

石岩枫的化学成分研究

李文依^{1,2}, 郑可欣^{1,2}, 郑文琳^{1,2}, 郭亚萍², 周 乐², 贺震旦², 吴 炎^{2,3}

1. 深圳大学 医学部药学院, 广东 深圳 518060

2. 深圳技术大学药学院, 广东 深圳 518118

3. 暨南大学 教育部中药现代化与创新药物研究国际合作联合实验室, 广东 广州 510632

摘要: 目的 研究石岩枫 *Mallotus repandus* 的化学成分。方法 采用硅胶、ODS、凝胶及半制备高效液相等色谱技术进行分离纯化, 通过质谱和核磁共振波谱等方法对化合物进行结构鉴定, 采用肉汤微量稀释法评价化合物的抗菌活性。结果 从石岩枫提取物的二氯甲烷部位共分离得到 29 个化合物, 分别鉴定为 3-*O*-*cis*-caffeoyl betulinic acid (1)、麦角甾-4,6,8(14),22-四烯-3-酮 (2)、豆甾-4-烯-3-酮 (3)、5,8-表二氧麦角甾-6,9(11),22-三烯-3-醇 (4)、*N*-(*N*'-benzoyl-*S*'-phenylalaninyl)-*S*'-phenylalaninolbenzoate (5)、金色酰胺醇酯 (6)、isoechinulin A (7)、6-香叶草基柚皮素 (8)、大黄素-8-甲醚 (9)、大黄素 (10)、灰绿曲霉黄色素 (11)、异二氢金色灰绿曲霉素 (12)、异曲霉素 (13)、5'-顺式-四氢金色灰绿曲霉素 (14)、(*E*)-6-hydroxy-7-(3-methyl-2-butenyl)-2-(3-oxobut-1-enyl)chroman-5-carbaldehyde (15)、camellia chlorophyllide II (16)、13²(*R*)-hydroxypheophorbide-a ethyl ester (17)、ethyl pheophorbide a (18)、ligulariaphytin A (19)、(-)- α -tocospirone (20)、 α -tocospiro B (21)、 δ -生育酚 (22)、 α -托可醌 (23)、5-methoxypinosylvin (24)、脱氢枞酸 (25)、(5*E*,7*E*)-9-oxooctadeca-5,7-dienoic acid (26)、(10*E*,12*E*)-ethyl-9-oxo-octadeca-10,12-dienoate (27)、(10*E*,12*Z*)-9-hydroxy-10,12-octadecadienoic acid (28) 和棕榈酸 (29)。化合物 13 对粪肠球菌 *Enterococcus faecalis* 的最低抑菌浓度 (minimum inhibitory concentration, MIC) 值为 128 μ g/mL, 对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*, MRSA) 的 MIC 值为 16 μ g/mL, 对新型隐球菌 *Cryptococcus neoformans* 的 MIC 值为 4 μ g/mL; 化合物 15 对粪肠球菌的 MIC 值为 128 μ g/mL, 对 MRSA 的 MIC 值为 64 μ g/mL, 对新型隐球菌的 MIC 值为 8 μ g/mL。结论 化合物 2、4、8、9、11~19 和 24~28 为首次从大戟科植物中分离得到, 化合物 1、3、5、7、20、21 和 23 为首次从野桐属植物中分离得到, 化合物 6、10 和 22 为首次从石岩枫中分离得到。化合物 13 和 15 对粪肠球菌、MRSA 及新型隐球菌有一定的抑制作用。

关键词: 石岩枫; 大戟科; 抗菌活性; 麦角甾-4,6,8(14),22-四烯-3-酮; 金色酰胺醇酯; 6-香叶草基柚皮素; 大黄素-8-甲醚; 异曲霉素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2026)02-0414-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.02.004

Chemical constituents from *Mallotus repandus*

LI Wenyi^{1,2}, ZHENG Kexin^{1,2}, ZHENG Wenlin^{1,2}, GUO Yaping², ZHOU Le², HE Zhendan², WU Yan^{2,3}

1. School of Pharmaceutical Sciences, Shenzhen University Health Science Center, Shenzhen 518060, China

2. College of Pharmacy, Shenzhen Technology University, Shenzhen 518118, China

3. International Cooperative Laboratory of Traditional Chinese Medicine Modernization and Innovative Drug Development of Ministry of Education (MOE) of China, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Mallotus repandus*. **Methods** The compounds were separated and purified using a variety of chromatographic techniques, including silica gel and ODS column chromatography, as well as semi-preparative HPLC. Their structures were established by NMR and mass spectroscopy analysis. The antimicrobial activities of these isolates were evaluated by the broth microdilution method. **Results** Twenty-nine compounds were obtained from the dichloromethane extract of the twigs and leaves of *M. repandus* and identified as 3-*O*-*cis*-caffeoyl betulinic acid (1), ergosta-4,6,8(14),22-tetraen-3-one

收稿日期: 2025-11-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (82373751); 教育部中药现代化与创新药物研究国际合作联合实验室开放合作课题基金

作者简介: 李文依, 硕士研究生, 研究方向为中药及天然药物活性成分。E-mail: 2310415068@email.szu.edu.cn

*通信作者: 吴 炎, 副教授, 研究方向为中药及天然药物活性成分。E-mail: wuyan@sztu.edu.cn

(2), β -sitosterone (3), 5,8-epidioxyergosta-6,9(11),22-trien-3-ol (4), *N*-(*N'*-benzoyl-5^s-phenylalaninyl)-5^s-phenylalaninolbenzoate (5), aurantiamide acetate (6), isoechinulin A (7), 6-geranylneringenin (8), questin (9), 1,3,8-trihydroxy-6-methyl-9,10-anthracenedione (10), flavoglaucin (11), isodihydroauroglaucin (12), isoaspergin (13), 5'-*cis*-isotetrahydroauroglaucin (14), (*E*)-6-hydroxy-7-(3-methyl-2-butenyl)-2-(3-oxobut-1-enyl)chroman-5-carbaldehyde (15), camellia chlorophyllide II (16), 13²(*R*)-hydroxypheophorbide-a ethyl ester (17), ethyl pheophorbide a (18), ligulariaphytin A (19), (-)- α -tocospirone (20), α -tocospiro B (21), δ -tocopherol (22), α -tocopherolquinone (23), 5-methoxypinosylvin (24), dehydroabietic acid (25), (*5E,7E*)-9-oxooctadeca-5,7-dienoic acid (26), (*10E,12E*)-ethyl-9-oxo-octadeca-10,12-dienoate (27), (*10E,12Z*)-9-hydroxy-10,12-octadecadienoic acid (28) and palmitic acid (29), respectively. Compound 13 has a minimum inhibitory concentration (MIC) of 128 μ g/mL against *Enterococcus faecalis*, 16 μ g/mL against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA), and 4 μ g/mL against *Cryptococcus neoformans*. Compound 15 has an MIC of 128 μ g/mL against *E. faecalis*, 64 μ g/mL against MRSA, and 8 μ g/mL against *C. neoformans*. **Conclusion** Compounds 2, 4, 8, 9, 11–19, and 24–28 were reported from Euphorbiaceae plants for the first time, compounds 1, 3, 5, 7, 20, 21, and 23 were reported from the genus *Mallotus* for the first time, and compounds 6, 10, and 22 were reported from *M. repandus* for the first time. Compounds 13 and 15 have notable inhibitory effects on *E. faecalis*, MRSA, and *C. neoformans*.

Key words: *Mallotus repandus* (Willd.) Müll. Arg.; Euphorbiaceae; antimicrobial activities; ergosta-4,6,8(14),22-tetraen-3-one; aurantiamide acetate; bonannione A; questin; isoaspergin

石岩枫 *Mallotus repandus* (Willd.) Müll. Arg. 为大戟科 (Euphorbiaceae) 野桐属 *Mallotus* Lour. 植物, 又名倒挂茶、倒挂金钩、杠香藤, 产贵州、浙江、安徽、湖南、福建、湖北、广东、江西、江苏和陕西等地, 生于海拔 300~600 m 山地疏林中或林缘。石岩枫具有祛风活络、舒筋止痛的功效, 主治风湿性关节炎、腰腿痛, 外用治跌打损伤^[1], 亦可用于毒蛇咬伤、风湿痹痛和慢性溃疡^[2]。以往对该植物的研究表明其主要含有二萜、三萜、黄酮、香豆素、木脂素、甾体和鞣质等化学成分, 具有抗炎镇痛、抗菌、抗氧化、保肝、促进伤口愈合等多种药理活性^[3-7]。目前, 对该植物的化学成分研究尚不够深入。本课题组在其化学成分的进一步研究中, 从其枝叶提取物的二氯甲烷提取物中分离得到 29 个化合物, 包括 1 个三萜、3 个甾体、1 个黄酮、2 个蒽醌、5 个苯甲醛、7 个生物碱、4 个生育酚、1 个苯乙烯、1 个二萜和 4 个脂肪酸, 其中化合物 2、4、8、9、11~19 和 24~28 为首次从大戟科植物中分离得到, 化合物 1、3、5、7、20、21 和 23 为首次从野桐属植物中分离得到, 化合物 6、10 和 22 为首次从石岩枫中分离得到。采用肉汤微量稀释法对部分分离得到的化合物进行抗菌活性评价, 结果表明化合物 13 和 15 对粪肠球菌、耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*, MRSA) 及新型隐球菌有一定的抑制作用。

1 仪器与材料

Bruker Avance 600 型和 400 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Orbitrap Exploris 120 型高分辨质

谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司); G6475A 三重四级杆质谱联用仪 (美国 Agilent 公司); 通微 EasySep®-3050 型半制备高效液相色谱仪 (上海通微分析技术有限公司); BUCHI Rotavapor R-100 型旋转蒸发仪 (瑞士 BUCHI 公司); THZ-98AB 型恒温振荡器 (上海一恒科学仪器有限公司); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板 (烟台银龙硅胶有限公司); 正相柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目; 青岛海洋化工公司分厂); ODS 柱色谱填料 (Spherical C₁₈ Monomeric, 120A, 50 μ m, 加拿大 SILICYCLE 公司); 凝胶柱色谱填料 (Toyopearl HW-40F, 日本 TOSOH 公司); 分析型 HPLC 色谱柱 (Cosmosil 5C₁₈-MS-II, 250 mm×4.6 mm, 5 μ m, 日本 Nacalai Tesque 公司); 制备型 HPLC 色谱柱 (Global Chromatography C₁₈, 250 mm×10 mm, 10 μ m, 上海通微分析技术有限公司) 和 (Cosmosil 5C₁₈-MS-II, 250 mm×10 mm, 5 μ m, 日本 Nacalai Tesque 公司); 营养琼脂培养基平板和马铃薯葡萄糖琼脂平板 (广东环凯生物科技有限公司); CAMHB 肉汤培养基和 YM 培养基 (青岛海博生物技术有限公司); 大肠埃希氏菌 (ATCC25922)、粪肠球菌 (ATCC29212)、耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (ATCC43300)、铜绿假单胞菌 (ATCC27853)、新型隐球菌 (ATCC32045) 和白色念珠菌 (ATCC10231) (合肥万物生物科技有限公司); 环丙沙星、盐酸万古霉素和氟康唑 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 批号分别为 C129896、V105495 和 E129360)。所用试剂均为色谱级或分析级。

石岩枫于 2024 年 5 月采集于贵州省, 由深圳技术大学吴炎副教授鉴定为大戟科植物石岩枫 *M. repandus* (Willd.) Müll. Arg 的干燥枝叶, 凭证标本(2024050101)保存于深圳技术大学药学院标本室。

2 方法

2.1 提取与分离

石岩枫干燥枝叶 40 kg 粉碎后, 用 70 L 95%乙醇渗漉提取, 合并渗漉液并减压浓缩至无醇味, 得到的总浸膏约 3.3 kg。总浸膏用 100~200 目硅胶拌样后依次用石油醚、二氯甲烷和醋酸乙酯萃取, 得到石油醚萃取部位 240 g、二氯甲烷萃取部位 340 g 和醋酸乙酯萃取部位 552 g。将二氯甲烷萃取部位浸膏进行硅胶柱色谱, 使用石油醚-醋酸乙酯(100:1→0:100)系统梯度洗脱, 分离得到 11 个流分(Fr. A~K)。

Fr. A (5.4 g) 经 ODS 柱色谱, 使用甲醇-水系统(70:30→100:0)梯度洗脱得到 10 个子流分(Fr. A1~A10)。Fr. A3 通过半制备型 HPLC(甲醇-水 78:22)分离得到化合物 **13** (3.3 mg, $t_R=35.0$ min) 和 **14** (1.2 mg, $t_R=38.0$ min)。Fr. A5 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 80:20)分离得到化合物 **11** (5.6 mg, $t_R=15.0$ min)。

Fr. B (4.8 g) 经 ODS 柱色谱, 使用甲醇-水系统(80:20→100:0)梯度洗脱得到 5 个子流分(Fr. B1~B5)。Fr. B2 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 70:30)分离得到化合物 **12** (2.2 mg, $t_R=10.0$ min)。Fr. B5 通过半制备型 HPLC(甲醇-水 90:10)分离得到化合物 **20** (2.6 mg, $t_R=18.0$ min) 和 **21** (3.4 mg, $t_R=24.0$ min)。

Fr. C (15.3 g) 经 ODS 柱色谱, 使用甲醇-水系统(70:30→100:0)梯度洗脱得到 12 个子流分(Fr. C1~C12)。Fr. C3 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 70:30)分离得到化合物 **25** (4.5 mg, $t_R=18.0$ min)。Fr. C4 通过半制备型 HPLC(甲醇-水 85:15)分离得到化合物 **26** (2.6 mg, $t_R=27.0$ min) 和 **27** (6.2 mg, $t_R=29.0$ min)。Fr. C7 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 90:10)分离得到化合物 **22** (4.5 mg, $t_R=24.0$ min)、**23** (2.8 mg, $t_R=22.0$ min) 和 **2** (5.0 mg, $t_R=27.0$ min)。Fr. C9 通过半制备型 HPLC(甲醇-水 92:8)分离得到化合物 **3** (6.8 mg, $t_R=26.0$ min)。

Fr. D (16.8 g) 经 ODS 柱色谱, 使用甲醇-水(80:20→100:0)梯度洗脱得到 7 个子流分(Fr. D1~D7)。Fr. D2 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 80:

20) 分离得到化合物 **29** (5.2 mg, $t_R=24.0$ min)。

Fr. E (5.2 g) 经 ODS 柱色谱, 使用甲醇-水系统(80:20→100:0)梯度洗脱得到 8 个子流分(Fr. E1~E8)。Fr. E2 通过半制备型 HPLC(甲醇-水 58:42)分离得到化合物 **24** (3.0 mg, $t_R=19.0$ min)。Fr. E4 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 75:25)分离得到化合物 **28** (4.2 mg, $t_R=23.0$ min)。Fr. E7 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 85:15)分离得到化合物 **4** (2.8 mg, $t_R=35.0$ min)。

Fr. G (19.5 g) 经 ODS 柱色谱, 使用甲醇-水系统(60:40→100:0)梯度洗脱得到 10 个子流分(Fr. G1~G10)。Fr. G3 通过半制备型 HPLC(甲醇-水 75:25)分离得到化合物 **15** (1.2 mg, $t_R=22.0$ min)。Fr. G8 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 88:12)分离得到化合物 **16** (8.2 mg, $t_R=12.0$ min)。

Fr. H (15.2 g) 经 ODS 柱色谱, 使用甲醇-水系统(70:30→100:0)梯度洗脱得到 8 个子流分(Fr. H1~H8)。Fr. H3 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 70:30)分离得到化合物 **10** (3.4 mg, $t_R=7.0$ min) 和化合物 **8** (3.6 mg, $t_R=13.0$ min)。Fr. H7 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 70:30)分离得到化合物 **1** (2.2 mg, $t_R=20.0$ min)。

Fr. I (25.6 g) 经 ODS 柱色谱, 使用甲醇-水系统(60:40→100:0)梯度洗脱得到 15 个子流分(Fr. I1~I15)。Fr. I3 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 50:50)分离得到化合物 **6** (3.3 mg, $t_R=12.0$ min)。Fr. I4 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 45:55)分离得到化合物 **9** (1.3 mg, $t_R=14.0$ min)。Fr. I6 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 55:45)分离得到化合物 **5** (2.5 mg, $t_R=18.0$ min)。Fr. I10 通过半制备型 HPLC(甲醇-水 85:15)分离得到化合物 **17** (4.2 mg, $t_R=18.0$ min)。Fr. I12 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 80:20)分离得到化合物 **19** (2.1 mg, $t_R=17.0$ min)。Fr. I15 通过半制备型 HPLC(乙腈-水 80:20)分离得到化合物 **18** (3.5 mg, $t_R=20.0$ min)。

Fr. K (11.3 g) 经 ODS 柱色谱, 使用甲醇-水系统(60:40→100:0)梯度洗脱得到 5 个子流分(Fr. K1~K5)。Fr. K2 通过半制备型 HPLC(甲醇-水 70:30)分离得到化合物 **7** (2.7 mg, $t_R=17.0$ min)。

2.2 抗菌活性测定

参照美国临床和实验室标准协会(Clinical and Laboratory Standards Institute, CLSI)相关规定, 采用肉汤微量稀释法对分离得到的化合物进行抗菌

活性评价^[8]。

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 617.1 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{39}H_{54}O_6$ 。 $[\alpha]_D^{25} + 22.3^\circ$ (c 1, MeOH)。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.63 (1H, s, H-9'), 6.97 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, H-5'), 6.80 (1H, s, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-3'), 5.80 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-2'), 4.75 (1H, s, H-29 α), 4.62 (1H, s, H-29 β), 4.48 (1H, m, H-3), 1.70 (3H, s, H-30), 0.98 (3H, s, H-27), 0.92 (3H, s, H-26), 0.85 (6H, s, H-23, H-24), 0.81 (3H, s, H-25); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 182.1 (C-28), 167.4 (C-1'), 150.5 (C-20), 109.9 (C-29), 117.2 (C-4'), 127.5 (C-5'), 125.0 (C-6'), 117.2 (C-7'), 146.0 (C-8'), 144.3 (C-9'), 81.6 (C-3), 56.6 (C-17), 55.6 (C-5), 50.5 (C-9), 49.4 (C-18), 47.1 (C-19), 42.6 (C-14), 40.8 (C-8), 38.6 (C-13), 38.5 (C-1), 38.0 (C-4), 37.3 (C-10), 37.3 (C-22), 34.4 (C-7), 32.3 (C-16), 30.7 (C-21), 29.8 (C-15), 28.2 (C-23), 25.6 (C-12), 23.8 (C-2), 21.0 (C-11), 19.5 (C-30), 18.3 (C-6), 16.6 (C-25), 16.3 (C-26), 16.2 (C-23), 14.8 (C-27)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[9], 故鉴定化合物 **1** 为 3-*O*-*cis*-caffeoylbetulinic acid。

化合物 **2**: 黄色油状物; ESI-MS m/z : 393.2 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{28}H_{40}O_5$ 。 $[\alpha]_D^{25} + 156.0^\circ$ (c 0.5, MeOH)。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.60 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-7), 6.03 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-6), 5.73 (1H, s, H-4), 5.23 (2H, m, H-22, 23), 1.06 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-21), 0.99 (3H, s, H-19), 0.96 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-28), 0.84 (6H, t, $J = 6.7$ Hz, H-26, 27); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 199.7 (C-3), 164.6 (C-5), 156.3 (C-14), 135.1 (C-22), 134.2 (C-7), 132.7 (C-23), 124.6 (C-8), 124.6 (C-6), 123.1 (C-4), 55.8 (C-17), 44.5 (C-9), 44.1 (C-13), 43.0 (C-24), 39.4 (C-20), 36.9 (C-10), 35.7 (C-12), 34.3 (C-1), 34.2 (C-2), 33.2 (C-25), 27.9 (C-16), 25.5 (C-15), 21.4 (C-21), 20.1 (C-27), 19.8 (C-26), 19.1 (C-18), 19.1 (C-11), 17.8 (C-28), 16.8 (C-19)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[10], 故鉴定化合物 **2** 为麦角甾-4,6,8(14),22-四烯-3-酮。

化合物 **3**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 413.3 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{29}H_{48}O$ 。 $[\alpha]_D^{25} + 54.6^\circ$ (c 2, MeOH)。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.71 (1H, s, H-4), 1.17 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-21), 0.83 (3H,

s, H-29), 0.81 (3H, s, H-26), 0.80 (3H, d, $J = 4.1$ Hz, H-27), 0.70 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 199.7 (C-3), 171.8 (C-5), 123.9 (C-14), 56.1 (C-14), 56.0 (C-17), 53.9 (C-9), 46.0 (C-24), 42.5 (C-13), 39.8 (C-12), 38.7 (C-10), 36.2 (C-20), 35.8 (C-8), 35.8 (C-1), 34.1 (C-22), 34.0 (C-7), 33.1 (C-6), 32.2 (C-2), 29.3 (C-23), 28.3 (C-16), 26.2 (C-25), 24.3 (C-15), 23.2 (C-28), 21.2 (C-11), 19.9 (C-27), 19.2 (C-19), 18.8 (C-21), 17.5 (C-26), 12.1 (C-29), 12.1 (C-18)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[11], 故鉴定化合物 **3** 为豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **4**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 429.4 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{28}H_{44}O_3$ 。 $[\alpha]_D^{25} + 128.0^\circ$ (c 0.5, MeOH)。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.59 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-7), 6.28 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 5.42 (1H, dd, $J = 6.0, 3.9$ Hz, H-11), 5.23 (1H, q, $J = 8.5$ Hz, H-23), 5.15 (1H, q, $J = 8.5$ Hz, H-22), 4.00 (1H, m, H-3), 1.08 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.91 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-28), 0.83 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-26), 0.81 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-27), 0.73 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 142.6 (C-9), 135.6 (C-6), 135.2 (C-22), 132.5 (C-23), 130.8 (C-7), 119.9 (C-11), 82.8 (C-5), 78.5 (C-8), 66.4 (C-3), 55.9 (C-17), 48.3 (C-14), 43.7 (C-13), 42.9 (C-24), 41.3 (C-12), 40.0 (C-20), 38.1 (C-10), 36.2 (C-4), 33.2 (C-25), 32.7 (C-1), 30.7 (C-2), 28.7 (C-16), 25.7 (C-19), 21.0 (C-15), 20.8 (C-21), 20.1 (C-27), 19.7 (C-26), 17.7 (C-28), 13.1 (C-18)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[12], 故鉴定化合物 **4** 为 5,8-表二氧麦角甾-6,9(11),22-三烯-3-醇。

化合物 **5**: 白色粉末; HR-ESI-MS m/z : 507.2722 $[M+H]^+$, (计算值 507.2278, $C_{32}H_{31}N_2O_4^+$), 分子式为 $C_{32}H_{30}N_2O_4$ 。 $[\alpha]_D^{25} - 60.0^\circ$ (c 0.5, MeOH)。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.65 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, 2-NH), 6.56 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, 2'-NH), 7.70 (2H, d, $J = 7.1$ Hz, H-12', 16'), 7.66 (2H, d, $J = 7.1$ Hz, H-12, 16), 7.50 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-14), 7.44 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-14'), 7.32~7.42 (4H, m, H-13, 13', 15, 15'), 7.20~7.32 (10H, m, H-5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8', 9, 9'), 4.54 (1H, dd, $J = 7.6, 3.3$ Hz, H-1 α), 4.04 (1H, dd, $J = 11.3, 4.4$ Hz, H-1 β), 3.30 (1H, dd, $J = 13.9, 6.8$ Hz, H-3' α), 3.21 (1H, dd, $J = 13.9, 7.0$ Hz, H-3' β), 3.00 (1H, dd, $J = 13.9, 6.8$ Hz, H-3 α), 2.89 (1H, dd, $J = 13.9, 8.7$ Hz, H-

3 β), 4.92 (1H, dd, J = 13.5, 6.7 Hz, H-2'), 4.62 (1H, m, H-2); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 172.2 (C-1'), 167.5 (C-10), 167.3 (C-10'), 137.3 (C-4), 135.9 (C-4'), 134.4 (C-11), 133.5 (C-11'), 132.1 (C-14), 131.5 (C-14'), 129.5 (C-5, 9), 129.3 (C-5', 9'), 129.0 (C-13, 15), 128.9 (C-13', 15'), 128.8 (C-6, 8), 128.6 (C-6', 8'), 127.5 (C-7), 127.3 (C-7'), 127.2 (C-12, 16), 127.0 (C-12', 16'), 65.6 (C-1), 54.6 (C-2'), 50.4 (C-2), 37.7 (C-3'), 37.4 (C-3)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为 *N*(*N'*-benzoyl-*S**-phenylalaninyl)-*S**-phenylalaninolbenzoate。

化合物 **6**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 445.2 [$\text{M} + \text{H}$]⁺, 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ 。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -22.3^\circ$ (c 0.2, MeOH)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.84 (1H, d, J = 7.6 Hz, 1-NH), 6.16 (1H, d, J = 8.3 Hz, 4-NH), 7.71 (2H, d, J = 7.5 Hz, H-3', 7'), 7.52 (1H, t, J = 7.6 Hz, H-5'), 7.43 (2H, t, J = 7.8 Hz, H-4', 6'), 7.21~7.28 (5H, m, H-15, 16, 17, 18, 19), 7.06~7.16 (5H, m, H-8, 9, 10, 11, 12), 3.93 (1H, dd, J = 11.5, 5.0 Hz, H-20 α), 3.84 (1H, dd, J = 11.5, 5.0 Hz, H-20 β), 3.22 (1H, dd, J = 13.6, 8.2 Hz, H-13 α), 3.08 (1H, dd, J = 13.6, 8.2 Hz, H-13 β), 2.75 (2H, m, H-6), 4.80 (1H, dd, J = 8.0 Hz, H-2), 4.35 (1H, m, H-5), 2.02 (3H, s, H-2''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 170.9 (C-1'), 170.5 (C-3), 167.3 (C-1'), 136.9 (C-14), 136.8 (C-7), 133.8 (C-2'), 132.0 (C-5'), 129.4 (C-16, 18), 129.2 (C-9, 11), 128.8 (C-8, 12), 128.7 (C-15, 19, 4', 6'), 127.2 (C-3', 7', 17), 126.9 (C-10), 64.7 (C-20), 55.1 (C-2), 49.6 (C-5), 38.6 (C-13), 37.6 (C-6), 20.9 (C-2'')。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为金色酰胺醇酯。

化合物 **7**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 390.1 [$\text{M} - \text{H}$]⁻, 分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$ 。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +203.1^\circ$ (c 0.5, MeOH)。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.94 (1H, s, H-1), 8.65 (1H, s, H-11), 8.33 (1H, s, H-14), 7.30 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-8), 6.94 (1H, s, H-6), 6.90 (1H, dd, J = 8.2, 1.5 Hz, H-4), 6.87 (1H, s, H-7), 6.05 (1H, dd, J = 7.2, 4.2 Hz, H-16), 5.28 (1H, t, J = 7.1 Hz, H-22), 5.03 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-17 α), 5.00 (1H, J = 17.6 Hz, H-17 β), 4.12 (1H, m, H-12), 3.31 (2H, d, J = 7.5 Hz, H-21), 1.66 (6H, d, J = 4.4 Hz, H-24, 25), 1.45 (6H, d, J = 2.1 Hz, H-18, 19), 1.39 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-20); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 166.4 (C-

13), 160.1 (C-10), 145.2 (C-16), 144.2 (C-2), 133.6 (C-7a), 132.3 (C-23), 130.8 (C-3a), 126.2 (C-9), 124.6 (C-7), 124.5 (C-22), 121.7 (C-6), 118.0 (C-5), 111.7 (C-17), 111.4 (C-4), 110.6 (C-8), 103.2 (C-3), 50.7 (C-12), 40.1 (C-15), 34.1 (C-21), 27.6 (C-18), 27.6 (C-19), 25.6 (C-25), 19.9 (C-20), 17.6 (C-24)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[15], 故鉴定化合物 **7** 为 isoechinulin A。

化合物 **8**: 淡黄色固体; ESI-MS m/z : 409.1 [$\text{M} + \text{H}$]⁺, 分子式为 $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_5$ 。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -105.6^\circ$ (c 0.3, MeOH)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 12.36 (1H, s, 5-OH), 7.29 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-2', 6'), 6.86 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-3', 5'), 5.98 (1H, s, H-8), 5.28 (2H, m, H-2'', 7''), 5.05 (1H, t, J = 4.2 Hz, H-2), 3.34 (2H, d, J = 7.4 Hz, H-1'), 3.06 (1H, dd, J = 16.8, 4.0 Hz, H-3 α), 2.76 (1H, d, J = 17.3 Hz, H-3 β), 2.04~2.10 (4H, m, H-5'', 6''), 1.79 (3H, s, H-4'), 1.66 (3H, s, H-9''), 1.58 (3H, s, H-10''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.3 (C-4), 164.2 (C-7), 161.4 (C-5), 161.2 (C-9), 156.5 (C-4'), 127.5 (C-5'), 139.0 (C-3''), 132.1 (C-8''), 130.6 (C-1'), 128.0 (C-2', 6'), 123.9 (C-7''), 121.6 (C-2''), 115.8 (C-3', 5'), 107.3 (C-6), 103.0 (C-10), 95.7 (C-8), 79.0 (C-2), 43.4 (C-3), 39.9 (C-5''), 26.5 (C-6''), 25.8 (C-10''), 21.2 (C-1''), 17.8 (C-9''), 16.3 (C-4'')。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为 6-香叶草基柚皮素。

化合物 **9**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 283.0 [$\text{M} - \text{H}$]⁻, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.34 (1H, s, 1-OH), 7.44 (1H, s, H-4), 7.18 (1H, s, H-5), 7.13 (1H, s, H-2), 6.81 (1H, s, H-7), 3.90 (3H, s, H-12), 2.39 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 186.1 (C-9), 182.5 (C-10), 165.4 (C-6), 163.6 (C-8), 161.7 (C-1), 146.5 (C-3), 136.8 (C-10a), 132.1 (C-4a), 124.2 (C-2), 119.1 (C-4), 114.5 (C-9a), 112.2 (C-8a), 107.5 (C-5), 105.1 (C-7), 56.3 (C-12), 23.2 (C-11)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为大黄素-8-甲醚。

化合物 **10**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 269.0 [$\text{M} - \text{H}$]⁻, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 12.12 (2H, brs, 1,8-OH), 7.44 (1H, s, H-4), 7.18 (1H, s, H-5), 7.13 (1H, s, H-2), 6.81 (1H, s, H-7), 2.41 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 189.1 (C-9), 181.7 (C-10), 166.9 (C-6), 164.6 (C-8), 161.4 (C-1),

148.0 (C-3), 135.1 (C-10a), 132.9 (C-4a), 124.1 (C-2), 120.4 (C-4), 113.6 (C-9a), 109.6 (C-8a), 108.4 (C-5), 107.9 (C-7), 21.5 (C-11)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为大黄素。

化合物 **11**: 淡黄色固体; HR-ESI-MS m/z : 305.210 5 $[M+H]^+$, (计算值 305.211 1, $C_{19}H_{29}O_3^+$), 分子式为 $C_{19}H_{28}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 11.88 (1H, s, 2-OH), 10.24 (1H, s, H-7), 6.92 (1H, s, H-4), 5.60 (1H, brs, 5-OH), 5.27 (1H, t, $J=7.0$ Hz, H-2'), 1.74 (3H, s, H-4'), 1.69 (3H, s, H-5'), 0.87 (3H, t, $J=7.3$ Hz, H-7'), 3.28 (2H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 2.88 (2H, t, $J=7.9$ Hz, H-1'), 1.56 (2H, m, H-2'), 1.39 (2H, m, H-3'), 1.33 (2H, m, H-4'), 1.30 (2H, m, H-6'), 1.28 (2H, m, H-5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 195.9 (C-7), 155.7 (C-2), 145.7 (C-5), 129.0 (C-3), 128.5 (C-6), 126.1 (C-4), 117.6 (C-1), 133.8 (C-3'), 121.6 (C-2'), 32.3 (C-5'), 32.0 (C-2'), 29.8 (C-4'), 29.4 (C-3'), 27.3 (C-1'), 24.1 (C-1'), 22.9 (C-6'), 26.0 (C-4'), 18.0 (C-5'), 14.3 (C-7')。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为灰绿曲霉黄色素。

化合物 **12**: 淡黄色固体; HR-ESI-MS m/z : 301.179 4 $[M+H]^+$, (计算值 301.179 8, $C_{19}H_{25}O_3^+$), 分子式为 $C_{19}H_{24}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 11.93 (1H, s, 2-OH), 10.22 (1H, s, H-7), 6.90 (1H, s, H-4), 4.56 (1H, brs, 5-OH), 6.05 (1H, m, H-3'), 5.99 (1H, m, H-4'), 5.62 (1H, m, H-5'), 5.57 (1H, m, H-6'), 5.28 (1H, t, $J=7.2$ Hz, H-2'), 1.76 (3H, s, H-5'), 1.73 (3H, d, $J=7.2$ Hz, H-7'), 1.69 (3H, s, H-4'), 3.29 (2H, d, $J=7.3$ Hz, H-1'), 2.98 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-1'), 2.34 (2H, q, $J=7.4$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 195.6 (C-7), 156.0 (C-2), 145.2 (C-5), 129.1 (C-3), 127.6 (C-6), 126.0 (C-4), 117.4 (C-1), 134.0 (C-3'), 132.1 (C-3'), 131.3 (C-4'), 129.5 (C-6'), 128.5 (C-5'), 121.3 (C-2'), 34.4 (C-2'), 27.2 (C-1'), 24.2 (C-1'), 26.0 (C-5'), 18.2 (C-7'), 18.0 (C-4')。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[20], 故鉴定化合物 **12** 为异二氢金色灰绿曲霉素。

化合物 **13**: 淡黄色固体; HR-ESI-MS m/z : 303.195 2 $[M+H]^+$, (计算值 303.1955, $C_{19}H_{27}O_3^+$), 分子式为 $C_{19}H_{26}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 11.94 (1H, s, 2-OH), 10.23 (1H, s, H-7), 6.91 (1H, s, H-4), 4.48 (1H, brs, 5-OH), 5.47 (1H, overlapped, H-3'), 5.46 (1H, overlapped, H-4'), 5.28 (1H, t, $J=7.2$ Hz, H-

2'), 1.77 (3H, s, H-4'), 1.70 (3H, s, H-5'), 0.87 (3H, t, $J=7.4$ Hz, H-7'), 3.30 (2H, d, $J=7.2$ Hz, H-1'), 2.98 (2H, t, $J=7.3$ Hz, H-1'), 2.29 (2H, m, H-2'), 1.96 (2H, m, H-5'), 1.35 (2H, q, $J=7.2$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 195.7 (C-7), 156.0 (C-2), 145.3 (C-5), 129.0 (C-3), 127.8 (C-6), 126.1 (C-4), 117.5 (C-1), 134.0 (C-3'), 132.8 (C-4'), 128.5 (C-3'), 121.3 (C-2'), 34.8 (C-5'), 34.4 (C-2'), 27.2 (C-1'), 24.5 (C-1'), 22.7 (C-6'), 26.0 (C-4'), 18.0 (C-5'), 13.8 (C-7')。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[21], 故鉴定化合物 **13** 为异曲霉素。

化合物 **14**: 淡黄色固体; HR-ESI-MS m/z : 303.195 0 $[M+H]^+$, (计算值 303.179 8, $C_{19}H_{27}O_3^+$), 分子式为 $C_{19}H_{26}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 11.92 (1H, s, 2-OH), 10.24 (1H, s, H-7), 6.89 (1H, s, H-4), 4.38 (1H, brs, 5-OH), 5.41 (1H, overlapped, H-6'), 5.40 (1H, overlapped, H-5'), 5.28 (1H, t, $J=8.0$ Hz, H-2'), 0.87 (3H, t, $J=7.3$ Hz, H-7'), 3.28 (2H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 2.88 (2H, t, $J=7.9$ Hz, H-1'), 1.76 (3H, s, H-4'), 1.70 (3H, s, H-5'), 1.64 (3H, d, $J=4.5$ Hz, H-7'), 3.29 (2H, d, $J=6.4$ Hz, H-1'), 2.88 (2H, t, $J=7.7$ Hz, H-1'), 2.02 (2H, m, H-4'), 1.57 (2H, m, H-2'), 1.47 (2H, q, $J=7.5$ Hz, H-3'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 195.7 (C-7), 156.0 (C-2), 145.1 (C-5), 128.8 (C-3), 128.5 (C-6), 125.8 (C-4), 117.3 (C-1), 134.0 (C-3'), 131.1 (C-5'), 125.5 (C-6'), 121.3 (C-2'), 32.4 (C-4'), 31.4 (C-2'), 29.4 (C-3'), 27.2 (C-1'), 23.8 (C-1'), 26.0 (C-4'), 18.1 (C-5'), 17.9 (C-7')。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[22], 故鉴定化合物 **14** 为 5'-顺式-四氢金色灰绿曲霉素。

化合物 **15**: 淡黄色固体; HR-ESI-MS m/z : 315.158 6 $[M+H]^+$, (计算值 315.159 1, $C_{19}H_{23}O_4^+$), 分子式为 $C_{19}H_{22}O_4$ 。 $[\alpha]_D^{25} +180.0^\circ$ (c 0.5, MeOH)。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.00 (1H, s, 2-OH), 10.22 (1H, s, H-7), 6.98 (1H, s, H-4), 6.82 (1H, dd, $J=16.0, 4.3$ Hz, H-4'), 6.40 (1H, dd, $J=16.0, 1.7$ Hz, H-5'), 5.29 (1H, t, $J=7.4$ Hz, H-2'), 4.68 (1H, m, H-3'), 2.31 (3H, s, H-7'), 1.76 (3H, s, H-4'), 1.70 (3H, s, H-5'), 3.30 (2H, d, $J=7.3$ Hz, H-1'), 3.12 (2H, m, H-1'), 2.22 (1H, m, H-2' α), 1.90 (1H, m, H-2' β); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 198.8 (C-6'), 194.4 (C-7), 156.7 (C-6), 146.0 (C-3), 130.7 (C-5), 127.4 (C-4), 119.0 (C-2), 116.6 (C-1), 144.2 (C-4'), 133.4 (C-3'), 130.4 (C-

5'), 121.0 (C-2''), 73.6 (C-3'), 27.2 (C-1''), 26.8 (C-2'), 20.2 (C-1'), 27.8 (C-7'), 26.0 (C-4''), 17.9 (C-5'')。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[23], 故鉴定化合物 **15** 为 (*E*)-6-hydroxy-7-(3-methyl-2-butenyl)-2-(3-oxobut-1-enyl)chroman-5-carbaldehyde。

化合物 **16**: 墨绿色粉末; HR-ESI-MS m/z : 635.3210 $[M+H]^+$, (计算值 635.3228, $C_{38}H_{43}N_4O_5^+$), 分子式为 $C_{38}H_{42}N_4O_5 \cdot [\alpha]_D^{25} + 1326.7^\circ$ (c 0.1, MeOH)。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.53 (1H, s, H-10), 9.40 (1H, s, H-5), 8.57 (1H, s, H-20), 8.00 (1H, dd, $J = 11.7$, 2.8 Hz, H-3a), 6.29 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-3b α), 6.18 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-3b β), 4.47 (1H, m, H-18), 4.31 (1H, m, H-13d α), 4.23 (1H, m, H-17), 4.03 (1H, m, H-13d β), 4.01 (2H, m, H-17d), 3.69 (3H, s, H-12a), 3.67 (2H, m, H-8a), 3.41 (3H, s, H-2a), 3.24 (3H, s, H-7a), 2.62 (1H, m, H-17a α), 2.46 (1H, m, H-17b α), 2.32 (1H, m, H-17a β), 2.18 (1H, m, H-17b β), 1.80 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-8b), 1.70 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-18a), 1.26 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-17e), 1.10 (3H, t, $J = 7.3$ Hz, H-13e); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 190.0 (C-13a), 173.1 (C-17c), 172.3 (C-19), 169.3 (C-13c), 161.3 (C-16), 155.8 (C-6), 151.1 (C-9), 149.8 (C-14), 145.4 (C-8), 142.1 (C-1), 138.1 (C-11), 136.6 (C-7), 136.4 (C-3), 136.3 (C-4), 132.0 (C-2), 129.3 (C-13), 129.3 (C-12), 129.2 (C-3a), 122.9 (C-3b), 105.6 (C-15), 104.5 (C-10), 97.7 (C-5), 93.3 (C-20), 89.6 (C-13b), 61.9 (C-13d), 60.6 (C-17d), 51.3 (C-17), 50.3 (C-18), 31.4 (C-17b), 29.9 (C-17a), 23.3, (C-18a), 19.6 (C-8a), 17.6 (C-8b), 14.5 (C-17e), 14.2 (C-13e), 12.3 (C-12a), 12.3 (C-2a), 11.4 (C-7a)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[24], 故鉴定化合物 **16** 为 camellia chlorophyllide II。

化合物 **17**: 墨绿色粉末; ESI-MS m/z : 637.3 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{37}H_{40}N_4O_6 \cdot [\alpha]_D^{25} + 336.0^\circ$ (c 0.5, MeOH)。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.60 (1H, s, H-10), 9.46 (1H, s, H-5), 8.61 (1H, s, H-20), 8.02 (1H, dd, $J = 11.4$, 3.3 Hz, H-3a), 6.31 (1H, d, $J = 18.0$ Hz, H-3b α), 6.20 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-3b β), 5.33 (1H, s, 13b-OH), 4.68 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-17), 4.49 (1H, q, $J = 7.5$ Hz, H-18), 4.02 (2H, m, H-17d), 3.72 (3H, s, H-12a), 3.71 (2H, overlapped, H-8a), 3.64 (3H, s, H-13d), 3.42 (3H, s, H-2a), 3.26 (3H, s, H-7a), 2.43 (1H, m, H-17b α), 2.26 (1H, m, H-17a α), 2.11 (1H, m, H-17a β), 2.04 (1H, m, H-17b β), 1.68 (3H, d, $J = 7.4$ Hz, H-18a),

1.12 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-17e); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 192.1 (C-13a), 173.6 (C-13c), 173.2 (C-17c), 173.0 (C-19), 162.0 (C-16), 155.7 (C-6), 151.1 (C-9), 150.4 (C-14), 145.5 (C-8), 142.3 (C-1), 137.9 (C-11), 136.7 (C-7), 136.6 (C-4), 136.5 (C-3), 132.1 (C-2), 129.8 (C-12), 129.2 (C-3a), 126.4 (C-13), 123.1 (C-3b), 107.8 (C-15), 104.4 (C-10), 98.0 (C-5), 93.6 (C-20), 89.2 (C-13b), 60.5 (C-17d), 53.9 (C-13d), 50.9 (C-18), 50.3 (C-17), 31.3 (C-17b), 30.3 (C-17a), 22.8, (C-18a), 19.6 (C-8a), 17.6 (C-8b), 14.3 (C-17e), 12.5 (C-12a), 12.3 (C-2a), 11.4 (C-7a)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[25], 故鉴定化合物 **17** 为 13²(*R*)-hydroxypheophorbide-a ethyl ester。

化合物 **18**: 墨绿色粉末; HR-ESI-MS m/z : 621.3087 $[M+H]^+$, (计算值 621.3071, $C_{37}H_{41}N_4O_5^+$), 分子式为 $C_{37}H_{40}N_4O_5 \cdot [\alpha]_D^{25} + 486.2^\circ$ (c 0.1, MeOH)。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 9.79 (1H, s, H-10), 9.46 (1H, s, H-5), 8.91 (1H, s, H-20), 8.22 (1H, dd, $J = 11.4$, 6.1 Hz, H-3a), 6.39 (1H, d, $J = 17.4$ Hz, H-3b α), 6.22 (1H, d, $J = 11.9$ Hz, H-3b β), 4.58 (1H, m, H-18), 4.23 (1H, m, H-17), 4.04 (2H, m, H-17d), 3.81 (3H, s, H-13d), 3.64 (3H, s, H-12a), 3.62 (2H, m, H-8a), 3.43 (3H, s, H-2a), 3.22 (3H, s, H-7a), 2.28 (1H, m, H-17a α), 2.25 (1H, m, H-17b α), 2.19 (1H, m, H-17a β), 2.17 (1H, m, H-17b β), 1.74 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-18a), 1.62 (3H, t, $J = 7.3$ Hz, H-8b), 0.94 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-17e); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 189.2 (C-13a), 173.2 (C-13c), 172.5 (C-19), 169.3 (C-13c), 161.6 (C-16), 155.0 (C-6), 151.6 (C-9), 150.4 (C-14), 145.4 (C-8), 141.5 (C-1), 137.3 (C-11), 136.5 (C-7), 135.9 (C-3), 135.6 (C-4), 132.4 (C-2), 129.0 (C-12), 128.9 (C-3a), 128.5 (C-13), 123.4 (C-3b), 105.5 (C-15), 105.1 (C-10), 97.1 (C-5), 94.1 (C-20), 64.3 (C-13b), 59.8 (C-17d), 52.7 (C-13d), 50.7 (C-17), 49.2 (C-18), 30.6 (C-17b), 29.0 (C-17a), 22.9, (C-18a), 18.6 (C-8a), 17.5 (C-8b), 13.9 (C-17e), 12.0 (C-2a), 11.8 (C-12a), 10.9 (C-7a)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[26], 故鉴定化合物 **18** 为 ethyl pheophorbide a。

化合物 **19**: 墨绿色粉末; ESI-MS m/z : 653.2 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{37}H_{40}N_4O_7 \cdot [\alpha]_D^{25} + 422.0^\circ$ (c 0.1, MeOH)。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 9.77 (1H, s, H-5), 9.55 (1H, s, H-10), 8.71 (1H, s, H-20), 8.02

(1H, dd, $J = 11.5, 2.6$ Hz, H-3a), 6.35 (1H, d, $J = 17.4$ Hz, H-3b α), 6.19 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-3b β), 4.45 (1H, q, $J = 7.4$ Hz, H-18), 4.08 (1H, dd, $J = 6.9, 2.1$ Hz, H-17), 3.95 (2H, m, H-17d), 3.90 (3H, s, H-12a), 3.76 (3H, s, H-13d), 3.75 (2H, m, H-8a), 3.44 (3H, s, H-2a), 3.28 (3H, s, H-7a), 2.57 (1H, m, H-17a α), 2.44 (1H, m, H-17b α), 2.16 (1H, m, H-17a β), 1.84 (1H, m, H-17b β), 1.72 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-8b), 1.60 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-18a), 1.06 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-17e); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 173.4 (C-17c), 171.3 (C-13c), 171.1 (C-19), 166.4 (C-16), 161.2 (C-14), 155.9 (C-6), 150.2 (C-9), 145.7 (C-8), 141.4 (C-1), 138.9 (C-11), 136.7 (C-7), 136.2 (C-3), 136.2 (C-4), 134.9 (C-15), 131.7 (C-2), 131.6 (C-12), 129.1 (C-3a), 122.9 (C-3b), 111.5 (C-13), 104.3 (C-5), 102.1 (C-13a), 100.6 (C-13b), 99.8 (C-10), 94.0 (C-20), 60.6 (C-17d), 54.3 (C-13d), 53.8 (C-17), 50.3 (C-18), 32.2 (C-17a), 31.4 (C-17b), 22.4 (C-18a), 19.7 (C-8a), 17.7 (C-8b), 14.2 (C-17e), 12.6 (C-12a), 12.3 (C-2a), 11.4 (C-7a)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[27], 故鉴定化合物 **19** 为 ligulariaphytin A。

化合物 **20**: 无色油状物; HR-ESI-MS m/z : 463.378 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, (计算值 463.378 2, $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_4$), 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_4$ 。 $[\alpha]_D^{25} -11.0^\circ$ (c 0.2, MeOH)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.82 (1H, s, 3-OH), 2.06 (6H, d, $J = 1.6$ Hz, H-5a, 6a), 1.93 (1H, m, H-7 α), 1.70 (1H, m, H-8 α), 1.65 (1H, m, H-10 α), 1.65 (1H, m, H-7 β), 1.58 (1H, m, H-10 β), 1.50 (1H, m, H-8 β), 1.37 (3H, s, H-3a), 1.33 (3H, s, H-9a), 0.87 (3H, s, H-22), 0.85 (3H, s, H-21a), 0.85 (3H, d, $J = 2.3$ Hz, H-13a), 0.83 (3H, d, $J = 4.5$ Hz, H-17a); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 201.9 (C-4), 199.0 (C-1), 147.1 (C-6), 142.1 (C-5), 93.5 (C-2), 87.2 (C-9), 81.4 (C-3), 41.5 (C-10), 38.9 (C-20), 37.7 (C-18), 37.6 (C-12), 37.5 (C-14), 37.4 (C-16), 36.6 (C-8), 32.9 (C-13), 32.9 (C-17), 32.2 (C-7), 28.1 (C-21), 24.9 (C-9a), 24.6 (C-15), 24.4 (C-19), 23.9 (C-3a), 22.9 (C-22), 22.8 (C-21a), 22.5 (C-11), 19.9 (C-13a), 19.9 (C-17a), 13.6 (C-6a), 13.2 (C-5a)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[28], 故鉴定化合物 **20** 为 (-)- α -tocospirone。

化合物 **21**: 无色油状物; HR-ESI-MS m/z : 495.444 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, (计算值 495.4408, $\text{C}_{31}\text{H}_{59}\text{O}_4$), 分子式为 $\text{C}_{31}\text{H}_{58}\text{O}_4$ 。 $[\alpha]_D^{25} -96.2^\circ$ (c 0.2, MeOH)。 $^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, CDCl_3) δ : 4.68 (1H, s, 3-OH), 2.37 (1H, dt, $J = 12.0, 6.0$ Hz, H-7 α), 2.02 (3H, s, H-3a), 1.87 (1H, m, H-7 β), 1.84 (3H, s, H-6a), 1.81 (3H, s, H-5a), 1.78 (2H, m, H-8), 1.31 (3H, s, H-9a), 0.87 (3H, s, H-13a), 0.85 (6H, s, H-21a, 22), 0.83 (3H, d, $J = 4.3$ Hz, H-17a); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 207.1 (C-3), 205.3 (C-1), 163.3 (C-5), 139.6 (C-6), 92.7 (C-2), 89.6 (C-4), 87.4 (C-9), 42.2 (C-10), 38.9 (C-20), 37.6 (C-12), 37.6 (C-18), 37.6 (C-14), 37.4 (C-16), 37.0 (C-8), 33.5 (C-7), 32.9 (C-13), 32.9 (C-17), 28.1 (C-21), 25.0 (C-9a), 25.0 (C-15), 24.6 (C-3a), 23.9 (C-19), 22.9 (C-21a), 22.8 (C-22), 22.5 (C-8), 19.9 (C-13a), 19.8 (C-17a), 11.1 (C-5a), 8.9 (C-6a)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[29], 故鉴定化合物 **21** 为 α -tocospiro B。

化合物 **22**: 淡黄色油状物; ESI-MS m/z : 403.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_2$ 。 $[\alpha]_D^{25} +40.4^\circ$ (c 0.5, MeOH)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.48 (1H, s, H-5), 6.38 (1H, s, H-7), 2.12 (3H, s, H-12), 0.83~0.87 (15H, m, H-11, 13'~16'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 147.9 (C-6), 146.1 (C-9), 127.4 (C-8), 121.4 (C-10), 115.8 (C-7), 112.7 (C-5), 75.7 (C-2), 40.1 (C-1), 39.5 (C-11'), 37.6 (C-3'), 37.6 (C-5'), 37.6 (C-7'), 37.4 (C-9'), 32.9 (C-4'), 32.8 (C-8'), 31.5 (C-3), 28.1 (C-12'), 24.9 (C-10'), 24.6 (C-6'), 24.2 (C-11), 22.9 (C-14'), 22.8 (C-4), 22.7 (C-13'), 21.1 (C-2'), 19.9 (C-16'), 19.8 (C-15'), 16.2 (C-12)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[30], 故鉴定化合物 **22** 为 δ -生育酚。

化合物 **23**: 黄色油状物; ESI-MS m/z : 447.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_3$ 。 $[\alpha]_D^{25} +55.2^\circ$ (c 0.3, MeOH)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.53 (2H, m, H-1'), 2.03 (3H, s, H-9), 2.00 (6H, s, H-7, 8), 1.25 (3H, s, H-10), 0.87 (6H, s, H-13, 14), 0.85 (3H, s, H-12), 0.83 (3H, s, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 187.7 (C-4), 187.5 (C-1), 144.6 (C-6), 140.7 (C-5), 140.6 (C-3), 140.3 (C-2), 72.8 (C-3'), 42.4 (C-4'), 40.4 (C-2'), 39.5 (C-14'), 37.7 (C-6'), 37.5 (C-8', 10'), 37.4 (C-12'), 32.9 (C-11'), 32.9 (C-7'), 28.1 (C-15'), 26.7 (C-3'), 24.9 (C-13'), 24.6 (C-9'), 22.8 (C-13), 22.7 (C-14), 21.5 (C-1'), 21.4 (C-5'), 19.9 (C-12), 19.8 (C-11), 12.5 (C-9), 12.4 (C-7), 12.1 (C-8)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[31], 故鉴定化合物 **23** 为 α -托可醌。

化合物 **24**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 249.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,

CDCl_3) δ : 7.49 (2H, d, $J = 7.4$ Hz, H-4', 8'), 7.35 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-5', 7'), 7.05 (1H, m, H-6'), 7.02 (2H, dd, $J = 29.1, 16.6$ Hz, H-1', 2'), 6.63 (2H, d, $J = 11.4$ Hz, H-2, 6), 6.35 (1H, brs, H-4), 3.81 (3H, s, H-7); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.3 (C-5), 157.2 (C-3), 139.8 (C-1), 137.2 (C-3'), 129.5 (C-1'), 128.8 (C-4', 8'), 128.5 (C-6'), 127.9 (C-2'), 126.7 (C-5', 7'), 106.2 (C-6), 105.0 (C-2), 101.2 (C-4), 55.5 (C-7)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[32], 故鉴定化合物 **24** 为 5-methoxypinosylvin。

化合物 **25**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 299.2 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$ 。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 36.8^\circ$ (c 0.3, MeOH)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.17 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-11), 7.00 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-12), 6.89 (1H, s, H-14), 1.28 (3H, s, H-19), 1.23 (3H, s, H-20), 1.22 (6H, d, $J = 6.8$ Hz, H-16, 17); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 185.0 (C-18), 146.9 (C-13), 145.9 (C-9), 134.8 (C-8), 127.1 (C-14), 124.3 (C-11), 124.0 (C-12), 47.6 (C-4), 44.7 (C-5), 38.1 (C-1), 37.0 (C-10), 36.9 (C-3), 33.6 (C-15), 30.1 (C-7), 25.3 (C-20), 24.1 (C-16, 17), 21.9 (C-6), 18.7 (C-2), 16.4 (C-19)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[32], 故鉴定化合物 **25** 为脱氢枞酸。

化合物 **26**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 295.2 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.49 (1H, dd, $J = 15.3, 11.5$ Hz, H-7), 6.16 (1H, m, H-8), 6.08 (1H, m, H-6), 5.90 (1H, m, H-5), 2.54 (2H, m, H-10), 2.28 (2H, m, H-4), 2.18 (2H, m, H-2), 1.29~1.33 (16H, m, H-3, 11~17), 0.89 (3H, t, $J = 6.5$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.9 (C-9), 174.0 (C-1), 142.8 (C-5), 137.2 (C-7), 129.5 (C-8), 127.0 (C-6), 41.2 (C-10), 34.5 (C-2), 31.5 (C-16), 29.3 (C-3), 29.2 (C-14), 29.1 (C-12), 28.5 (C-4), 25.1 (C-15), 24.4 (C-11), 22.6 (C-13, 17), 14.4 (C-18)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[33], 故鉴定化合物 **26** 为 (5*E*, 7*E*)-9-oxooctadeca-5,7-dienoic acid。

化合物 **27**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 323.2 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.12 (1H, m, H-11), 6.18 (1H, overlapped, H-12), 6.16 (1H, overlapped, H-13), 6.09 (1H, d, $J = 15.3$ Hz, H-10), 4.12 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 2.52 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-8), 2.27 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2), 2.17 (2H, m, H-14), 1.67 (2H, m, H-3), 1.59 (2H, m, H-7), 1.45 (2H, m, H-15), 1.31 (8H, m, H-4~6, 16), 1.29 (2H, m,

H-17), 1.25 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, H-2'), 0.89 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 201.2 (C-9), 174.1 (C-1), 145.9 (C-13), 143.2 (C-11), 129.0 (C-12), 128.0 (C-10), 60.4 (C-1'), 40.6 (C-8), 34.5 (C-2), 33.3 (C-14), 31.6 (C-16), 29.3 (C-5), 29.3 (C-6), 29.1 (C-4), 28.6 (C-15), 25.1 (C-3), 24.5 (C-7), 22.6 (C-17), 14.4 (C-2'), 14.2 (C-18)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[34], 故鉴定化合物 **27** 为 (10*E*, 12*E*)-ethyl 9-oxo-octadeca-10,12-dienoate。

化合物 **28**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 347.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.48 (1H, ddt, $J = 15.2, 11.0, 1.1$ Hz, H-11), 5.95 (1H, t, $J = 11.0$ Hz, H-12), 5.64 (1H, dd, $J = 15.2, 6.9$ Hz, H-10), 5.45 (1H, dd, $J = 11.0, 8.1$ Hz, H-13), 4.14 (1H, m, H-9), 4.11 (2H, m, H-1'), 2.28 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 2.17 (2H, dd, $J = 15.0, 7.6$ Hz, H-14), 1.62 (2H, m, H-3), 1.55 (2H, m, H-8), 1.38 (2H, m, H-15), 1.31 (12H, m, H-4~7, 16, 17), 1.25 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2'), 0.89 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 174.1 (C-1), 135.9 (C-10), 133.3 (C-13), 127.8 (C-12), 126.0 (C-11), 73.1 (C-9), 60.3 (C-1'), 37.4 (C-8), 34.5 (C-2), 31.6 (C-16), 29.5 (C-6), 29.4 (C-5), 29.3 (C-4), 29.2 (C-15), 27.9 (C-14), 25.5 (C-7), 25.1 (C-3), 22.7 (C-17), 14.4 (C-2'), 14.2 (C-18)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[34], 故鉴定化合物 **28** 为 (10*E*, 12*Z*)-9-hydroxy-10,12-octadecadienoic acid。

化合物 **29**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 279.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.34 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.25 (24H, m, H-4~15), 0.88 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, H-16); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 179.6 (C-1), 34.1 (C-2), 32.0 (C-3), 29.8 (C-4), 29.8 (C-5), 29.8 (C-6), 29.8 (C-7), 29.8 (C-8), 29.7 (C-9), 29.6 (C-10), 29.5 (C-11), 29.4 (C-12), 29.2 (C-13), 24.8 (C-14), 22.8 (C-15), 14.3 (C-16)。以上波谱数据与文献报道数据基本一致^[35], 故鉴定化合物 **29** 为棕榈酸。

3.2 抗菌活性评价

采用肉汤微量稀释法测试化合物 **5~6** 和 **12~15** 的抗菌活性, 以大肠杆菌 *E. coli* (ATCC25922)、铜绿假单胞菌 *P. aeruginosa* (ATCC27853)、粪肠球菌 *E. faecalis* (ATCC29212)、耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌 (MRSA ATCC43300)、新型隐球菌 *C.*

neoformans (ATCC32045)、白色念珠菌 *C. albicans* (ATCC10231) 为测试菌株, 万古霉素、环丙沙星和氟康唑为阳性对照药物。结果如表 1 所示, 化合物 13 对粪肠球菌的 MIC 值为 128 $\mu\text{g/mL}$, 对 MRSA

的 MIC 值为 16 $\mu\text{g/mL}$, 对新型隐球菌的 MIC 值为 4 $\mu\text{g/mL}$; 化合物 15 对粪肠球菌的 MIC 值为 128 $\mu\text{g/mL}$, 对 MRSA 的 MIC 值为 64 $\mu\text{g/mL}$, 对新型隐球菌的 MIC 值为 8 $\mu\text{g/mL}$ 。

表 1 化合物 5、6 和 12~15 的抗菌活性

Table 1 Antimicrobial activities of compounds 5, 6 and 12—15

化合物	MIC/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)					
	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>E. faecalis</i>	MRSA	<i>C. neoformans</i>	<i>C. albicans</i>
5	>128	>128	>128	>128	>128	>128
6	>128	>128	>128	>128	>128	>128
12	>128	>128	>128	>128	>128	>128
13	>128	>128	128	16	4	>128
14	>128	>128	>128	>128	>128	>128
15	>128	>128	128	64	8	>128
环丙沙星	<0.031 25	0.25	0.5	0.25	—	—
万古霉素	—	—	1.0	0.5	—	—
氟康唑	—	—	—	—	2	4

4 讨论

本研究从石岩枫中共分离得到 29 个化合物, 包括 1 个三萜、3 个甾体、1 个黄酮、2 个蒽醌、5 个苯甲醛、7 个生物碱、4 个生育酚、1 个苯乙烯、1 个二萜和 4 个脂肪酸, 其中化合物 2、4、8、9、11~19 和 24~28 为首次从大戟科植物中分离得到, 化合物 1、3、5、7、20、21 和 23 为首次从野桐属植物中分离得到, 化合物 6、10 和 22 为首次从石岩枫中分离得到。化合物 13 和 15 对粪肠球菌、MRSA 及新型隐球菌有一定的抑制作用。化合物 11~15 为苯甲醛类衍生物, 根据此前报道, 该类化合物仅存在于真菌代谢产物中, 具有较好的生物活性。我们在研究中, 从植物中分离得到了该类化合物, 其有可能来源于石岩枫的内生菌。本研究丰富了石岩枫的化学成分及抗菌活性研究, 为其开发与利用提供了科学依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 谢宗万著. 《全国中草药汇编》编写组编. 全国中草药汇编 (下册) [M]. 第 2 版. 北京: 人民卫生出版社, 1996: 60.
- [2] 浙江省卫生厅. 浙江天目山药用植物志. 上集 [M]. 杭州: 浙江人民出版社, 1965: 956.
- [3] Hasan M M, Uddin N, Hasan M R, *et al.* Analgesic and anti-inflammatory activities of leaf extract of *Mallotus repandus* (Willd.) Muell. Arg [J]. *Biomed Res Int*, 2014,

2014: 539807.

- [4] Lai P X, Zhang X C, Zhu L, *et al.* Chemical composition, and evaluation of antibacterial, antibiofilm and synergistic effects with conventional antibiotics of essential oil from *Mallotus repandus* [J]. *RecNatProd*, 2021, 15(4): 324-329.
- [5] Lin J M, Lin C C, Chen M F, *et al.* Scavenging effects of *Mallotus repandus* on active oxygen species [J]. *J Ethnopharmacol*, 1995, 46(3): 175-181.
- [6] Mondal M, Hossain M M, Hasan M R, *et al.* Hepatoprotective and antioxidant capacity of *Mallotus repandus* ethyl acetate stem extract against d-galactosamine-induced hepatotoxicity in rats [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(12): 6523-6531.
- [7] Ratnayake P, Samaratunga U, Perera I, *et al.* Aqueous distillate of mature leaves of *Vernonia zeylanica* (L.) Less. and *Mallotus repandus* (Rottler) Müll. Arg. cued from traditional medicine exhibits rapid wound healing properties [J]. *J Ethnopharmacol*, 2024, 324: 117763.
- [8] 郑文琳, 李文依, 陈烨琪, 等. 粗糠柴果实的化学成分研究 [J]. 中草药, 2025, 56(6): 1888-1895.
- [9] Cho J Y, Kim C M, Lee H J, *et al.* Caffeoyle triterpenes from pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai) fruit peels and their antioxidative activities against oxidation of rat blood plasma [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(19): 4563-4569.
- [10] 王玲琼, 徐巧林, 董丽梅, 等. 油茶果壳化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2017, 25(1): 81-86.
- [11] Li W H, Chang S T, Chang S C, *et al.* Isolation of antibacterial diterpenoids from *Cryptomeria japonica* bark

- [J]. *Nat Prod Res*, 2008, 22(12): 1085-1093.
- [12] 姜北, 赵勤实, 彭丽艳, 等. 雪茶化学成分研究 (英文) [J]. 云南植物研究, 2002, 24(4): 525-530.
- [13] Chang R J, Wang C H, Zeng Q, *et al.* Chemical constituents of the stems of *Celastrus rugosus* [J]. *Arch Pharm Res*, 2013, 36(11): 1291-1301.
- [14] Wahidulla S, D'Souza L, Kamat S Y. Dipeptides from the red *Alga Acanthophora spicifera* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(10): 3323-3325.
- [15] 罗明和, 黄洪波, 卢来春, 等. 海洋真菌 *Eurotium amstelodami* SCSIO 151 二酮哌嗪啉生物碱类次生代谢产物的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(1): 50-54.
- [16] Bruno M, Savona G, Lamartina L, *et al.* New flavonoids from *Bonannia graeca* (L.) halacsy [J]. *Heterocycles*, 1985, 23(5): 1147.
- [17] 梁妍, 田维熙, 马晓丰. 首乌藤的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009(7): 536-538.
- [18] 郑圣龚, 何立铭, 王聪, 陶韦新, 张克勇, 蔡由生. 土壤来源拟盾壳霉属真菌 *Paraconiothyrium* sp. ACC31771 的次级代谢产物研究 [J]. 中国抗生素杂志, 2025, 50(4): 416-421.
- [19] 王发左, 黄智, 史雪凤, 等. 南海沉积环境来源真菌 *Eurotium* sp. scsio F452 的次生代谢产物研究 [J]. 中国海洋药物, 2013, 32(1): 7-12.
- [20] Miyake Y, Ito C, Itoigawa M, *et al.* Antioxidants produced by *Eurotium herbariorum* of filamentous fungi used for the manufacture of karebushi, dried bonito (Katsuobushi) [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2009, 73(6): 1323-1327.
- [21] 黄玉玲, 马丽英, 荣先国, 等. 海洋真菌 *Aspergillus* sp. 中的苯甲醛衍生物研究 [J]. 中草药, 2012, 43(5): 837-840.
- [22] 王聪, 王玉妃, 孙建, 等. 海洋曲霉 *Aspergillus ruber* TX-M4-1 的次级代谢产物研究 [J]. 中草药, 2022, 53(18): 5600-5606.
- [23] Li D L, Li X M, Li T G, *et al.* Benzaldehyde derivatives from *Eurotium rubrum*, an endophytic fungus derived from the mangrove plant *Hibiscus tiliaceus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56(9): 1282-1285.
- [24] 葛利, 孙舒妍, 马思远, 等. 金花茶中卟啉化合物及其制备方法: 中国, CN116640144A [P]. 2023-08-25.
- [25] Ma S Y, Weng M L, Yang T, *et al.* Triterpenes and pheophorbides from *Camellia ptilosperma* and their cytotoxicity, photocytotoxicity, and photodynamic antibacterial activity [J]. *Molecules*, 2023, 28(20): 7058.
- [26] Jin P, Deng Z, Pei Y, *et al.* Two phaeophytin type analogues from marine sponge *Dysidea* sp. [J]. *Chin Chem Lett*, 2005, 16(2): 209-211.
- [27] Nguyen T Q, Park H S, Choi S H, *et al.* New cannabinoids and chlorin-type metabolites from the flowers of *Cannabis sativa* L.: A study on their neuroblastoma activity [J]. *Pharmaceuticals*, 2025, 18(4): 521.
- [28] Lin W Y, Kuo Y H, Chang Y L, *et al.* Anti-platelet aggregation and chemical constituents from the rhizome of *Gynura japonica* [J]. *Planta Med*, 2003, 69(8): 757-764.
- [29] 李彩文, 孟飞, 周要根, 等. 斑籽枝叶的化学成分研究 [J]. 中药材, 2019, 42(8): 1785-1788.
- [30] 李宁, 李锐, 冯志国, 等. 刀豆的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(11): 676-678.
- [31] Sung J H, Lee J O, Son J K, *et al.* Cytotoxic constituents from *Solidago virga-Aurea* var. *Gigantea* MIQ [J]. *Arch Pharm Res*, 1999, 22(6): 633-637.
- [32] 张玉梅, 龚庆芳, 杨佳倩, 等. 马尾松中的抗氧化成分 (英文) [J]. 植物分类与资源学报, 2013, 35(2): 209-215.
- [33] Lu R L, Hu F L, Bao G H. A new fatty acid from the leaves and stems of *Clerodendron trichotomum* [J]. *Chem Nat Compd*, 2014, 50(1): 65-67.
- [34] Zhou M, Xing H H, Zhang R Q, *et al.* New fatty acids from the leaves of *Vernicia fordii* [J]. *Chem Nat Compd*, 2019, 55(4): 602-605.
- [35] 魏美琪, 陈莲, 张卫青, 等. 王枣子的化学成分及抗肿瘤活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2025, 37(2): 262-270.

[责任编辑 王文倩]