基础之上,继续对白术 95%乙醇提取物进行系统分离,得到 42 个化合物,分别鉴定为愈创木烷二醇(guaianediol, 1)、1-愈创木烯-4α,7α-二醇(1-patchoulene-4α,7α-diol, 2)、7β-羟基-α-桉叶醇(7β-hydroxy-7-*epi*-α-eudesmol, 3)、3-桉叶烯-1β,7,11-三醇(3-eudesmene-1β,7,11-triol, 4)、珊瑚酰胺 C(cespilamide C, 5)、亚油酸(linoleic acid, 6)、油酸(oleic acid, 7)、α-亚油酸(linolenic acid, 8)、(S)-马桑酸[(S)-coriolic acid, 9]、(8*E*,10*E*)-7-氧代-8,10-十七碳二烯酸[(8*E*,10*E*)-7-oxo-8,10-heptadecadienoic acid, 10]、(10*E*,12*E*)-9-酮-10,12-十八碳二烯酸[(10*E*,12*E*)-9-oxooctadeca-10,12-dienoic acid, 11]、(S)-马桑酸甲酯[(S)-coriolic acid methyl ester, 12]、11-羟基花生酸(11-hydroxyeicosanoic acid, 13)、1,2,4-苯三酚(benzenetriol, 14)、对甲氧基苯乙酸[2-(4-methoxyphenyl)acetic acid, 15]、4-羟基-3-甲氧基苯乙酸甲酯(methyl 4-hydroxy-3-methoxyphenylacetate, 16)、4-乙基邻苯二酚(4-ethylcatechol, 17)、2-溴-1,4-对苯二酚(2-bromo-1,4-hydroquinone, 18)、4-甲基苯-1,2-二醇(4-methylbenzene-1,2-diol, 19)、4-硝基苯酚(4-nitrophenol, 20)、间羟基苯甲酸(*m*-hydroxybenzoic

acid, 21)、原儿茶酸(protocatechoic acid, 22)、香草酸(vanillic acid, 23)、4-羟基-3-甲氧基苯丙酮(4-hydroxy-3-methoxypropiphenone, 24)、2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛(2,4-dihydroxy-3-methylbenzaldehyde, 25)、水杨醛(salicylaldehyde, 26)、间羟基苯甲醛(3-hydroxybenzaldehyde, 27)、厚朴酚(magnolol, 28)、嗪皮啉(fraxidin, 29)、黄花菜木脂素 A(cleomiscosin, 30)、茅术色烯(atractylochromene, 31)、(±)-小构树醇 B[(±)-kazinol B, 32]、芹菜苷(schaftoside, 33)、染料木素-7,4'-双葡萄糖苷(genistein-7,4'-O-β-D-diglucoside, 34)、芦丁(rutin, 35)、山柰酚 3-O-β-D-槐糖苷-7-O-α-L-鼠李糖苷(kaempferol 3-O-β-D-sophoroside-7-O-α-L-rhamnoside, 36)、山柰酚 3-O-α-L-鼠李糖-(1 → 6)-β-D-葡萄糖-(1 → 2)-β-D-葡萄糖苷[kaempferol 3-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1 → 6)-β-D-glucopyranosyl-(1 → 2)-β-D-glucopyranoside, 37]、染料木素 7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷-4'-O-[(α-L-鼠李糖基)-(1 → 2)-β-D-葡萄糖苷[kaempferol 3-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1 → 6)-β-D-glucopyranosyl-(1 → 2)-β-D-glucopyranoside, 38]、(R)-2-丙基乙基-2H-1,2,3-三唑-4-羧酸酯[(R)-2-propylhexyl-2H-1,2,3-triazole-4-carboxylate, 39]、1-乙酰基-β-吡啶(1-acetyl-β-carboxylate, 40)、2-巯基苯并噻唑(2-benzothiazolol, 41)、木兰花碱(magnoflorine, 42)。化合物 1~5 为倍半萜类化合物, 6~13 为脂肪酸类化合物, 14~27 为酚酸类化合物, 28 为木脂素类化合物, 29~31 为香豆素类化合物, 32~38 为黄酮类化合物, 39~42 为生物碱类化合物。化合物 1 为新天然产物, 所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。对已分离鉴定的 42 个化合物, 通过脂多糖(lipopolysaccharide, LPS)诱导的小鼠巨噬细胞 RAW264.7 体外炎症模型, 进行了抗炎活性评估, 化合物 13 通过抑制 LPS 的 RAW264.7 细胞 NO 的生成, 表现一定的抗炎活性,

半数抑制浓度(median inhibition concentration, IC_{50}) 值为 $(8.21 \pm 0.17) \mu\text{mol/L}$ 。

1 仪器与材料

Bruker AM 600 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司); YMC-Pack ph 色谱柱、YMC-Pack ODS-A 色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μm , 日本 YMC 公司); Waters 2535 型 semi-PHPLC(配置 2489 型 UV 检测器, 美国 Waters 公司); 柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂); 薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄(青岛海洋化工厂)。色谱甲醇、乙腈(美国 Thermo Fisher 公司); 常规用试剂均为分析纯(北京化工厂); BX63 型倒置显微镜(日本 Olympus 公司); 超 H1 型多功能酶标仪(美国 Biotek 公司); NO 检测试剂盒(中国碧云天公司, 批号 011020200325); 胎牛血清(美国 Gibco 公司, 批号 10099-141); DMEM 高糖培养基(美国 Gibco 公司, 批号 11965-092); 地塞米松(美国 Sigma 公司, 批号 50-02-2); LPS(美国 Sigma 公司, 批号 057M4013V)。

白术根茎于 2017 年 11 月购自安徽省亳州市中药材市场, 经中国医学科学院药用植物研究所邹忠梅研究员鉴定为菊科苍术属植物白术 *A. macrocephala* Koidz. 的干燥根茎。留样标本(1002280003)存放于中国医学科学院药用植物研究所国家中药化合物库。

2 方法

2.1 提取分离

白术干燥根茎(100 kg)粉碎处理后, 用 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩得浸膏 10 kg。将浸膏加水混悬后用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇依次进行萃取, 得石油醚部位(600 g), 醋酸乙酯部位(500 g)和正丁醇部位(920 g)。

石油醚部位进行硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(100:0~0:100)梯度洗脱, 通过 TLC 合并相似成分得到 5 个流分(Fr. A1~A5)。Fr. A2(260 g)经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮(100:0~0:100)梯度洗脱, 通过 TLC 合并相似流分得到 5 个亚流分(Fr. A2.1~A2.5)。Fr. A2.3(102 g)经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮(100:0~0:100)梯度洗脱, 通过 TLC 合并相似流分得到 6 个亚流分(Fr. A2.3.1~A2.3.6)。Fr. A2.3.4(36 g)经反复硅胶纯化并结合半制备 HPLC(95%乙腈)得化合物 **6**(30 mg)、**7**(24 mg)。Fr. A2.5(28 g)经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮(100:0~0:100)梯

度洗脱, 通过 TLC 合并相似流分得到 7 个亚流分(Fr. A2.5.1~A2.5.7)。Fr. A2.5.5 经过重结晶方法得到化合物 **8**(200 mg)。Fr. A2.5.7 用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 以氯仿-甲醇(1:1)分离得到化合物 **2**(6 mg)和 **4**(8 mg)。Fr. A4(60 g)经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(20:1~0:100)梯度洗脱, 通过 TLC 合并相似流分得到 4 个亚流分(Fr. A4.1~A4.4)。Fr. A4.3(25 g)经反复硅胶纯化并结合半制备 HPLC(65%乙腈)得化合物 **3**(10 mg)。Fr. A5(40 g)经反复硅胶纯化并结合半制备 HPLC(70%乙腈)得化合物 **1**(50 mg)。

醋酸乙酯部位经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(100:0~0:100)梯度洗脱, 通过 TLC 合并相似成分得到 10 个流分(Fr. B1~B10)。Fr. B5(15 g)经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮(100:0~0:100)梯度洗脱, 通过 TLC 合并相似流分得到 9 个亚流分(Fr. B5.1~B5.9)。Fr. B5.2 经半制备 HPLC(50%乙腈)得化合物 **9**(10 mg)、**10**(5 mg)和 **13**(20 mg)。Fr. B5.3 进行 Sephadex LH-20 柱色谱, 以二氯甲烷为溶剂洗脱, 得到 6 个亚流分(Fr. B5.3.1~B5.3.6)。Fr. B5.3.2 经半制备 HPLC(77%甲醇)得化合物 **39**(10 mg)。Fr. B5.3.6 经半制备 HPLC(50%甲醇)得化合物 **5**(10 mg)。Fr. B5.5 经半制备 HPLC(70%乙腈)得化合物 **18**(7 mg)、**20**(14 mg)、**32**(5 mg)和 **40**(16 mg)。Fr. B5.7 经半制备 HPLC(60%甲醇)得化合物 **19**(7 mg)、**25**(2 mg)。Fr. B5.8 进行 Sephadex LH-20 柱色谱, 以氯仿-甲醇(1:1)为溶剂洗脱, 得到 9 个亚流分(Fr. B5.8.1~B5.8.9)。Fr. B5.8.2 经过重结晶方法得化合物 **23**(21 mg)。Fr. B5.8.3 经半制备 HPLC(60%甲醇)得化合物 **24**(2 mg)。Fr. B5.8.5 经半制备 HPLC(65%乙腈)得化合物 **29**(15 mg)、**30**(3 mg)和 **31**(5 mg)。Fr. B5.9 进行 Sephadex LH-20 柱色谱, 以氯仿/甲醇(1:1)为溶剂洗脱, 得到 9 个亚流分(Fr. B5.9.1~B5.9.9)。Fr. B5.9.3 经半制备 HPLC(65%乙腈)得化合物 **11**(15 mg)、**12**(2 mg)、**21**(3 mg)和 **22**(3 mg)。Fr. B5.9.4 经半制备 HPLC(60%甲醇)得化合物 **16**(4 mg)、**28**(1.5 mg)和 **41**(2 mg)。Fr. B5.9.5 经半制备 HPLC(70%乙腈)得化合物 **26**(4 mg)。Fr. B5.9.6 经半制备 HPLC(60%乙腈)得化合物 **17**(4 mg)。Fr. B5.9.7 经半制备 HPLC(70%乙腈)得化合物 **27**(5 mg)。Fr. B8(65 g)经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(20:1~0:100)

梯度洗脱, 通过 TLC 合并相似流分得到 4 个亚流分 (Fr. B8.1~B8.4)。Fr. B8.2 (17 g) 经 ODS 柱色谱, 用 10%、20%、30%、40%、50%、100% 甲醇洗脱, 得到了 5 个组分 (Fr. B8.2.1~B8.2.5)。Fr. B8.2.1 经半制备 HPLC (70% 乙腈) 得化合物 **14** (5 mg) 和 **15** (14 mg)。

正丁醇部位进行 D101 大孔吸附树脂柱色谱分离, 依次用 10%、30%、60%、90%、100% 乙醇洗脱, 得到 4 个流分 (Fr. C1~C4)。Fr. C2 (96 g) 经 MCI 柱色谱, 用 5%、15%、30%、50%、95%、100% 甲醇洗脱, 得到了 6 个组分 (Fr. C2.1~C2.6)。Fr. C2.3 (20 g) 经 ODS 柱色谱, 用 25%、30%、40%、50%、70%、70%、80% 甲醇洗脱, 得到了 5 个组分 (Fr. C2.3.1~C2.3.5)。Fr. C2.3.1 经半制备 HPLC (20% 甲醇) 得化合物 **37** (23 mg)、**38** (6 mg) 和 **42** (5 mg)。Fr. C2.3.2 经半制备 HPLC (18% 甲醇) 得化合物 **33** (3 mg)、**34** (6 mg) 和 **36** (15 mg)。Fr. C2.3.3 经半制备 HPLC (22% 甲醇) 得化合物 **35** (12 mg)。

2.2 活性测试

采用 LPS 诱导小鼠巨噬细胞 RAW264.7 模型, 检测化合物的抗炎活性: 取对数生长期的 RAW264.7 细胞以 2×10^6 个/mL 接种于 96 孔板中, CO₂ 细胞孵育箱中培养 24 h, 设置对照组、模型组 (LPS 10 ng/mL)、给药 (化合物 50、25 μ mol/L) 组, 以地塞米松 (10 μ mol/L) 为阳性对照, 除对照组外, 模型组和各给药组加入 LPS 诱导, 各给药组再加入相应药物, 在 CO₂ 细胞孵育箱中培养 24 h 之后, 吸取 50 μ L 上清液至新的 96 孔板中, 分别加入 Griess I 和 Griess II 各 50 μ L, 摇床上振荡 10 min 充分混匀, 于酶标仪 540 nm 波长处测定各孔吸光度 (*A*) 值, 最后根据标准曲线计算出每孔 NO 含量。每组设置 3 个复孔, 实验平行 3 次, 结果取平均值。按公式计算 NO 抑制率, 求得化合物对 LPS 诱导 RAW264.7 产生 NO 的半抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀)。

$$\text{抑制率} = (A_2 - A_1) / (A_2 - A_0)$$

*A*₀、*A*₁、*A*₂ 分别为对照组、药物组、模型组的 *A* 值

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物。HR-ESI-MS *m/z*: 221.1905 [*M*+*H*-H₂O]⁺ (计算值 221.1906, C₁₅H₂₅O), 结合 NMR 数据推测其分子式为 C₁₅H₂₆O₂, 不饱和度 3。1D NMR 及 HSQC 谱显示其含有 4 个甲基碳 (δ_c

31.0, 25.1, 20.3, 20.1); 5 个亚甲基碳 (δ_c 37.4, 30.8, 29.1, 27.0, 25.3), 均为 sp³ 杂化碳; 2 个次甲基碳 (δ_c 53.5, 52.8), 均为 sp³ 杂化碳; 4 个季碳, 包括 2 个 sp³ 碳 (δ_c 82.5, 74.9) 和 2 个 sp² 杂化碳 (δ_c 131.4, 126.2), 以上双键片段的不饱和度为 1, 提示化合物 **3** 结构中存在 2 个环系。

1D NMR 和 HMBC 信号可进一步证明其结构的一致性 (表 1 和图 1): H-1 与 C-3/C-6/C-9/C-10, H₂-2 与 C-4/C-5, H₂-3 与 C-1/C-5/C-15, H₂-6 与 C-1/C-4/C-8/C-11, H₂-8 与 C-5/C-6/C-10/C-11, H₂-9 与 C-1/C-14, H₃-12 与 C-7/C-11/C-13, H₃-13 与 C-7/C-11/C-12, H₃-14 与 C-1/C-9/C-10, H₃-15 与 C-3/C-4/C-5 的 HMBC 相关信号构建了 1 个典型的^[5,7]并环的愈创木烷型倍半萜结构; C-7 (δ_c 131.4), C-11 (δ_c 126.1) 的化学位移值证明了双键 $\Delta^{7,11}$ 的存在; C-4 (δ_c 82.5), C-10 (δ_c 74.9) 的化学位移值证实了 2 个羟基的取代位置。其核磁数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **1** 为已知化合物愈创木烷二元醇, 通过 scifinder 检索确认该化合物首次作为天然产物被分离得到。结构见图 2。

化合物 **2**: 无色油状物。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.06 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-2), 2.51 (1H, brd, *J* = 15.9 Hz, H-3a), 2.37 (1H, dd, *J* = 15.9, 2.5 Hz, H-3b), 2.80 (1H, ddt, *J* = 11.9, 8.2, 2.0 Hz, H-5), 1.75 (1H, td, *J* = 11.9, 2.0 Hz, H-6a), 1.61 (1H, dd, *J* = 11.9, 8.2

表1 化合物1的¹H-和¹³C-NMR数据 (600/150 MHz, CDCl₃)

Table 1 ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopic data for compound 1 (600/150 MHz, CDCl₃)

碳位	δ_c , type	δ_H
1	52.8, CH	2.66 (m)
2	25.3, CH ₂	1.85 (m), 1.53 (m)
3	37.4, CH ₂	1.72 (m)
4	82.5, C	
5	53.5, CH	1.73 (m)
6	29.1, CH ₂	2.43 (dd, <i>J</i> = 12.9, 2.6 Hz), 1.49 (m)
7	131.4, C	
8	27.0, CH ₂	2.68 (m), 1.98 (m)
9	30.8, CH ₂	2.07 (m), 1.54 (m)
10	74.9, C	
11	126.2, C	
12	20.3, CH ₃	1.70 (s)
13	20.2, CH ₃	1.69 (s)
14	31.0, CH ₃	1.15 (s)
15	25.1, CH ₃	1.35 (s)

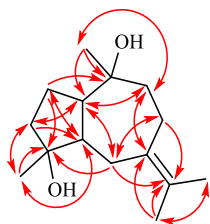


图 1 化合物 1 的关键 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlations of compound 1

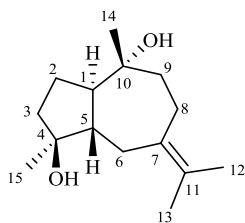


图 2 化合物 1 的结构

Fig. 2 Structure of compound 1

Hz, H-6b), 1.87 (1H, m, H-8a), 1.66 (1H, td, $J = 13.2$, 4.8 Hz, H-8b), 1.82 (1H, tdd, $J = 13.2$, 4.8, 2.0 Hz, H-9a), 1.48 (1H, ddd, $J = 13.2$, 9.7, 4.8 Hz, H-9b), 0.67 (3H, s, H-12), 0.91 (3H, s, H-13), 1.01 (3H, s, H-14), 1.28 (3H, s, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 150.3 (C-1), 115.2 (C-2), 49.1 (C-3), 81.4 (C-4), 51.5 (C-5), 34.5 (C-6), 81.8 (C-7), 35.0 (C-8), 33.8 (C-9), 46.8 (C-10), 46.9 (C-11), 17.3 (C-12), 18.5 (C-13), 16.9 (C-14), 25.5 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 2 为 1-愈创木烯-4 α ,7 α -二醇。

化合物 3: 无色油状物。HR-ESI-MS m/z : 261.182 2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值 261.182 5, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Na}$), 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.37 (2H, m, H-1), 2.08 (1H, m, H-2a), 1.97 (1H, m, H-2b), 5.33 (1H, dd, $J = 3.3$, 2.5 Hz, H-3), 2.29 (1H, m, H-5), 1.73 (1H, m, H-6a), 1.33 (1H, m, H-6b), 1.73 (1H, m, H-8a), 1.51 (1H, m, H-8b), 1.45 (1H, dd, $J = 13.4$, 4.4 Hz, H-9a), 1.29 (1H, m, H-9b), 1.24 (6H, s, H-12, 13), 0.75 (3H, s, H-14), 1.58 (3H, s, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 37.5 (C-1), 23.0 (C-2), 121.5 (C-3), 134.9 (C-4), 41.2 (C-5), 29.2 (C-6), 75.7 (C-7), 27.0 (C-8), 35.8 (C-9), 32.1 (C-10), 76.7 (C-11), 24.8 (C-12, 13), 14.7 (C-14), 21.3 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 3 为 7 β -羟基- α -桉叶醇。

化合物 4: 无色油状物。HR-ESI-MS m/z : 277.178 0 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值 277.178 0,

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Na}$), 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.61 (1H, dd, $J = 10.2$, 6.5 Hz, H-1), 2.33 (2H, m, H-2a, 5), 1.97 (1H, m, H-2b), 5.31 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3), 1.74 (2H, m, H-6a, 9a), 1.43 (2H, m, H-6b, 9b), 1.68 (1H, dd, $J = 13.9$, 4.7 Hz, H-8a), 1.59 (1H, m, H-8b), 1.27 (6H, s, H-12, 13), 0.74 (3H, s, H-14), 1.58 (3H, s, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 76.1 (C-1), 32.4 (C-2), 120.0 (C-3), 135.3 (C-4), 41.1 (C-5), 28.8 (C-6), 75.8 (C-7), 26.6 (C-8), 30.8 (C-9), 37.3 (C-10), 75.6 (C-11), 25.0 (C-12), 24.9 (C-13), 8.6 (C-14), 21.0 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 4 为 3-桉叶烯-1 β ,7,11-三醇。

化合物 5: 白色无定型粉末。HR-ESI-MS m/z : 334.216 2 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (计算值 334.2165, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{NO}$), 分子式 $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 1.48 (1H, m, H-1a), 1.38 (1H, m, H-1b), 1.58 (2H, m, H-2), 2.34 (1H, m, H-3a), 2.02 (1H, m, H-3b), 2.17 (1H, m, H-5), 2.61 (1H, dd, $J = 16.7$, 3.9 Hz, H-6a), 2.46 (1H, m, H-6b), 5.29 (1H, s, H-9), 1.84 (3H, s, H-13), 0.80 (3H, s, H-14), 4.88 (1H, s, H-15a), 4.65 (1H, s, H-15b), 3.77 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 2.83 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2'), 7.17 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-4', 8'), 7.19 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-5', 7'), 7.26 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 40.3 (C-1), 24.3 (C-2), 37.3 (C-3), 150.1 (C-4), 49.5 (C-5), 23.1 (C-6), 141.8 (C-7), 138.3 (C-8), 122.9 (C-9), 38.9 (C-10), 172.9 (C-12), 124.7 (C-11), 8.2 (C-13), 18.6 (C-14), 107.6 (C-15), 42.0 (C-1'), 36.1 (C-2'), 140.3 (C-3'), 130.1 (C-4', 8'), 129.5 (C-5', 7'), 127.5 (C-6')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故将化合物 5 的结构鉴定为珊瑚酰胺 C。

化合物 6: 无色油状物。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.35 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.30 (14H, m, H-4~7, 15~17), 2.05 (4H, q, $J = 7.0$ Hz, H-8, 14), 5.35 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 2.77 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-11), 0.89 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 179.9 (C-1), 34.1 (C-2), 24.8 (C-3), 29.2 (C-4), 29.2 (C-5), 29.3 (C-6), 29.7 (C-7), 27.4 (C-8), 130.2 (C-9), 128.0 (C-10), 25.8 (C-11), 128.2 (C-12), 130.4 (C-13), 27.3 (C-14), 29.5 (C-15), 31.7 (C-16), 22.7 (C-17), 14.2 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 6 为亚油酸。

化合物 7: 无色油状物。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,

CDCl_3) δ : 2.35 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.29 (20H, m, H-4~7, 12~17), 2.00 (4H, m, H-8, 11), 5.34 (2H, m, H-9, 10), 1.63 (2H, m, H-13), 0.88 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 179.8 (C-1), 34.1 (C-2), 24.8 (C-3), 29.2~29.9 (C-4~7, 12~15), 27.4 (C-8), 129.9 (C-9), 130.2 (C-10), 27.3 (C-11), 32.1 (C-16), 22.8 (C-17), 14.3 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 鉴定化合物 **7** 为油酸。

化合物 **8**: 无色油状物。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.35 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.28 (8H, m, H-4~7), 2.07 (4H, m, H-8, 17), 5.37 (6H, m, H-9, 10, 12, 13, 15, 16), 2.81 (4H, m, H-11, 14), 0.98 (3H, t, $J = 5.0$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 179.6 (C-1), 34.1 (C-2), 24.8 (C-3), 29.2 (C-4, 5), 29.3 (C-6), 29.7 (C-7), 27.4 (C-8), 130.4 (C-9), 127.9 (C-10), 25.7 (C-11), 128.4 (C-12, 13), 25.8 (C-14), 127.3 (C-15), 132.1 (C-16), 20.7 (C-17), 14.4 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 鉴定化合物 **8** 为 α -亚油酸。

化合物 **9**: 白色粉末。分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ : 2.27 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.30 (8H, m, H-4, 5, 6, 7), 2.18 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, H-8), 5.37 (1H, dt, $J = 10.8, 7.6$ Hz, H-9), 5.97 (1H, t, $J = 10.8$ Hz, H-10), 6.51 (1H, dd, $J = 15.2, 11.1$ Hz, H-11), 5.66 (1H, dd, $J = 15.2, 6.3$ Hz, H-12), 4.09 (1H, dt, $J = 13.2, 6.3$ Hz, H-13), 1.53 (2H, m, H-14), 1.32 (6H, m, H-15~17), 0.87 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, acetone- d_6) δ : 177.7 (C-1), 34.4 (C-2), 23.4 (C-3), 28.3 (C-4~6), 30.4 (C-7), 26.0 (C-8), 132.0 (C-9), 129.4 (C-10), 125.2 (C-11), 138.6 (C-12), 72.3 (C-13), 38.5 (C-14), 25.8 (C-15), 32.7 (C-16), 23.4 (C-17), 14.4 (C-18)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[17], 鉴定化合物 **9** 为 (S)-马桑酸。

化合物 **10**: 无色油状物。HR-ESI-MS m/z : 317.209 2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值 317.208 7, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Na}$), 分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 2.31 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.34 (2H, m, H-4), 1.62 (2H, m, H-5), 2.59 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-6), 6.10 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8), 7.20 (1H, dd, $J = 15.6, 10.8$ Hz, H-9), 6.23 (1H, dd, $J = 15.6, 10.8$ Hz, H-10), 6.51 (1H, dt, $J = 15.6, 6.3$ Hz, H-11), 2.21 (2H, m, H-12), 1.47 (2H, m, H-13), 1.32 (2H, m, H-14), 1.34 (4H, m, H-15, 16), 0.91 (3H, t, $J = 7.0$ Hz,

H-17), 3.62 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 176.0 (C-1), 34.8 (C-2), 26.0 (C-3), 30.1 (C-4), 25.4 (C-5), 41.0 (C-6), 204.0 (C-7), 128.8 (C-8), 145.3 (C-9), 130.1 (C-10), 147.3 (C-11), 34.1 (C-12), 29.8 (C-13), 30.1 (C-14), 23.6 (C-15), 32.6 (C-16), 14.3 (C-17), 52.0 (C-18)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[18], 鉴定化合物 **10** 为 (8E,10E)-7-氧代-8,10-十七碳二烯酸。

化合物 **11**: 无色油状物。HR-ESI-MS m/z : 317.2074 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值 317.208 7, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Na}$), 分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 2.20 (2H, t, $J = 6.7$ Hz, H-2), 1.59 (4H, m, H-3, 7), 1.33 (12H, m, H-4~6, 15~17), 2.59 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-8), 6.11 (1H, d, $J = 15.2$ Hz, H-10), 7.22 (1H, dd, $J = 15.2, 10.8$ Hz, H-11), 6.26 (2H, m, H-12, 13), 2.04 (2H, m, H-14), 0.89 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 176.1 (C-1), 34.2 (C-2), 25.4 (C-3), 29.8 (C-4, 5), 30.3 (C-6), 23.6 (C-7), 40.9 (C-8), 203.9 (C-9), 128.8 (C-10), 145.4 (C-11), 130.2 (C-12), 147.4 (C-13), 32.6 (C-14), 30.4 (C-15), 30.6 (C-16), 23.6 (C-17), 14.3 (C-18)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[19], 鉴定化合物 **11** 为 (10E,12E)-9-酮-10,12-十八碳二烯酸。

化合物 **12**: 无色油状物。HR-ESI-MS m/z : 333.239 6 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值 333.240 0, $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{Na}$), 分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 2.31 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 1.60 (2H, m, H-3), 1.36 (14H, m, H-4~7, 15~17), 2.20 (2H, m, H-8), 5.40 (1H, m, H-9), 5.95 (1H, t, $J = 11.1$ Hz, H-10), 6.50 (1H, dd, $J = 15.2, 11.1$ Hz, H-11), 5.62 (1H, dd, $J = 15.2, 6.8$ Hz, H-12), 4.07 (1H, dd, $J = 13.2, 6.8$ Hz, H-13), 1.47 (2H, m, H-14), 0.92 (3H, t, $J = 6.5$ Hz, H-18), 3.65 (3H, s, H-1'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 174.4 (C-1), 34.8 (C-2), 26.0 (C-3), 30.2 (C-4), 30.1 (C-5), 30.0 (C-6), 30.7 (C-7), 28.5 (C-8), 132.9 (C-9), 129.9 (C-10), 127.1 (C-11), 141.8 (C-12), 74.2 (C-13), 38.4 (C-14), 26.3 (C-15), 32.9 (C-16), 23.7 (C-17), 11.1 (C-18), 53.3 (C-1')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[20], 鉴定化合物 **12** 为 (S)-马桑酸甲酯。

化合物 **13**: 白色针状晶体 (甲醇)。HR-ESI-MS m/z : 351.284 6 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值 333.240 0, $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Na}$), 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 2.15 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.61 (2H,

m, H-3), 1.35 (30H, m, H-3~9, 12~19), 1.46 (2H, m, H-10), 5.20 (1H, m, H-11), 0.85 (1H, t, $J = 6.9$ Hz, H-20), 11.91 (1H, brs, OH-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 174.5 (C-1), 37.3 (C-2), 33.7 (C-3), 69.4 (C-11), 13.9 (C-20)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[21], 鉴定化合物 **13** 为 11-羟基花生酸。

化合物 **14**: 白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.65 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-3), 7.68 (1H, dd, $J = 8.7, 2.7$ Hz, H-5), 6.86 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 141.8 (C-1), 146.6 (C-2), 111.5 (C-3), 153.7 (C-4), 117.7 (C-5), 115.5 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 鉴定化合物 **14** 为 1,2,4-苯三酚。

化合物 **15**: 白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.76 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 7.13 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 3.56 (2H, s, H-7), 3.70 (3H, s, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 126.0 (C-1), 115.6 (C-2, 6), 130.6 (C-3, 5), 154.9 (C-4), 40.4 (C-7), 172.9 (C-8), 52.3 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 鉴定化合物 **15** 为对甲氧基苯乙酸。

化合物 **16**: 白色固体。HR-ESI-MS m/z : 197.095 5 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 197.081 3, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4$), 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.84 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.67 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 3.54 (2H, s, H-7), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃), 3.67 (3H, s, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 126.2 (C-1), 116.2 (C-2), 147.5 (C-3), 148.3 (C-4), 114.1 (C-5), 113.8 (C-6), 41.2 (C-7), 56.3 (3-OCH₃), 52.4 (C-1')。以上波谱数据与文献报道的基本一致^[24], 鉴定化合物 **16** 为 4-羟基-3-甲氧基苯乙酸甲酯。

化合物 **17**: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 139.074 9 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 139.075 4, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$), 分子式 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.61 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.65 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.48 (1H, dd, $J = 8.0, 2.1$ Hz, H-6), 2.47 (2H, q, $J = 7.6$ Hz, H-7), 1.15 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 137.2 (C-1), 119.9 (C-2), 146.1 (C-3), 144.0 (C-4), 116.2 (C-5), 115.9 (C-6), 29.2 (C-7), 16.5 (C-8)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[25], 故将化合物 **17** 的结构鉴定为 4-乙基邻苯二酚。

化合物 **18**: 无色固体。HR-ESI-MS m/z : 188.108 9 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 188.955 0, $\text{C}_6\text{H}_6\text{BrO}_2$), 分子式

$\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.49 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-3), 6.60 (1H, dd, $J = 8.7, 2.8$ Hz, H-5), 6.73 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 151.9 (C-1), 108.1 (C-2), 119.7 (C-3), 145.7 (C-4), 117.8 (C-5), 116.1 (C-6), 138.7 (C-5), 117.4 (C-6)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[26], 鉴定化合物 **18** 为 2-溴-1,4-对苯二酚。

化合物 **19**: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 125.060 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 125.059 8, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2$), 分子式 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.58 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-3), 6.45 (1H, dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, H-5), 6.62 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 2.17 (3H, s, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 143.6 (C-1), 146.0 (C-2), 116.2 (C-3), 130.2 (C-4), 121.1 (C-5), 117.1 (C-6), 20.8 (C-7)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[27], 鉴定化合物 **19** 为 4-甲基苯-1,2-二醇。

化合物 **20**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 138.019 4 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (计算值 138.019 6, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3$), 分子式 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.78 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2, 6), 8.09 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 138.7 (C-1), 125.8 (C-2, 6), 115.9 (C-3, 5), 167.0 (C-4)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[28], 鉴定化合物 **20** 为 4-硝基苯酚。

化合物 **21**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 139.03 96 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 139.039 0, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3$), 分子式 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.77 (1H, t, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.77 (1H, dd, $J = 7.9, 2.1$ Hz, H-4), 7.26 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-5), 7.82 (1H, dd, $J = 7.9, 2.1$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 133.7 (C-1), 117.1 (C-2), 162.3 (C-3), 118.9 (C-4), 131.6 (C-5), 120.2 (C-6), 176.3 (C-7)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[29], 鉴定化合物 **21** 为间羟基苯甲酸。

化合物 **22**: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 155.080 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 155.034 4, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4$), 分子式 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.33 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 7.27 (1H, dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 121.9 (C-1), 116.5 (C-2), 150.0 (C-3), 144.9 (C-4), 121.7 (C-5), 115.2 (C-6), 167.4 (C-7)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[30], 鉴定化合物 **22** 为原儿茶酸。

化合物 **23**: 无色针状晶体 (甲醇)。HR-ESI-MS m/z : 167.034 7 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (计算值 167.034 9, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5$),

分子式 $C_8H_8O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ : 7.56 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.90 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 7.59 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6), 3.91 (OCH₃-4); ^{13}C -NMR (150 MHz, acetone- d_6) δ : 123.0 (C-1), 115.6 (C-2), 148.2 (C-3), 152.2 (C-4), 113.5 (C-5), 124.9 (C-6), 167.6 (C-7), 56.4 (4-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[31], 鉴定化合物 **23** 为香草酸。

化合物 **24**: 淡黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 181.084 3 $[M+H]^+$ (计算值 181.085 9, $C_{10}H_{13}O_3$), 分子式 $C_{10}H_{12}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.52 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.84 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.55 (1H, dd, $J = 8.0, 3.2$ Hz, H-6), 2.99 (2H, q, $J = 7.3$ Hz, H-8), 1.16 (3H, t, $J = 7.3$ Hz, H-9), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 130.3 (C-1), 116.4 (C-2), 149.6 (C-3), 152.4 (C-4), 110.3 (C-5), 124.5 (C-6), 202.2 (C-7), 31.4 (C-8), 9.1 (C-9), 56.3 (OCH₃-3)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[32], 故鉴定化合物 **24** 为 4-羟基-3-甲氧基苯丙酮。

化合物 **25**: 淡黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 153.055 3 $[M+H]^+$ (计算值 153.055 1, $C_8H_9O_3$), 分子式 $C_8H_8O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.31 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.46 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 9.61 (1H, s, H-7), 2.01 (3H, s, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 134.2 (C-1), 165.6 (C-2), 109.2 (C-3), 163.3 (C-4), 111.9 (C-5), 115.3 (C-6), 199.5 (C-7), 6.6 (C-8)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[33], 故将化合物 **25** 的结构鉴定为 2,4-二羟基-3-甲基苯甲醛。

化合物 **26**: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 145.050 7 $[M+Na]^+$ (计算值 145.026 6, $C_7H_6O_2Na$), 分子式 $C_7H_6O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.17 (1H, dd, $J = 7.9, 1.7$ Hz, H-3), 6.91 (2H, m, H-4, 5), 7.25 (1H, dd, $J = 7.9, 1.7$ Hz, H-6), 9.61 (1H, s, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 120.3 (C-1, 3), 151.3 (C-2), 129.5 (C-4), 128.4 (C-5), 132.4 (C-6), 199.0 (C-7)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[34], 故将化合物 **26** 的结构鉴定为水杨醛。

化合物 **27**: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 123.083 8 $[M+H]^+$ (计算值 123.044 1, $C_7H_7O_2$), 分子式 $C_7H_6O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.36 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 7.45 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-4), 7.30 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.01 (1H, dd, $J = 8.4, 1.7$ Hz,

H-6), 9.60 (1H, s, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 140.8 (C-1), 119.9 (C-2), 159.9 (C-3), 122.5 (C-4), 130.7 (C-5), 132.4 (C-6), 194.8 (C-7)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[35], 鉴定化合物 **27** 为间羟基苯甲醛。

化合物 **28**: 黄色液体。HR-ESI-MS m/z : 267.135 5 $[M+H]^+$ (计算值 267.138 01, $C_{18}H_{19}O_2$), 分子式 $C_{18}H_{18}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.03 (4H, m, H-2, 2', 6, 6'), 6.85 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5, 5'), 3.34 (4H, d, $J = 6.7$ Hz, H-7, 7'), 5.98 (2H, m, H-8, 8'), 5.07 (2H, dq, $J = 17.1, 1.8$ Hz, H-9a, 9'a), 5.02 (2H, dq, $J = 10.0, 1.8$ Hz, H-9b, 9'b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 133.1 (C-1, 1'), 132.7 (C-2, 2'), 127.7 (C-3, 3'), 153.3 (C-4, 4'), 117.4 (C-5, 5'), 129.8 (C-6, 6'), 40.4 (C-7, 7'), 139.4 (C-8, 8'), 115.6 (C-9, 9')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[36], 鉴定化合物 **28** 为厚朴酚。

化合物 **29**: 黄色油状物。HR-ESI-MS m/z : 223.059 9 $[M+H]^+$ (计算值 223.060 1, $C_{11}H_{11}O_5$), 分子式 $C_{11}H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ : 6.19 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 7.84 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 6.98 (1H, s, H-5), 3.89 (3H, s, 6-OCH₃), 3.95 (3H, s, 8-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, acetone- d_6) δ : 160.9 (C-2), 113.4 (C-3), 145.2 (C-4), 105.1 (C-5), 146.4 (C-6), 144.9 (C-7), 135.8 (C-8), 144.4 (C-9), 111.7 (C-10), 56.8 (6-OCH₃), 61.4 (8-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[37], 故鉴定化合物 **29** 为嗉皮啉。

化合物 **30**: 黄色油状物。HR-ESI-MS m/z : 387.106 7 $[M+H]^+$ (计算值 387.107 4, $C_{20}H_{19}O_8$), 分子式 $C_{20}H_{18}O_8$ 。 1H -NMR (600 MHz, acetone- d_6) δ : 6.27 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 7.88 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.14 (1H, s, H-5), 6.83 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.91 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 7.00 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 5.08 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-7'), 4.44 (1H, ddd, $J = 7.9, 4.2, 2.4$ Hz, H-8'), 4.25 (1H, dt, $J = 12.6, 4.7$ Hz, H-9'a), 3.56 (1H, dt, $J = 12.6, 2.4$ Hz, H-9'b), 3.88 (3H, s, 6-OCH₃), 3.83 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, acetone- d_6) δ : 160.8 (C-2), 114.3 (C-3), 146.9 (C-4), 101.7 (C-5), 145.2 (C-6), 138.6 (C-7), 133.2 (C-8), 139.7 (C-9), 112.2 (C-10), 128.4 (C-1'), 112.5 (C-2'), 148.3 (C-3'), 148.5 (C-4'), 115.9 (C-5'), 121.8 (C-6'), 77.7 (C-7'), 79.5 (C-8'), 61.5 (C-9'), 56.5 (6-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一

致^[38], 故鉴定化合物 **30** 为黄花菜木脂素 A。

化合物 **31**: 黄色油状物。HR-ESI-MS m/z : 259.186 1 $[M+H]^+$ (计算值 259.169 9, $C_{17}H_{23}O_2$), 分子式 $C_{17}H_{22}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.60 (1H, d, $J=9.8$ Hz, H-3), 6.26 (1H, d, $J=9.8$ Hz, H-4), 6.26 (1H, d, $J=2.9$ Hz, H-5), 6.43 (1H, d, $J=2.9$ Hz, H-7), 2.09 (3H, s, H-9), 1.31 (3H, s, H-10), 1.67 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-1'), 2.17 (2H, m, H-2'), 5.10 (1H, t, $J=5.7$ Hz, H-3'), 1.64 (3H, s, H-5'), 1.56 (3H, s, H-6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 78.8 (C-2), 130.8 (C-3), 122.8 (C-4), 122.6 (C-4a), 111.2 (C-5), 151.3 (C-6), 117.9 (C-7), 126.8 (C-8), 145.3 (C-8a), 15.5 (C-9), 26.2 (C-10), 41.9 (C-1'), 23.8 (C-2'), 125.4 (C-3'), 132.3 (C-4'), 25.9 (C-5'), 17.6 (C-6')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[39], 故鉴定化合物 **31** 为茅术色烯。

化合物 **32**: 黄色固体。HR-ESI-MS m/z : 393.188 6 $[M+H]^+$ (计算值 393.206 1, $C_{25}H_{29}O_4$), 分子式 $C_{25}H_{28}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.01 (1H, dd, $J=10.8, 1.9$ Hz, H-2), 2.06 (1H, ddd, $J=13.6, 5.9, 2.0$ Hz, H-3a), 1.93 (1H, m, H-3b), 2.85 (1H, ddd, $J=16.0, 12.3, 5.9$ Hz, H-4a), 2.70 (1H, ddd, $J=16.0, 5.9, 2.1$ Hz, H-4b), 6.87 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 6.33 (1H, dd, $J=8.2, 2.4$ Hz, H-6), 6.23 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.66 (1H, s, H-6'), 3.40 (2H, m, H-1'), 5.07 (1H, t, $J=7.0$ Hz, H-2'), 1.66 (3H, s, H-3-4'), 1.70 (3H, s, H-3-5'), 5.64 (1H, d, $J=9.7$ Hz, H-3'''), 6.32 (1H, d, $J=9.7$ Hz, H-4'''), 1.44 (6H, d, $J=2.9$ Hz, H-3-5''', 6'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 76.1 (C-2), 31.0 (C-3), 25.9 (C-4), 131.0 (C-5), 109.1 (C-6), 157.5 (C-7), 104.1 (C-8), 157.4 (C-9), 114.2 (C-10), 133.6 (C-1'), 127.7 (C-2'), 144.0 (C-3'), 140.5 (C-4'), 120.7 (C-5'), 123.5 (C-6'), 25.6 (C-1''), 124.7 (C-2''), 131.6 (C-3''), 25.9 (C-4''), 18.0 (C-5''), 77.7 (C-2'''), 131.4 (C-3'''), 115.7 (C-4'''), 27.9 (C-5'''), 26.3 (C-6''')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[40], 故将化合物 **32** 的结构鉴定为 (±)-小构树醇 B。

化合物 **33**: 黄色粉末。分子式 $C_{26}H_{28}O_{14}$ 。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.62 (1H, s, H-3), 7.91 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 4.59 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 4.82 (1H, d, $J=6.2$ Hz, H-1'''); ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 160.0 (C-2), 102.6 (C-3), 179.6 (C-4), 155.3 (C-5),

102.1 (C-6), 159.7 (C-7), 102.4 (C-8), 149.3 (C-9), 103.0 (C-10), 128.1 (C-1'), 115.9 (C-2', 6'), 113.2 (C-3', 5'), 149.5 (C-4'), 72.9 (C-1''), 70.8 (C-2''), 79.3 (C-3''), 70.2 (C-4''), 81.3 (C-5''), 61.6 (C-6''), 73.5 (C-1'''), 67.2 (C-2'''), 75.1 (C-3'''), 63.5 (C-4'''), 70.3 (C-5''')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[41], 故将化合物 **33** 的结构鉴定为芹菜苷。

化合物 **34**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 595.196 5 $[M+H]^+$ (计算值 595.166 2, $C_{27}H_{31}O_{15}$), 分子式 $C_{27}H_{30}O_{15}$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 8.48 (1H, s, H-2), 6.47 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 6.73 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 7.52 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.10 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.07 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 4.91 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'''), 3.71 (3H, overlapped, H-2'', 6''a, 6''b), 3.46 (3H, overlapped, H-5'', 6''b, 6''b), 3.24~3.32 (4H, overlapped, H-3'', 4'', 3''', 4'''), 3.17 (2H, overlapped, H-2''', 5'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 155.1 (C-2), 124.0 (C-3), 178.9 (C-4), 163.6 (C-5), 99.8 (C-6), 163.5 (C-7), 94.6 (C-8), 157.4 (C-9), 106.1 (C-10), 122.2 (C-1'), 130.8 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 156.7 (C-4'), 99.6 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.6 (C-4''), 77.1 (C-5''), 60.6 (C-6''), 100.3 (C-1'''), 73.2 (C-2'''), 76.6 (C-3'''), 69.7 (C-4'''), 77.2 (C-5'''), 60.7 (C-6''')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[42], 故鉴定化合物 **34** 为染料木素-7,4'-双葡萄糖苷。

化合物 **35**: 黄色粉末。分子式 $C_{27}H_{30}O_{16}$ 。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.17 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.36 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.54 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5'), 7.53 (1H, dd, $J=8.8, 2.4$ Hz, H-6'), 5.33 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''), 4.38 (1H, s, H-1'''), 3.71 (1H, brd, $J=7.6$ Hz, H-6''a), 3.39 (2H, overlapped, H-6''b, 3'''), 3.19~3.31 (7H, overlapped, H-2''~5'', 2''', 4''', 5'''), 0.99 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-3-6'''); ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 156.4 (C-2), 133.2 (C-3), 177.3 (C-4), 160.1 (C-5), 98.8 (C-6), 161.2 (C-7), 93.7 (C-8), 156.5 (C-9), 103.7 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.6 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.1 (C-6'), 101.3 (C-1''), 74.0 (C-2''), 75.8 (C-3''), 69.9 (C-4''), 76.4 (C-5''), 66.9 (C-6''), 100.8 (C-1'''), 70.4 (C-2'''), 70.6 (C-3'''), 71.8 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 17.7 (C-6''')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[43], 故鉴定化合物 **35** 为芦丁。

化合物 **36**: 黄色粉末。分子式 $C_{33}H_{40}O_{20}$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.44 (1H, s, H-6), 6.83 (1H, s, H-8), 8.09 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.72 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-1''), 4.63 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'''), 5.56 (1H, s, H-1'''), 1.14 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H₃-6'''), 3.84 (1H, brs, H-3'''), 3.61 (3H, overlapped, H-6''a, 6''a, 2'''), 3.03 ~ 3.53 (12H, overlapped, H-2'' ~ 5'', 6''b, 2'', 3'' ~ 5'', 6''b, 4'', 5''); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.1 (C-2), 133.1 (C-3), 177.6 (C-4), 160.9 (C-5), 99.4 (C-6), 161.5 (C-7), 94.3 (C-8), 155.9 (C-9), 105.6 (C-10), 120.4 (C-1'), 131.1 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 160.5 (C-4'), 97.9 (C-1''), 82.4 (C-2''), 76.7 (C-3''), 69.6 (C-4''), 77.0 (C-5''), 60.5 (C-6''), 104.2 (C-1'''), 74.4 (C-2'''), 76.6 (C-3'''), 69.7 (C-4'''), 77.6 (C-5'''), 60.8 (C-6'''), 98.4 (C-1'''), 70.3 (C-2'''), 69.8 (C-3'''), 71.6 (C-4'''), 70.1 (C-5'''), 17.9 (C-6''')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[44], 故鉴定化合物 **36** 为山柰酚 3-*O*- β -D-槐糖苷-7-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **37**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 779.239 6 $[M+Na]^+$ (计算值 779.201 0, $C_{33}H_{40}O_{20}Na$), 分子式 $C_{33}H_{40}O_{20}$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.15 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.36 (1H, $J = 2.1$ Hz, H-8), 7.98 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 5.52 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 3.58 (2H, t, $J = 11.6$ Hz, H-6''), 4.58 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'''), 3.62 (2H, t, $J = 11.6$ Hz, H-6'''), 4.30 (1H, s, H-1'''), 0.95 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H₃-6'''), 3.61 (1H, brd, $J = 12.0$ Hz, H-6''a), 3.49 (1H, dd, $J = 12.0, 4.0$ Hz, H-6''b), 3.45 (2H, overlapped, H-2'', 6''a), 3.34 (1H, m, H-4''), 3.22 (2H, overlapped, H-3'', 6''b), 3.03 ~ 3.20 (9H, overlapped, H-5'', 2'' ~ 5'', 2'' ~ 5''), 0.95 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H₃-6'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.5 (C-2), 132.7 (C-3), 177.3 (C-4), 161.2 (C-5), 99.0 (C-6), 165.1 (C-7), 93.8 (C-8), 156.1 (C-9), 104.0 (C-10), 120.9 (C-1'), 131.1 (C-2', 6'), 115.3 (C-3', 5'), 159.9 (C-4'), 98.2 (C-1''), 82.3 (C-2''), 75.6 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.1 (C-5''), 60.8 (C-6''), 103.1 (C-1'''), 74.3 (C-2'''), 76.6 (C-3'''), 69.5 (C-4'''), 76.5 (C-5'''), 66.0 (C-6'''), 100.4 (C-1'''), 70.3 (C-2'''), 70.6 (C-3'''), 71.8 (C-4'''), 68.2 (C-5'''), 17.7 (C-6''')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[45], 故鉴定化合物 **37** 为山柰酚 3-*O*- α -L-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄

糖苷。

化合物 **38**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 763.299 6 $[M+Na]^+$ (计算值 763.236 1, $C_{33}H_{40}O_{19}Na$), 分子式 $C_{33}H_{40}O_{19}$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.49 (1H, s, H-2), 6.48 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.74 (1H, $J = 2.2$ Hz, H-8), 7.52 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 7.06 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 5.06 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 5.06 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'''), 5.14 (1H, brs, H-1'''), 1.21 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H₃-6'''), 3.70 (4H, m, H-2'', 6'', 3''), 3.87 (1H, m, H-5'''), 3.70 (4H, m, 2'', 6'', H-3'''), 3.51 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2''), 3.45 (4H, m, H-5'', 3'', 6''), 3.14~3.41 (6H, m, H-3'', 4'', 4'', 5'', 2'', 4''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 155.1 (C-2), 124.0 (C-3), 180.4 (C-4), 161.6 (C-5), 99.7 (C-6), 163.1 (C-7), 94.6 (C-8), 157.2 (C-9), 106.1 (C-10), 122.2 (C-1'), 130.2 (C-2', 6'), 115.6 (C-3', C-5'), 157.1 (C-4'), 98.1 (C-1''), 76.4 (C-2''), 77.4 (C-3''), 69.8 (C-4''), 76.9 (C-5''), 60.6 (C-6''), 99.8 (C-1'''), 73.1 (C-2'''), 76.4 (C-3'''), 69.6 (C-4'''), 77.2 (C-5'''), 60.6 (C-6'''), 100.4 (C-1'''), 70.5 (C-2'''), 70.5 (C-3'''), 71.9 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 18.1 (C-6''')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[46], 故鉴定化合物 **38** 为染料木素 7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷-4'-*O*-[(α -L-鼠李糖基)-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖苷]。

化合物 **39**: 黄色油状物。HR-ESI-MS m/z : 262.162 4 $[M+Na]^+$ (计算值 262.049 8, $C_{12}H_{21}N_3O_2Na$), 分子式 $C_{12}H_{21}N_3O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.30 (2H, s, 5, 2-NH), 4.35 (2H, dd, $J = 5.7, 2.4$ Hz, H-1'), 1.74 (1H, hept, $J = 6.1$ Hz, H-2'), 1.43 (2H, m, H-3'), 1.32 (2H, m, H-4'), 1.25 (2H, m, H-5'), 0.93 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H₃-6'), 1.35 (2H, m, H-1''), 1.50 (2H, m, H-2''), 0.98 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-3''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 135.6 (C-4), 130.6 (C-5), 167.2 (C-6), 68.7 (C-1'), 40.3 (C-2'), 30.2 (C-3'), 30.1 (C-4'), 24.0 (C-5'), 14.4 (C-6'), 31.7 (C-1''), 25.1 (C-2''), 11.4 (C-3'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[47], 故鉴定化合物 **39** 为 (*R*)-2-丙基己基-2*H*-1,2,3-三唑 4-羧酸酯。

化合物 **40**: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 211.101 3 $[M+H]^+$ (计算值 211.086 7, $C_{13}H_{11}N_2O$), 分子式 $C_{13}H_{10}N_2O$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.47 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-3), 8.32 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-4), 8.23 (1H, dd, $J = 8.0, 1.1$ Hz, H-5), 7.32 (1H, td, $J = 8.0, 1.1$ Hz, H-6), 7.60 (1H, ddt, $J = 8.2, 7.1, 1.2$ Hz, H-7), 7.71

(1H, dd, $J = 8.2, 1.0$ Hz, H-8), 2.83 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 137.2 (C-1), 136.2 (C-1a), 138.6 (C-3), 120.2 (C-4), 133.2 (C-4a), 122.7 (C-5), 122.7 (C-5a), 121.6 (C-6), 130.3 (C-7), 113.5 (C-8), 143.5 (C-8a), 203.1 (C-10), 26.1 (C-11)。以上波谱数据与文献报道的基本一致^[48], 故鉴定化合物 **40** 为 1-乙酰基- β -咔啉。

化合物 **41**: 淡黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 152.016 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 152.0164, $\text{C}_7\text{H}_6\text{NOS}$), 分子式 $\text{C}_7\text{H}_5\text{NOS}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.44 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.26 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-6), 7.13 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7), 7.11 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 174.2 (C-2), 113.0 (C-4), 123.8 (C-5), 123.4 (C-6), 127.4 (C-7), 125.8 (C-8), 138.8 (C-9)。以上波谱数据与文献报道的基本一致^[49], 故鉴定化合物 **41** 为 2-巯基苯并噻唑。

化合物 **42**: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 342.170 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 342.169 9, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NO}_4$), 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.50 (1H, s, H-3), 3.11 (2H, m, H-4), 3.33 (2H, m, H-5), 4.34 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-6a), 3.18 (1H, m, H-7a), 2.61 (1H, t, $J = 12.8$ Hz, H-7b), 6.34 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-8), 6.61 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9), 3.30 (3H, s, 10- OCH_3), 2.89 (3H, s, 2- OCH_3), 3.67 (6H, s, H-12, 13); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 150.3 (C-1), 152.4 (C-2), 109.6 (C-3), 112.6 (C-3a), 23.3 (C-4), 60.5 (C-5), 69.2 (C-6a), 30.9 (C-7), 125.1 (C-7a), 111.8 (C-8), 108.6 (C-9), 151.9 (C-10), 151.2 (C-11), 123.1 (C-11a), 122.6 (C-11b), 120.0 (C-11c), 42.5 (C-12, 13), 55.6 (2- OCH_3), 55.2 (10- OCH_3)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[50], 故鉴定化合物 **42** 为木兰花碱。

3.2 活性测试结果

由表 2 所示, 化合物 **13** 具有抑制 LPS 诱导小鼠单核巨噬细胞 RAW264.7 产生 NO 的活性, IC_{50} 值为 $(8.21 \pm 0.17) \mu\text{mol/L}$ 。阳性对照药地塞米松的 IC_{50} 值为 $(18.84 \pm 1.97) \mu\text{mol/L}$ 。其他化合物在 $50 \mu\text{mol/L}$ 浓度下未表现出明显抗炎活性。

4 讨论

本研究对白术化学成分进行研究, 分离鉴定了 42 个化合物, 包括萜类、酸类、木脂素类、香豆素类、黄酮及其苷类、生物碱类等成分, 均为首次从苍术属植物中分离得到。化合物 **1** 为新天然产物, 化合物 **5** 为较为罕见的白术内酰胺衍生物, 此前仅

表 2 化合物对 RAW 264.7 细胞的抗炎作用

Table 2 Anti-inflammatory effects of compounds on RAW 264.7 macrophages

化合物	$\text{IC}_{50}/(\mu\text{mol L}^{-1})$	化合物	$\text{IC}_{50}/(\mu\text{mol L}^{-1})$
1	>50	22	>50
2	>50	23	>50
3	>50	24	>50
4	>50	25	>50
5	>50	26	>50
6	>50	27	>50
7	>50	28	>50
8	>50	29	>50
9	>50	30	>50
10	>50	31	>50
11	>50	32	>50
12	>50	33	>50
13	8.21 ± 0.17	34	>50
14	>50	35	>50
15	>50	36	>50
16	>50	37	>50
17	>50	38	>50
18	>50	39	>50
19	>50	40	>50
20	>50	41	>50
21	>50	42	>50
地塞米松	18.84 ± 1.97		

从珊瑚中分离得到过^[13]。同时还首次从白术中分离得到 2 个愈创木烷型倍半萜化合物。

体外抗炎活性筛选, 结果发现化合物 **13** 对 LPS 诱导的 RAW264.7 细胞产生炎症介质 NO 具有一定抑制活性。研究结果进一步丰富了白术及苍术属植物化学成分结构类型, 并为开展其药效物质基础研究奠定了基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 赵璐, 吴卫刚, 郭亮, 等. 中国白术产区变迁研究 [J]. 中国现代中药, 2023, 25(11): 2434-2444.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 107-108.
- [3] 刘振浩, 王艳萍, 朱萍, 等. 滇产白术的化学成分研究 [J]. 中药材, 2022, 45(8): 1871-1876.
- [4] 柳威, 邓林华, 赵英强. 白术及其有效成分药理作用概述 [J]. 中医药学报, 2021, 49(10): 116-118.
- [5] Zhang H X, Li J R, Si J G, et al. Atramacronoids A-C, three eudesmanolide sesquiterpene-phenol hybrids with an unprecedented C-C linkage from the rhizomes of *Atractylodes macrocephala* [J]. Chin Chemical Lett, 2023,

- 34(1): 107743.
- [6] Zhang H X, Si J G, Li J R, *et al.* Eudesmane-type sesquiterpenes from the rhizomes of *Atractylodes macrocephala* and their bioactivities [J]. *Phytochemistry*, 2023, 206: 113545.
- [7] Zhang H X, Lin C Y, Yin L Y, *et al.* Bioactive constituents from the rhizomes of *Atractylodes macrocephala* [J]. *Fitoterapia*, 2023, 165: 105431.
- [8] Si J G, Zhang H X, Yu M, *et al.* Sesquiterpenoids from the rhizomes of *Atractylodes macrocephala* and their protection against lipopolysaccharide-induced neuroinflammation in microglia BV-2 cells [J]. *J Funct Foods*, 2021, 83: 104541.
- [9] Piet D P, Schrijvers R, Franssen M C R, *et al.* Biotransformation of germacrane epoxides by *Cichorium intybus* [J]. *Tetrahedron*, 1995, 51(22): 6303-6314.
- [10] Wang H X, Liu C M, Liu Q, *et al.* Three types of sesquiterpenes from rhizomes of *Atractylodes lancea* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(10): 2088-2094.
- [11] Ding N, Jiang Y, Liu J, *et al.* Structure determination of two new sesquiterpenoids from *Streptomyces sanglieri* [J]. *Magn Reson Chem*, 2016, 54(11): 930-932.
- [12] Okasaka M, Takaishi Y, Kashiwada Y, *et al.* Terpenoids from *Juniperus polycarpus* var. *seravschanica* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(24): 2635-2640.
- [13] Wang S S, Cheng Y B, Lin Y C, *et al.* Nitrogen-containing diterpenoids, sesquiterpenoids, and nor-diterpenoids from *Cespitularia taeniata* [J]. *Mar Drugs*, 2015, 13(9): 5796-5814.
- [14] 冯凯, 华沛, 顾琼, 等. 大叶土蜜树化学成分及抗神经炎活性研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2019, 31(2): 264-268.
- [15] 王泽宇, 陈红梅, 胡佳, 等. 块根紫金牛化学成分研究 [J]. *时珍国医国药*, 2016, 27(5): 1061-1063.
- [16] 董召月, 王红, 马英雄, 等. 波棱瓜子化学成分的研究 [J]. *中成药*, 2019, 41(2): 341-344.
- [17] 杨楸楠, 叶昊宇, 唐欢, 等. 马齿苋中脂肪族化合物的研究 [J]. *中成药*, 2016, 38: 583-587.
- [18] Yang Z, Di Y T, Zhang Y, *et al.* Four new compounds from *Neoboletus magnificus* [J]. *Nat Prod Res*, 2020, 34(8): 1152-1157.
- [19] 侯春晓, 殷颖, 齐秋月, 等. 蝉虫草 (蝉花) 来源的化合物鉴定与抗菌活性检测 [J]. *菌物学报*, 2018, 37(12): 1688-1694.
- [20] Hanh T T, Hang D T, van Minh C, *et al.* Anti-inflammatory effects of fatty acids isolated from *Chromolaena odorata* [J]. *Asian Pac J Trop Med*, 2011, 4(10): 760-763.
- [21] 王东, 崔征, 董焱, 等. 榆树根皮的化学成分 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2004, 21(6): 426-429.
- [22] 张艳丽, 冯志毅, 郑晓珂, 等. 地黄叶的化学成分研究 [J]. *中国药学杂志*, 2014, 49(1): 15-21.
- [23] 王航航, 李刚, 彭晓娉, 等. 狭叶十大功劳内生真菌 *Colletotrichum fioriniae* F18 的次级代谢产物研究 [J]. *药学报*, 2018, 53(11): 1862-1867.
- [24] Kroon P A, Faulds C B, Brézillon C, *et al.* Methyl phenylalkanoates as substrates to probe the active sites of esterases [J]. *Eur J Biochem*, 1997, 248(1): 245-251.
- [25] Zhu Q F, Wang Y Y, Jiang W, *et al.* Three new norlignans from *Glechoma longituba* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2013, 15(3): 258-264.
- [26] Cheng-Sánchez I, Torres-Vargas J A, Martínez-Poveda B, *et al.* Synthesis and antitumor activity evaluation of compounds based on toluquinol [J]. *Mar Drugs*, 2019, 17(9): 492.
- [27] Liu X G, Sun H F, Gao P Y, *et al.* Antioxidant properties of compounds isolated from wood vinegar by activity-guided and pH-gradient extraction [J]. *J Wood Chem Technol*, 2018, 38(4): 313-323.
- [28] Chan C C, Chen Y W, Su C S, *et al.* Green catalysts derived from agricultural and industrial waste products: The preparation of phenols from CsOH and aryl iodides using CuO on mesoporous silica [J]. *Eur J Org Chem*, 2011, 2011(36): 7288-7293.
- [29] Yao H M, Wang G, Liu Y P, *et al.* Phenolic acids isolated from the fungus *Schizophyllum commune* exert analgesic activity by inhibiting voltage-gated sodium channels [J]. *Chin J Nat Med*, 2016, 14(9): 661-670.
- [30] Nечepurenko I V, Polovinka M P, Komarova N I, *et al.* Low-molecular-weight phenolic compounds from *Hedysarum theinum* roots [J]. *Chem Nat Compd*, 2008, 44(1): 31-34.
- [31] 魏洋, 邓憬童, 程海涛, 等. 破布木果中一对新的苯丙素对映异构体 [J]. *药学报*, 2022, 57: 1863-1867.
- [32] 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.
- [33] Lv Q, Zhang Q, Li W T, *et al.* Determination of 48 fragrance allergens in toys using GC with ion trap MS/MS [J]. *J Sep Sci*, 2013, 36(21/22): 3534-3549.
- [34] Radulović N, Misić M, Aleksić J, *et al.* Antimicrobial synergism and antagonism of salicylaldehyde in *Filipendula vulgaris* essential oil [J]. *Fitoterapia*, 2007, 78(7/8): 565-570.
- [35] 杨薇, 唐长明, 李显, 等. 毛杨梅化学成分的研究 [J]. *云南大学学报: 自然科学版*, 2011, 33: 453-457.
- [36] 孙振宇, 陈源思, 张兴杰, 等. 鼎湖血桐的酚性成分研究 [J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2022, 44: 1265-1271.

- [37] 金冠, 何芷芸, 张志麒, 等. 睡菜醋酸乙酯部位化学成分及其神经保护作用研究 [J]. 中草药, 2002, 53(4): 985-992.
- [38] 张庆英, 赵玉英, 刘雪辉. 生藤化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(2): 101-102.
- [39] Resch M, Steigel A, Chen Z L, *et al.* 5-Lipoxygenase and cyclooxygenase-1 inhibitory active compounds from *Atractylodes lancea* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(3): 347-350.
- [40] Sun Q, Yao G D, Song X Y, *et al.* Autophagy antagonizes apoptosis induced by flavan enantiomers from *Daphne giraldii* in hepatic carcinoma cells *in vitro* [J]. *Eur J Med Chem*, 2017, 133: 1-10.
- [41] Besson E, Chopin J, Markham K R, *et al.* Identification of neoschaftoside as 6-C- β -D-glucopyranosyl-8-C- β -L-arabinopyranosylapigenin [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(1): 159-161.
- [42] 张庆贺, 柏金辰, 孙冰雪, 等. 槐角化学成分及其抗骨质疏松作用研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(9): 1517-1522.
- [43] 杨希楠, 马培舰. 金毛耳草的化学成分研究 [J]. 中药材, 2020, 43(9): 2176-2180.
- [44] 唐于平, 楼凤昌, 王景华. 槐果皮中两个山柰酚三糖苷成分 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(12): 839-841.
- [45] 张洪财, 张婷婷, 杜冰, 等. 鸡冠花的化学成分研究 [J]. 中成药, 2014, 36(1): 122-125.
- [46] Tang Y, Lou F, Wang J, *et al.* Four new isoflavone triglycosides from *Sophora japonica* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(8): 1107-1110.
- [47] 陈彦君, 祝丽君, 于红梅, 等. 霸王鞭内生真菌烟曲霉中 1 个新的生物碱类化合物 [J]. 中草药, 2019, 50(22): 5400-5403.
- [48] Lee D S, Eom S H, Jeong S Y, *et al.* Anti-methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) substance from the marine bacterium *Pseudomonas* sp. UJ-6 [J]. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2013, 35(2): 171-177.
- [49] 周玥, 刘小宇, 于豪冰, 等. 南极真菌 *Penicillium* sp. S-2-10 次级代谢产物的研究 [J]. 中国海洋药物, 2017, 36(3): 18-22.
- [50] Yin T P, Wang M, Ding Z B, *et al.* Chemical constituents from *Thalictrum delavayi* and their chemotaxonomic significance [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2019, 85: 1-2.

[责任编辑 王文倩]