

• 化学成分 •

山楝枝叶中 1 个新的半日花烷型二萜

孙出香^{1,2}, 蒲婉君^{2#}, 李金玉^{2,3}, 刘翰飞^{2,3}, 张 妮^{2,3*}, 潘卫东^{2,3*}

1. 贵州中医药大学, 贵州 贵阳 550025

2. 贵州医科大学 中药功效成分发掘与利用全国重点实验室, 贵州 贵阳 550014

3. 贵州省天然产物研究中心, 贵州 贵阳 550014

摘要: 目的 研究山楝 *Aphanamixis polystachya* 枝叶的化学成分及神经保护活性。方法 利用硅胶、反相 ODS、葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20)、半制备型 HPLC、重结晶等多种技术进行分离纯化, 得到单体化合物。综合使用核磁共振波谱 (NMR)、高分辨质谱 (HRESIMS)、红外光谱 (IR)、紫外光谱 (UV)、X-ray 单晶衍射等现代分析手段对单体化合物进行结构鉴定。结果 从山楝枝叶 90%乙醇提取物中分离得到 21 个化合物, 分别鉴定为 (2*R*,5*R*,8*S*,9*S*,10*R*)-1-[(*E*)-5-hydroxy-3-methylpent-3-en-1-yl]-4,4,8,10-tetramethyldecahydronaphthalene-2,8-diol (1)、(1*S*,4*aS*,7*R*,8*R*,8*aS*)-十氢-8-[(3*E*)-5-羟基-3-甲基-3-戊烯-1-基]-4,4,7,8*a*-四甲基-1,7-萘二酚 (2)、3β,8*a*,15-三羟基-13-半日花烷 (3)、8β,15-二羟基-对映-13*E*-半日花烯-3-酮 (4)、13*E*-半日花烯-8*a*,15-二醇 (5)、13*E*-半日花烯-8*a*-羟基-15-乙酸酯 (6)、7,13*E*-半日花二烯-15-醇 (7)、8,13*E*-半日花二烯-15-醇 (8)、brachytylin D (9)、labda-8(17),13*E*-dien-15-ol (10)、α-网翼藻萜醇 (11)、(±)-selin-11-en-4*a*-ol (12)、(1*S*,5*R*,9*R*)-10,10-dimethyl-2,6-dimethylenebicyclo[7.2.0]undecane-5-ol (13)、石竹烯醇-II (14)、刺五加酮 (15)、南烛木树脂酚 (16)、异落叶松脂素 (17)、(±)-ficusquignan A (18)、ficusquignan B (19)、丁香脂素 (20)、迷迭香酸甲酯 (21)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为半日花烷型二萜 Z。化合物 2~4、9、11~15、18~21 均为首次从山楝属植物中分离得到, 该研究进一步丰富了山楝属植物的化学成分数据库, 且生物活性研究发现化合物 21 具有神经保护活性。

关键词: 山楝枝叶; 半日花烷型二萜 Z; 迷迭香酸甲酯; 石竹烯醇-II; 刺五加酮; 神经保护活性

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2026)15-5789-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.15.001

A new labdane-type diterpenoid from branches and leaves of *Aphanamixis polystachya*

SUN Chuxiang^{1,2}, PU Wanjun², LI Jinyu^{2,3}, LIU Hanfei^{2,3}, ZHANG Ni^{2,3}, PAN Weidong^{2,3}

1. Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550025, China

2. State Key Laboratory of Discovery and Utilization of Functional Components in Traditional Chinese Medicine, Guizhou Medical University, Guiyang 550014, China

3. Natural Products Research Center of Guizhou Province, Guiyang 550014, China

Abstract: Objective To study chemical constituents and neuroprotective activities of the branches and leaves of *Aphanamixis polystachya*. **Methods** Monomer compounds were obtained through separation and purification using various chromatographic techniques including silica gel column chromatography, reversed-phase ODS column, Sephadex LH-20, semi-preparative HPLC, and recrystallization. Their structures were elucidated by modern spectroscopic methods including nuclear magnetic resonance (NMR), high-resolution electrospray ionization mass spectrometry (HRESIMS), infrared spectroscopy (IR), ultraviolet spectroscopy (UV), and

收稿日期: 2026-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32160102)

作者简介: 孙出香, 女, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。E-mail: 2649842443@qq.com

#共同第一作者: 蒲婉君, 女, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。E-mail: puwanjun1008@163.com

*通信作者: 张 妮, 女, 副研究员, 研究方向为中药民族药功能成分挖掘与利用。E-mail: nylzhang@163.com

潘卫东, 男, 研究员, 研究方向为天然药物化学和植物源农药研究。E-mail: wdp@163.com

single-crystal X-ray diffraction analysis. **Results** A total of 21 compounds were isolated from the branches and leaves of *A. polystachya*, identified as, (2*R*,5*R*,8*S*,9*S*,10*R*)-1-[(*E*)-5-hydroxy-3-methylpent-3-en-1-yl]-4,4,8,10-tetramethyldecahydronaphthalene-2,8-diol (**1**), (1*S*,4*aS*,7*R*,8*R*,8*aS*)-decahydro-8-[(3*E*)-5-hydroxy-3-methyl-3-penten-1-yl]-4,4,7,8a-tetramethyl-1,7-naphthalenediol (**2**), 3*β*,8*α*,15-trihydroxy-13-labdane (**3**), 8*β*,15-dihydroxy-ent-labda-13*E*-en-3-one (**4**), labd-13(*E*)-ene-8*α*,15-diol (**5**), labd-13(*E*)-ene-8*α*-hydroxy-15-acetate (**6**), labda-7,13*E*-dien-15-ol (**7**), labda-8,13*E*-dien-15-ol (**8**), brachytylin D (**9**), labda-8(17),13*E*-dien-15-ol (**10**), selin-11-en-4*α*-ol (**11**), (±)-selin-11-en-4*α*-ol (**12**), (1*S*,5*R*,9*R*)-10,10-dimethyl-2,6-dimethylenebicyclo[7.2.0]undecane-5-ol (**13**), caryophyllenol-II (**14**), ciwujiatone (**15**), lyoniresinol (**16**), isolariciresinol (**17**), (±)-ficusquignan A (**18**), fucusquignan B (**19**), syringaresinol (**20**), methyl rosmarinat (**21**). **Conclusion** Compound **1** is a novel compound designated as labdane diterpenoid Z. Compounds **2—4**, **9**, **11—15**, and **18—21** are isolated from genus *Aphanamixis* for the first time, which further enriches the chemical component database of the genus *Aphanamixis*. Furthermore, biological activity assays reveals that compound **21** exhibits neuroprotective activity.

Key words: branches and leaves of *Aphanamixis polystachya* (Wall.) R. N. Parker; labdane diterpenoid Z; methyl rosmarinat; caryophyllenol-II; ciwujiatone; neuroprotective activity

山楝 *Aphanamixis polystachya* (Wall.) R. N. Parker 为楝科 (Meliaceae) 双子叶植物, 广泛分布于热带及亚热带地区, 温带地区分布极少^[1]。该植物资源丰富, 其根、茎、叶、果实及种子均可作为民间药用资源^[2], 具有悠久的药用历史和广泛的应用价值。其中, 山楝树皮提取物具有收敛止血功效, 常用于治疗脾脏、肝脏等内脏疾病、癌症及腹部各类不适; 种子味辛、苦, 兼具泻下、驱蠕虫作用, 可用于胃溃疡的治疗, 其种子油还可制成搽剂, 用于缓解风湿及类风湿症状, 此外, 去脂后的山楝果实常作为肥料使用^[3]。现代药理及化学研究表明, 从山楝植物中分离的化合物具有抗癌、抗真菌、昆虫拒食、抗炎、抗氧化、杀虫和保肝镇痛等生物活性^[4-11]。山楝中含有丰富的活性成分, 其中柠檬苦素类化合物 (如川楝素、印楝素) 驱虫效果显著, 已广泛应用于农业驱虫领域^[12]。据文献报道, 山楝的主要化学成分包括倍半萜、二萜、三萜等萜类成分及甾体类化合物^[13], 其中二萜类化合物作为一类重要的植物次生代谢产物, 具有多样的结构类型和生物活性, 半日花烷型二萜作为二环二萜的重要代表, 以十氢萜为母核, 结构变化丰富, 常表现出抗炎、抗菌、抗肿瘤等多种药理活性^[14], 具有重要的研究价值。目前, 有关山楝枝叶化学成分研究仍存在不足, 其化学成分与生物活性有待进一步探索。本研究从山楝枝叶 90%乙醇提取物中分离鉴定出 21 个化合物, 其中化合物 **1** 为新化合物, 分别为 (2*R*,5*R*,8*S*,9*S*,10*R*)-1-[(*E*)-5-hydroxy-3-methylpent-3-en-1-yl]-4,4,8,10-tetramethyldecahydronaphthalene-2,8-diol (**1**)、(1*S*,4*aS*,7*R*,8*R*,8*aS*)-十氢-8-[(3*E*)-5-羟基-3-甲基-3-戊烯-1-基]-4,4,7,8a-四甲基-1,7-萜二醇

((1*S*,4*aS*,7*R*,8*R*,8*aS*)-decahydro-8-[(3*E*)-5-hydroxy-3-methyl-3-penten-1-yl]-4,4,7,8a-tetramethyl-1,7-naphthalenediol, **2**)、3*β*,8*α*,15-三羟基-13-半日花烷 (3*β*,8*α*,15-trihydroxy-13-labdane, **3**)、8*β*,15-二羟基-对映-13*E*-半日花烯-3-酮 (8*β*,15-dihydroxy-ent-labda-13*E*-en-3-one, **4**)、13*E*-半日花烯-8*α*,15-二醇 [labd-13(*E*)-ene-8*α*,15-diol, **5**]、13*E*-半日花烯-8*α*-羟基-15-乙酸酯 [labd-13(*E*)-ene-8*α*-hydroxy-15-acetate, **6**]、7,13*E*-半日花二烯-15-醇 (labda-7,13*E*-dien-15-ol, **7**)、8,13*E*-半日花二烯-15-醇 (labda-8,13*E*-dien-15-ol, **8**)、brachytylin D (**9**)、labda-8(17),13*E*-dien-15-ol (**10**)、 α -网翼藻萜醇 (selin-11-en-4*α*-ol, **11**)、(±)-selin-11-en-4*α*-ol (**12**)、(1*S*,5*R*,9*R*)-10,10-dimethyl-2,6-dimethylenebicyclo[7.2.0]undecane-5-ol (**13**)、石竹烯醇-II (caryophyllenol-II, **14**)、刺五加酮 (ciwujiatone, **15**)、南烛木树脂酚 (lyoniresinol, **16**)、异落叶松脂素 (Isolariciresinol, **17**)、(±)-ficusquignan A (**18**)、ficusquignan B (**19**)、丁香脂素 (syringaresinol, **20**)、迷迭香酸甲酯 (methyl rosmarinat, **21**)。化合物 **1** 为新化合物, 命名为半日花烷型二萜 Z。化合物 **2~4**、**9**、**11~15**、**18~21** 均为首次从该山楝属植物中分离得到。此外, 研究发现化合物 **21** 具有神经保护活性。

1 材料与仪器

1.1 药材

山楝枝叶样品于 2022 年 1 月采自海南省三亚市崖州区, 由贵州省天然产物研究中心张妮副研究员鉴定为楝科山楝属植物山楝 *A. polystachya* (Wall.) R. N. Parker。凭证标本 (20220908WJA) 存放于贵州省天然产物研究中心标本室。

1.2 仪器与试剂

Bruker VERTEX70 红外光谱仪(德国 Bruker 公司); Rudolph AUTOPOL-I 旋光仪(美国 Rudolph 公司); INOVA-600 MHz、WIPM500 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Agilent 1200 高效液相色谱(美国安捷伦科技有限公司); ZF-20D 暗箱式紫外分析仪(上海宝山顾村电光仪器); XBridge BEH Amide OBD(美国沃特世公司)、YMC-Pack ODS-A(日本 YMC 公司)、Agilent ZORBAX SB(美国安捷伦科技有限公司)、Xbridge® BEH C₁₈ OBD(美国沃特世公司)制备型色谱柱; Hei-VAP DigitalG3 旋转蒸发仪(德国海道夫集团); CP-0620 低温冷却循环泵(上海泰坦科技股份有限公司); KQ-500DE 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); UV-2401PC 紫外分光光度计(日本岛津公司); PC3001 隔膜真空泵(丰美仪器公司); FD-1A-50 真空冷冻干燥机[博医康(北京)仪器有限公司]; QE Focus 质谱仪(美国惠普公司); ME204E/02 电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司); NP7005C 半制备液相色谱(江苏汉邦科技有限公司); SB-2000 水浴锅(上海爱朗仪器有限公司); 色谱甲醇、氘代试剂[萨恩化学技术(上海)有限公司]; 水为超纯水。柱色谱正相色谱硅胶为烟台新诺新材料技术有限公司产品(60~80、200~300、300~400 目); 薄层色谱正相硅胶板为烟台新诺新材料技术有限公司产品; 反相聚酰胺色谱材料(300~400 目)为浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂产品; 凝胶 Sephadex LH-20(瑞典 Amersham Biosciences 公司); 维生素 C(上海泰坦科技有限公司)。

2 方法

2.1 提取与分离

将山楝枝叶样品 70.0 kg, 粉碎成粗粉后用体积分数为 90%乙醇 450 L 回流提取 3 次, 每次 2.5 h, 合并提取液, 减压浓缩得到总浸膏。将总浸膏依次用石油醚和醋酸乙酯萃取 6 次, 浓缩干燥后分别得到石油醚部位萃取物 3.8 kg 和醋酸乙酯部位萃取物 1.72 kg。石油醚萃取部位 3.8 kg 经正相硅胶柱色谱分离, 洗脱比例为石油醚-醋酸乙酯(100:0→1:1), TLC 合并后得到 4 个组分, 编号为 Fr. A~D。Fr. C(291.4 g), 经过反相聚酰胺柱色谱分离, 以甲醇-水梯度洗脱(60:40→100:0)得到 8 个组分 Fr. C1~C8。其中 Fr. C1(25.3 g)经过正相硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(1:0→50:1)梯度洗脱,

得到 7 个组分 Fr. C11~C17。Fr. C14 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 1:1)和 HPLC 纯化(乙腈-水 58:42, 2 mL/min), 获得化合物 5(59.1 mg, t_R =40 min)。Fr. C13 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 1:1)分离为 4 个组分 Fr. C131~C134, 取 Fr. C131 经过 HPLC 纯化(甲醇-水 72:28, 2 mL/min), 得化合物 11(5.1 mg, t_R =65 min)和 13(40.5 mg, t_R =60 min); Fr. C133 经过 HPLC 纯化(乙腈-水 50:50, 2 mL/min)得到化合物 12(19.4 mg, t_R =64 min)和 14(6.8 mg, t_R =80 min); Fr. C134 经过 HPLC 纯化(甲醇-水 80:20, 2 mL/min)得到化合物 6(64.3 mg, t_R =54 min)。Fr. C3(20.5 g)经正相硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(50:1→10:1)梯度洗脱, 得到 5 个组分 Fr. C31~C34。Fr. C33 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 1:1)得到 3 个组分 Fr. C331~C334, 取 Fr. C333 经过 HPLC 纯化(乙腈-水 85:15, 2 mL/min), 得到化合物 7(12.8 mg, t_R =51 min)、8(26.9 mg, t_R =55 min)和 10(3.0 mg, t_R =48 min)。

醋酸乙酯部位萃取物(1.72 kg)经硅胶色谱分离, 二氯甲烷-甲醇(100:0→1:1)梯度洗脱, TLC 合并后共得到 7 个组分 Fr. E~K。Fr. F(98.1 g)组分经反相柱色谱以甲醇-水(40:60→100:0)梯度洗脱得 7 个组分 Fr. F1~F7, 取 Fr. F2(22.5 g)经正相硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱(10:1→0:1), 得到 11 个组分 Fr. F21~F211, 取 Fr. F28 经过 HPLC 纯化(甲醇-水 43:57, 2 mL/min), 获得化合物 18(4.5 mg, t_R =35 min)和 19(6.7 mg, t_R =48 min); 取 Fr. F210 经过 HPLC 纯化(乙腈-水 28.5:71.5, 2 mL/min), 获得化合物 20(3.6 mg, t_R =30 min)。Fr. F3(8.9 g)经正相硅胶柱色谱以二氯甲烷-甲醇(50:1→10:1)梯度洗脱, 得到 6 个组分 Fr. F31~F36, 取 Fr. F33 通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 1:1), 得到 5 个组分 Fr. F331~F335, 取 Fr. F333 经过 HPLC 纯化(甲醇-水 58.5:41.5, 2 mL/min)获得化合物 4(3.5 mg, t_R =35 min)。Fr. G(120 g)组分经反相柱色谱以甲醇-水(40:60→100:0)梯度洗脱, TLC 合并后共得到 8 个组分 Fr. G1~G8, 取 Fr. G3(7.4 g)经正相硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱(10:1→0:1)得到 7 个组分 Fr. G31~G37, 取 Fr. G32 通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇

1:1), 得到4个组分 Fr. G321~G324, 取 Fr. G321 经过 HPLC 纯化(甲醇-水 38:62, 2 mL/min) 获得化合物 **15** (12.4 mg, t_R =24 min) 和 **16** (6.0 mg, t_R =18 min)。Fr. H (238 g) 组分经反相柱色谱以甲醇-水(40:60→100:0)梯度洗脱分成7个组分 Fr. H1~H7, 取 Fr. H4 (34.2 g) 经正相硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱(50:1→0:1)得到8个组分 Fr. H41~H48, 取 Fr. H46 组分有白色晶体析出, 经洗涤后得到化合物 **2** (547.7 mg)。取 Fr. H44 (1.4 g) 通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 1:1)分为4个组分 Fr. H441~H444, 取 Fr. H443 经过 HPLC 纯化(甲醇-水 56:44, 2 mL/min) 获得化合物 **3** (9.0 mg, t_R =39.0 min); 取 Fr. H444 经过 HPLC 纯化(甲醇-水 70:30, 2 mL/min) 获得化合物 **9** (3.0 mg, t_R =28 min); Fr. H45 经正相硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(50:1→0:1)梯度洗脱得到8个组分 Fr. H451~H458, 取 Fr. H454 通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 1:1)分为3个组分 Fr. H4541~H4543, 取 Fr. H4543 经过 HPLC 纯化(甲醇-水 66:34, 2 mL/min) 获得化合物 **1** (104.8 mg, t_R =40.5 min); Fr. H43 (11.5 g) 正相硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱(10:1→0:1)得到6个组分 Fr. H431~H436, 取 Fr. H436 通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 1:1)分为3个组分 Fr. H4361~H4363, 取 Fr. H4362 经过 HPLC 纯化(甲醇-水 40:60, 2 mL/min) 获得化合物 **17** (4.3 mg, t_R =19.7 min)。Fr. I (123.9 g) 组分经反相柱色谱, 以甲醇-水(40:60→100:0)梯度洗脱, TLC 合并后共得到8个组分 Fr. I1~I6, 取 Fr. I6 (10.9 g) 正相硅胶柱色谱梯度洗脱(二氯甲烷-甲醇 55:1→40:1)得到9个组分 Fr. I61~I69, 取 Fr. I66 通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 1:1)分为3个组分 Fr. I661~I663, 取 Fr. I662 经过 HPLC 纯化(甲醇-水 50:50, 2 mL/min) 获得化合物 **21** (17.3 mg, t_R =23.5 min)。

2.2 活性测试

山楝属植物的药理研究主要集中于杀虫、抗菌及抗肿瘤活性, 这与其富含的柠檬苦素类及萜类次生代谢产物密切相关。鉴于上述活性多与其氧化应激调控能力相关, 而氧化应激亦是神经损伤的关键病理环节, 基于课题组前期在神经保护评价平台上的积累对所分离化合物进行筛选, 评估其对神经

胞损伤模型的保护效应, 为神经保护剂的研发提供候选分子。本研究采用 MTT 法检测了部分化合物对 PC-12 细胞神经保护率的影响, 将 PC-12 细胞从液氮中取出后迅速置于 37 °C 恒温水浴锅中, 快速摇晃后处理细胞, 经传代培养后, 取处于对数生长期的 PC-12 细胞经胰蛋白酶消化分散后计数, 将计数的细胞液均匀混合在含胎牛血清的培养基内, 然后向 96 孔板中加入 90 μ L 细胞液, 并且细胞数在 1 000 个/孔。将细胞培养板放入 37 °C、5% CO₂ 的培养箱中培养 24 h, 后向每孔加入终浓度为 20 μ mol/L 待测样品, 并设置空白组和阳性对照组(维生素 C), 每组实验重复 3 个复孔, 再向其余待测组加入 10 μ L H₂O₂ (用培养基稀释至最终浓度为 1 100 μ mol/L), 空白组不做处理, 加药之后继续放入培养箱中培养 24 h 观察细胞形态。24 h 后向每孔加入 5 mg/mL MTT 溶液 10 μ L 进而继续反应 4 h, 4 h 后取出 96 孔板, 弃去上清液并每孔注入 100 μ L DMSO 溶液, 将 96 孔板置于恒温振荡器上振摇 15 min 后, 使用酶标仪在 490 nm 波长下测定其吸光度(A)值, 按公式计算细胞存活率与神经保护率。

$$\text{细胞存活率} = (A_{\text{实验}} - A_{\text{空白}}) / (A_{\text{对照}} - A_{\text{空白}})$$

$$\text{神经保护率} = (A_{\text{实验}} - A_{\text{模型}}) / (A_{\text{空白}} - A_{\text{模型}})$$

3 结果与分析

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 白色结晶(甲醇), 溶于甲醇; $[\alpha]_D^{25}$ -15.2° (c 0.05, MeOH), UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 209 (3.51)。根据 HR-ESIMS 谱的准分子离子峰 m/z 347.254 9 ($[M+Na]^+$, 计算值 C₂₀H₃₆O₃Na, 347.255 7), 据此确定对应分子式为 C₂₀H₃₆O₃, 具有 3 个不饱和度。红外光谱(IR)显示该化合物含羟基(3 347 cm⁻¹)、亚甲基(2 933 cm⁻¹)、双键(1 684 cm⁻¹)及甲基(1 385 cm⁻¹)等官能团。由 ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) 谱(表 1) 数据可知, 化合物 **1** 有 5 个单峰甲基信号 1.62 (3H, s, H-16), 1.06 (3H, s, H-17), 0.87 (3H, s, H-18), 0.77 (3H, s, H-20), 0.77 (3H, s, H-19); 1 个连氧的亚甲基信号 [δ_H 4.04 (2H, dt, J = 12.0, 6.6 Hz, H-14)] 和 1 个烯烃质子信号 [δ_H 5.36 (1H, t, J = 6.6 Hz, H-14)]。由 ¹³C-NMR 数据(表 1) 以及 HSQC 相关可知化合物 **1** 中拥有 20 个碳信号, 包括 5 个甲基 (δ_C 16.4, 23.8, 33.5, 16.7, 22.4); 7 个亚甲基 (δ_C 48.8, 58.8, 50.8, 20.1, 44.1, 23.6, 42.7); 4 个次甲基 (δ_C 123.7, 64.6, 60.8, 55.5), 4 个季碳信号 (δ_C 34.7, 74.0, 40.6, 139.8), 结合波谱特征从以上数据信息可以推

表 1 化合物 1 的核磁共振氢谱 (600 MHz, CDCl₃) 和碳谱 (150 MHz, CDCl₃) 数据

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

碳位	δ _C	δ _H
1α	48.8	0.84 (1H, overlapped)
1β		1.96 (1H, d, <i>J</i> = 10.8 Hz)
2	64.6	3.80 (1H, m)
3α	50.8	1.06 (1H, overlapped)
3β		1.69 (1H, d, <i>J</i> = 10.1 Hz)
4	34.7	
5	55.5	0.85 (1H, m)
6α	20.1	1.19 (1H, m)
6β		1.59 (1H, d, <i>J</i> = 13.5 Hz)
7α	44.1	1.36 (1H, td, <i>J</i> = 12.6, 4.2 Hz)
7β		1.80 (1H, dt, <i>J</i> = 12.6, 3.0 Hz)
8	74.0	
9	60.8	1.08 (1H, t, <i>J</i> = 12.6 Hz)
10	40.6	
11α	23.6	1.32 (1H, m)
11β		1.52 (1H, m)
12	23.6	2.05 (2H, m)
13	42.7	
14	123.7	5.36 (1H, t, <i>J</i> = 6.6 Hz)
15	58.8	4.04 (2H, dt, <i>J</i> = 12.0, 6.6 Hz)
16	16.4	1.62 (3H, s)
17	23.8	1.06 (3H, s)
18	33.5	0.87 (3H, s)
19	16.7	0.77 (3H, s)
20	22.4	0.77 (3H, s)

断该结构是 1 个半日花烷型二萜类化合物。

通过与已知 3β,8α,15-trihydroxy-13-labdane (化合物 3) [15] 波谱数据进行对比, 发现二者骨架高度相似, 主要差异在于羟基取代位置的不同, 化合物 3 的羟基位于 C-3 位, 而化合物 1 的羟基则位于 C-2 位。通过 ¹H-¹H COSY 谱图中 H₂-1/H-2/H₂-3 相关, 结合 H-2 的化学位移特征以及对同骨架化合物 3, 最终将羟基位置确定在 C-2 位。化合物 1 的相对构型通过 NOESY 谱图 (图 1), H-12 与 H-14 相关, 表明 13/14 位双键呈 *E* 构型, H₃-20/H-2, H-17, H₃-19 相关, 表明 H-2、H₃-17、H₃-19、H₃-20 为 α 取向。H-5/H-9, H₃-18 相关, 表明这些基团, 处于同一朝向为 β 取向。通过比较化合物 1 的实验 ECD 与计算 ECD 曲线 (图 2), 发现实验 ECD 谱与 (2*R*,5*R*,8*S*,9*S*,10*R*) 的计算 ECD 谱一致。最终, 化合物 1 的绝对构型为 2*R*,5*R*,8*S*,9*S*,10*R*。经 SciFinder 检索, 该化合物 1 为新化合物, 结构鉴定为 (2*R*,5*R*,8*S*,9*S*,10*R*)-1-[(*E*)-5-hydroxy-3-methylpent-3-en-1-yl]-4,4,8,10-tetramethyldecahydronaphthalene-2,8-diol, 结构见图 1, 命名为半日花烷型二萜 Z。

化合物 2: 白色结晶 (甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.40 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-14), 4.08 (2H, d, *J* = 6.6 Hz, H-15), 3.84 (1H, dd, *J* = 11.4, 4.2 Hz, H-1), 2.20 (1H, td, *J* = 12.6, 12.3, 5.4 Hz, H-12α), 2.08 (1H, td, *J* = 12.6, 4.5 Hz, H-12β), 1.70 (3H, s, H-16), 1.15 (3H, s, H-17), 0.97 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-5), 0.95 (3H, s, H-18), 0.88 (3H, s, H-20), 0.86 (3H, s, H-19);

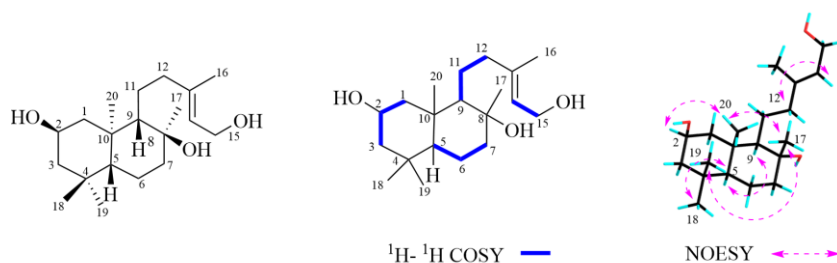


图 1 化合物 1 的关键 ¹H-¹H COSY (—)、NOESY (---) correlations of compound 1

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

¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 140.7 (C-13), 124.3 (C-14), 74.7 (C-8), 65.3 (C-1), 62.3 (C-9), 59.4 (C-15), 56.9 (C-5), 51.8 (C-3), 49.9 (C-2), 44.9 (C-7), 44.1 (C-12), 41.7 (C-10), 35.5 (C-4), 34.1 (C-17), 25.2 (C-11), 24.0 (C-20), 22.9 (C-19), 21.2 (C-6), 16.5 (C-16), 17.2 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致 [16], 故鉴定

该化合物为 (1*S*,4*aS*,7*R*,8*R*,8*aS*)-十氢-8-[(3*E*)-5-羟基-3-甲基-3-戊烯-1-基]-4,4,7,8*a*-四甲基-1,7-萘二醇。

化合物 3: 白色结晶 (甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.37 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-14), 4.08 (2H, d, *J* = 6.6 Hz, H-15), 3.17 (1H, dd, *J* = 11.4, 4.8 Hz, H-3), 2.19 (1H, td, *J* = 12.6, 5.4 Hz, H-12α), 2.05 (1H, td, *J* =

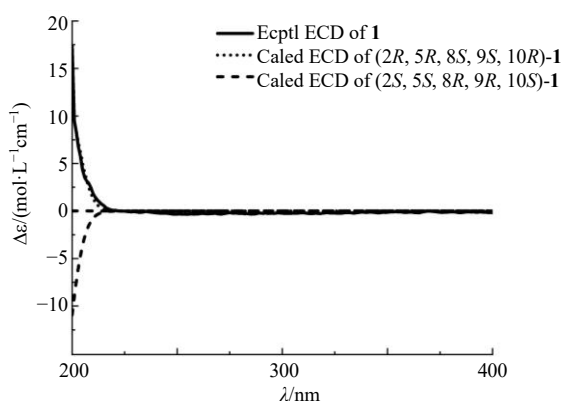


图2 化合物1的实验和计算ECD图谱

Fig. 2 Experimental and calculated ECD spectra of compound 1

12.6, 4.5 Hz, H-12b), 1.87 (1H, m, H-9), 1.69 (3H, s, H-16), 1.60 (2H, m, H-2), 1.59 (1H, m, H-1 α), 1.25 (1H, m, H-1b), 1.13 (3H, s, H-17), 0.99 (3H, s, H-18), 0.94 (1H, dd, J = 11.7, 2.4 Hz, H-5), 0.85 (3H, s, H-20), 0.77 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 140.8 (C-13), 124.2 (C-14), 79.5 (C-3), 74.8 (C-8), 62.3 (C-9), 59.4 (C-15), 56.5 (C-5), 45.0 (C-12), 44.2 (C-7), 40.1 (C-4), 39.9 (C-10), 39.4 (C-1), 28.7 (C-18), 27.8 (C-2), 25.3 (C-17), 23.8 (C-11), 21.3 (C-6), 16.4 (C-16), 16.2 (C-19), 16.1 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定该化合物为 3 β ,8 α ,15-trihydroxy-13-labdane。

化合物 4: 白色结晶(甲醇)。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.43 (1H, tq, J = 14.1, 7.2 Hz, H-14), 4.16 (2H, m, H-15), 2.59 (1H, ddd, J = 15.9, 11.7, 6.9 Hz, H-2 α), 2.39 (1H, ddd, J = 15.9, 6.3, 3.3 Hz, H-2b), 2.17 (1H, ddd, J = 13.8, 10.5, 6.6 Hz, H-12 α), 2.07 (1H, ddd, J = 13.8, 10.2, 5.1 Hz, H-12b), 1.70 (3H, brs, H-16), 1.42 (1H, m, H-5), 1.20 (3H, s, H-17), 1.14 (1H, t, J = 4.2 Hz, H-9), 1.10 (3H, s, H-18), 1.02 (3H, s, H-19), 0.96 (3H, s, H-20); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 216.9 (C-3), 140.7 (C-13), 123.5 (C-14), 73.8 (C-8), 60.3 (C-9), 59.4 (C-15), 55.3 (C-5), 47.7 (C-4), 44.0 (C-12), 42.8 (C-7), 38.9 (C-10), 38.4 (C-1), 34.1 (C-2), 26.4 (C-18), 23.9 (C-11), 23.9 (C-17), 21.5 (C-6), 21.5 (C-19), 16.6 (C-16), 15.0 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定该化合物为 8 β ,15-dihydroxy-ent-labda-13 E -en-3-one。

化合物 5: 白色结晶(甲醇)。 ^1H -NMR (600 MHz,

CDCl_3) δ : 5.41 (1H, t, J = 6.9 Hz, H-14), 4.11 (2H, ddd, J = 12.0, 6.9 Hz, H-15), 2.07 (1H, d, J = 6.6 Hz, H-12 α), 2.06 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-12b), 1.83 (1H, dt, J = 3.3, 12.3 Hz, H-7b), 1.67 (3H, s, H-16), 1.63 (1H, t, J = 3.0 Hz, H-2b), 1.61 (1H, m, H-1b), 1.61 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-2a), 1.57 (1H, dt, J = 13.7, 3.6 Hz, H-6b), 1.50 (1H, m, H-11a), 1.40 (1H, m, H-11b), 1.35 (2H, dd, J = 12.6, 4.0 Hz, H-3b, 7a), 1.23 (1H, qd, J = 13.3, 3.2 Hz, H-6a), 1.13 (1H, dd, J = 4.2, 13.5 Hz, H-3a), 1.11 (3H, s, H-17), 1.04 (1H, t, J = 4.2 Hz, H-9), 0.95 (1H, dd, J = 12.9, 3.9 Hz, H-1 α), 0.90 (1H, dd, J = 12.3, 2.1 Hz, H-5), 0.84 (3H, s, H-18), 0.77 (3H, s, H-19), 0.76 (3H, s, H-20); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 140.7 (C-13), 123.4 (C-14), 74.2 (C-8), 61.2 (C-9), 59.2 (C-15), 56.2 (-6), 44.5 (C-7), 43.0 (C-12), 42.1 (C-3), 39.8 (C-10), 39.3 (C-1), 33.5 (C-18), 33.3 (C-4), 24.0 (C-17), 23.6 (C-11), 21.6 (C-19), 20.7 (C-5), 18.5 (C-2), 16.5 (C-16), 15.6 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定该化合物为 labd-13(E)-ene-8 α ,15-diol。

化合物 6: 无色油状物。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.31 (1H, td, J = 7.2, 1.5 Hz, H-14), 4.54 (2H, J = 12.3, 6.9 Hz, H-15), 2.01 (3H, s, -COCH₃), 1.68 (3H, s, H-16), 1.09 (3H, s, H-17), 0.83 (3H, s, H-19), 0.76 (3H, s, H-18), 0.75 (3H, s, H-20); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 171.2 (C=O), 143.5 (C-13), 118.1 (C-14), 74.1 (C-8), 61.5 (C-15), 61.3 (C-9), 56.2 (C-5), 44.7 (C-7), 42.9 (C-12), 42.0 (C-3), 39.8 (C-10), 39.3 (C-1), 33.5 (C-4), 33.3 (C-18), 23.8 (C-17), 23.4 (C-11), 21.6 (C-19), 21.1 (C-6), 20.6 (CH₃), 18.5 (C-2), 16.7 (C-16), 15.6 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定该化合物为 labd-13(E)-ene-8 α ,15-ylacetate。

化合物 7: 白色结晶(甲醇)。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.41 (1H, t, J = 6.9 Hz, H-14), 5.40 (1H, m, H-7), 4.16 (2H, d, J = 6.9 Hz, H-15), 1.69 (3H, s, H-17), 1.67 (3H, s, H-16), 0.87 (3H, s, H-19), 0.85 (3H, s, H-18), 0.75 (3H, s, H-20); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 140.6 (C-13), 135.4 (C-8), 123.5 (C-14), 122.5 (C-7), 59.6 (C-15), 54.6 (C-9), 50.3 (C-5), 42.4 (C-3), 42.2 (C-12), 39.3 (C-1), 36.9 (C-10), 33.3 (C-18), 33.1 (C-4), 25.7 (C-11), 24.0 (C-6), 22.3 (C-17), 22.0 (C-19), 18.9 (C-2), 16.5 (C-16), 13.7 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定该化合物为

15-hydroxy-7,13*E*-labdadiene。

化合物 **8**: 白色结晶(甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.42 (1H, t, J = 6.6 Hz, H-14), 4.15 (2H, d, J = 6.9 Hz, H-15), 1.70 (3H, s, H-17), 1.57 (3H, s, H-16), 0.94 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, s, H-18), 0.83 (3H, s, H-20); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 140.8 (C-13), 140.3 (C-9), 126.2 (C-8), 122.8 (C-14), 59.5 (C-15), 52.0 (C-5), 42.0 (C-3), 40.3 (C-12), 39.2 (C-10), 37.1 (C-1), 33.8 (C-7), 33.5 (C-4), 33.5 (C-18), 27.0 (C-11), 21.8 (C-20), 20.2 (C-19), 19.6 (C-17), 19.2 (C-2), 19.2 (C-6), 16.5 (C-16)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定该化合物为 labda-8,13*E*-dien-15-ol。

化合物 **9**: 白色结晶(甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.88 (1H, dd, J = 17.1, 10.8 Hz, H-13), 5.48 (1H, t, J = 7.6 Hz, H-12), 5.21 (1H, d, J = 17.1 Hz, H-14a), 5.12 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-14b), 3.22 (1H, dd, J = 11.7, 4.5 Hz, H-3), 2.37 (1H, m, 11a), 2.19 (1H, m, H-11b), 1.87 (1H, m, H-2a), 1.87 (1H, m, H-7a), 1.80 (3H, s, H-16), 1.71 (1H, m, H-1a), 1.67 (1H, m, H-6a), 1.66 (1H, m, H-2b), 1.42 (1H, m, H-7b), 1.33 (1H, m, H-6b), 1.30 (1H, m, H-9), 1.19 (3H, s, H-17), 1.10 (1H, ddd, J = 12.6, 12.3, 4.2 Hz, H-1b), 0.99 (3H, s, H-18), 0.93 (1H, dd, J = 12.0, 2.0 Hz, H-5), 0.86 (3H, s, H-20), 0.77 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 133.6 (C-12), 133.5 (C-14), 131.3 (C-13), 114.2 (C-15), 78.8 (C-3), 74.2 (C-8), 62.0 (C-9), 55.2 (C-5), 44.0 (C-7), 39.0 (C-4), 38.8 (C-10), 38.3 (C-1), 28.3 (C-18), 27.3 (C-2), 24.6 (C-17), 23.3 (C-11), 20.2 (C-6), 20.1 (C-16), 15.7 (C-20), 15.6 (C-19)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定该化合物为 brachytylin D。

化合物 **10**: 白色结晶(甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.39 (1H, t, J = 6.9 Hz, H-14), 4.82 (1H, overlapped, H-17a), 4.51 (1H, overlapped, H-17b), 4.15 (2H, d, J = 6.9 Hz, H-15), 1.67 (3H, s, H-16), 0.87 (3H, s, H-19), 0.85 (3H, s, H-18), 0.75 (3H, s, H-20); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 148.8 (C-8), 140.8 (C-13), 123.1 (C-14), 106.4 (C-17), 59.6 (C-15), 56.5 (C-9), 55.7 (C-5), 42.3 (C-3), 39.8 (C-10), 39.29 (C-1), 38.6 (C-7), 38.5 (C-12), 33.8 (C-4), 33.7 (C-18), 24.6 (C-6), 21.9 (C-2), 21.9 (C-19), 19.5 (C-11), 16.5 (C-16), 14.6 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定该化合物为 labda-8 (17),13*E*-dien-15-ol。

化合物 **11**: 无色油状物。¹H-NMR (600 MHz,

CDCl₃) δ : 5.28 (1H, s, H-3), 4.72 (2H, s, H-12), 3.55 (1H, dd, J = 9.9, 6.6 Hz, H-1), 1.75 (3H, s, H-15), 1.60 (3H, s, H-13), 0.76 (3H, s, H-14); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 150.8 (C-11), 135.5 (C-4), 119.6 (C-3), 108.7 (C-12), 76.6 (C-1), 46.8 (C-7), 46.1 (C-5), 37.6 (C-10), 35.2 (C-9), 32.5 (C-2), 28.6 (C-8), 26.5 (C-6), 21.0 (C-13), 21.0 (C-15), 9.7 (C-14)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定该化合物为 α -网翼藻萜醇。

化合物 **12**: 无色油状物。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.70 (2H, brs, H-12), 1.74 (3H, brs, H-13), 1.11 (3H, s, H-15), 0.88 (3H, s, H-14); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 150.8 (C-11), 108.3 (C-12), 72.4 (C-4), 55.0 (C-5), 46.5 (C-7), 44.8 (C-3), 43.5 (C-1), 41.2 (C-9), 34.8 (C-10), 27.0 (C-8), 26.2 (C-6), 22.8 (C-13), 21.2 (C-15), 20.7 (C-2), 18.8 (C-14)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定该化合物为 (±)-selin-11-en-4 α -ol。

化合物 **13**: 淡黄色油状物。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.04 (1H, s, H-15a), 4.95 (1H, s, H-15b), 4.78 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-14a), 4.76 (1H, t, J = 1.5 Hz, H-14b), 4.08 (1H, ddd, J = 9.0, 3.9, 0.9 Hz, H-5), 2.51 (1H, m, H-2b), 2.30 (2H, ddd, J = 18.0, 9.3, 5.4 Hz, H-3), 2.04~1.98 (2H, m, H-1, 9), 1.97 (1H, m, H-2a), 0.97 (6H, s, H-12, 13); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 152.6 (C-8), 151.4 (C-4), 113.6 (C-15), 109.2 (C-14), 75.3 (C-5), 54.4 (C-1), 43.9 (C-9), 38.9 (C-10), 34.3 (C-6), 33.5 (C-11), 32.7 (C-2), 32.6 (C-13), 30.8 (C-3), 30.1 (C-7), 22.1 (C-12)。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定该化合物为(1*S*,5*R*,9*R*)-10,10-dimethyl-2,6-dimethylenebicyclo[7.2.0]-undecane-5-ol。

化合物 **14**: 淡黄色油状物。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.56 (1H, td, J = 8.1, 1.5 Hz, H-3), 4.78 (1H, dd, J = 11.4, 5.7 Hz, H-5a), 4.73 (1H, q, J = 2.1 Hz, H-14a), 4.49 (1H, t, J = 2.4 Hz, H-14b), 2.68 (1H, q, J = 9.3 Hz, H-5b), 2.17 (1H, m, H-2b), 2.09 (1H, m, H-1), 1.97 (1H, m, H-2a), 1.84 (1H, m, H-7a), 1.75 (1H, m, H-6), 1.69 (1H, m, H-10a), 1.64 (3H, s, H-15), 1.61 (1H, m, H-7b), 1.55 (1H, m, H-10b), 1.01 (3H, s, H-12), 0.96 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 154.8 (C-8), 137.8 (C-4), 126.1 (C-3), 109.8 (C-14), 69.8 (C-5), 50.4 (C-1), 42.7 (C-9), 39.8 (C-10), 34.4 (C-6), 33.3 (C-11), 32.6 (C-13), 30.1 (C-7), 28.7 (C-2), 22.9 (C-12), 15.7 (C-15)。以上数据与文献报道基本

一致^[27], 故鉴定该化合物为 caryophyllenol-II。

化合物 **15**: 无色胶状物。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.41 (2H, s, H-2, H-6), 6.74 (2H, s, H-2', 6'), 4.66 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-7'), 4.29 (1H, m, H-8), 4.25 (1H, dd, J = 8.6, 4.8 Hz, H-9a), 4.20 (1H, t, J = 8.4 Hz, H-9b), 3.93 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.87 (6H, s, 5, 5'-OCH₃), 3.68 (2H, dd, J = 11.4, 5.0 Hz, H-9'), 2.67 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 200.3 (C-7), 149.3 (C-3), 149.3 (C-3'), 149.2 (C-5), 149.2 (C-5'), 141.9 (C-4), 136.3 (C-4'), 132.9 (C-1'), 128.6 (C-1), 107.8 (C-2), 107.8 (C-6), 105.3 (C-2'), 105.3 (C-6'), 85.5 (C-7'), 71.6 (C-9), 61.4 (C-9'), 56.9 (5, 5'-OCH₃), 56.8 (3, 3'-OCH₃), 55.1 (C-8'), 50.1 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[28], 故鉴定该化合物为刺五加酮。

化合物 **16**: 红棕色油状物。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.59 (1H, s, H-8), 6.39 (2H, s, H-2', 6'), 4.32 (1H, d, J = 5.6 Hz, H-4), 3.60 (1H, m, H-2 α), 3.35 (1H, m, H-2 α), 3.50 (2H, m, H-3 α), 1.97 (1H, m, H-3), 2.71 (1H, dd, J = 15.0, 4.8 Hz, H-1 α), 2.58 (1H, dd, J = 15.0, 11.4 Hz, H-1b), 1.63 (1H, m, H-2), 3.74 (6H, s, 5, 7-OCH₃), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.38 (3H, s, 5'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 149.0 (C-3', 5'), 148.7 (C-5), 147.7 (C-7), 139.3 (C-1'), 138.9 (C-6), 134.5 (C-4'), 130.2 (C-9), 126.2 (C-10), 107.8 (C-8), 106.8 (C-2', 6'), 66.8 (C-3a), 64.1 (C-2a), 60.1 (5-OCH₃), 56.7 (3', 5'-OCH₃), 56.6 (7-OCH₃), 42.3 (C-3), 40.9 (C-2), 33.6 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[29], 故鉴定该化合物为 lyoni-resinol。

化合物 **17**: 褐色胶状物。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.84 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.65 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.59 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.57 (1H, s, H-2'), 6.28 (1H, s, H-5'), 3.88 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-7), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 3.77 (1H, dd, J = 11.1, 2.7 Hz, H-9 α), 3.51 (1H, dd, J = 11.2, 5.5 Hz, H-9b), 3.72 (2H, m, H-9'), 2.81 (1H, dd, J = 15.8, 11.8 Hz, H-7' α), 2.72 (1H, dd, J = 15.8, 4.7 Hz, H-7' β), 2.02 (1H, m, H-8'), 1.84 (1H, ddq, J = 13.2, 8.3, 2.7 Hz); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 146.8 (C-3'), 144.9 (C-3), 144.3 (C-4'), 143.7 (C-4), 137.1 (C-1), 132.9 (C-6'), 127.6 (C-1'), 122.5 (C-6), 115.7 (C-5'), 114.4 (C-5), 111.5 (C-2), 110.2 (C-2'), 66.6 (C-9'), 63.2 (C-9), 56.1 (3'-OCH₃), 56.0 (3-

OCH₃), 48.1 (C-7), 48.1 (C-8), 40.3 (C-8'), 33.5 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[30], 故鉴定该化合物为异落叶松脂素。

化合物 **18**: 无色油状物。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.95 (1H, s, H-2'), 6.90~6.89 (2H, overlapped, H-5'', 2'), 6.85 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.82 (1H, dd, J = 8.1, 2.1 Hz, H-6''), 6.74 (1H, dd, J = 8.4, 1.8 Hz, H-6'), 6.63 (2H, s, H-2, 6), 4.99 (1H, t, J = 4.5 Hz, H-7''), 4.76 (2H, dd, J = 11.1, 4.5 Hz, H-7, 7'), 4.33~4.25 (2H, overlapped, H-9a, 9'a), 4.12 (1H, m, H-8''), 3.95~3.92 (3H, overlapped, H-9b, 9'b, 9'a), 3.91 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.89 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.89 (3H, s, 5''-OCH₃), 3.50 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-9'b), 3.16~3.07 (2H, overlapped, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 153.6 (C-3), 153.6 (C-5), 146.9 (C-3'), 146.8 (C-3''), 145.5 (C-4'), 145.0 (C-4''), 138.0 (C-1), 134.6 (C-4), 132.8 (C-1'), 131.4 (C-1''), 119.1 (C-6'), 118.9 (C-6''), 114.5 (C-5'), 114.3 (C-5''), 108.8 (C-2'), 108.5 (C-2''), 102.9 (C-2), 102.9 (C-6), 87.3 (C-8''), 86.2 (C-7), 85.9 (C-7'), 72.7 (C-7''), 72.3 (C-9), 71.7 (C-9'), 60.7 (C-9''), 56.4 (3, 5-OCH₃), 56.1 (3', 3''-OCH₃), 54.7 (C-8), 54.2 (C-8')。以上数据与文献报道基本一致^[31], 故鉴定该化合物为 (±)-ficusquignan A。

化合物 **19**: 无色油状物。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.96 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, J = 8.0, 1.8 Hz, H-6), 6.90 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.88 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.87 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2''), 6.82 (1H, dd, J = 8.0, 1.8 Hz, H-6''), 6.62 (2H, s, H-2', 6'), 5.02 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-7, 7'), 4.75 (2H, m, H-9a, 9'a), 4.29 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.91 (3H, m, H-2, 8'', 9a), 3.90 (12H, s, 3, 5, 3', 3''-OCH₃), 3.56 (1H, m, H-7''), 3.10 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 153.3 (C-3'), 153.3 (C-5'), 146.9 (C-3''), 146.6 (C-4), 145.5 (C-4''), 145.5 (C-5), 138.0 (C-1), 134.7 (C-4'), 132.8 (C-1'), 132.0 (C-1''), 120.5 (C-6''), 119.1 (C-6), 114.5 (C-2), 114.4 (C-5''), 109.9 (C-2''), 108.7 (C-3), 102.9 (C-2'), 102.9 (C-6'), 89.2 (C-8''), 86.0 (C-7), 85.9 (C-7'), 74.2 (C-7''), 72.2 (C-9'), 71.7 (C-9), 60.7 (C-9''), 56.4 (3'-OCH₃), 56.1 (3, 5, 3''-OCH₃), 54.7 (C-8), 54.2 (C-8')。以上数据与文献报道基本一致^[32], 故鉴定该化合物为 fucusquignan B。

化合物 **20**: 淡黄色油状物。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.58 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.73 (2H, d, J =

4.2 Hz, H-7, 7'), 4.28 (2H, m, H-9), 3.92 (2H, m, H-9'), 3.90 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH₃), 3.10 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 147.3 (C-3), 147.3 (C-5), 147.3 (C-3'), 147.3 (C-5'), 134.5 (C-4), 134.5 (C-4'), 132.3 (C-1), 132.3 (C-1'), 102.9 (C-2), 102.9 (C-2'), 102.9 (C-6), 102.9 (C-6'), 86.2 (C-7), 86.2 (C-7'), 72.0 (C-9), 72.0 (C-9'), 56.5 (3-OCH₃), 56.5 (5-OCH₃), 56.5 (3'-OCH₃), 56.5 (5'-OCH₃), 54.5 (C-8), 54.5 (C-8'). 以上数据与文献报道基本一致^[33], 故鉴定该化合物为丁香脂素。

化合物 **21**: 黄色粉末。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 7.53 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 7.02 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, *J* = 8.1, 2.1 Hz, H-6), 6.75 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 6.69 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2'), 6.67 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-5'), 6.55 (1H, dd, *J* = 8.1, 2.1 Hz, H-6'), 6.24 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 5.17 (1H, dd, *J* = 7.8, 5.0 Hz, H-8'), 3.67 (3H, s, -COOCH₃), 3.01 (2H, m, H-7'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 172.2 (C-9'), 168.3 (C-9), 150.0 (C-4), 148.0 (C-7), 146.8 (C-3), 146.2 (C-3'), 145.4 (C-4'), 128.7 (C-1'), 127.5 (C-1), 123.2 (C-6), 121.8 (C-6'), 117.5 (C-2'), 116.5 (C-5), 116.3 (C-5'), 115.2 (C-2), 114.1 (C-8), 74.7 (C-8'), 52.7 (9'-COOCH₃), 37.9 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[34], 故鉴定该化合物为迷迭香酸甲酯。

3.2 神经保护活性实验结果

对从山楝枝叶中分离得到的部分化合物进行 H₂O₂ 诱导的 PC-12 细胞的神经保护活性筛选。结果显示 (表 2), 化合物 **21** 的神经保护作用最优, 保护率达 64.20%, 显著优于阳性对照 V_C (30.14%); 化合物 **17**、**16**、**3**、**1**、**15** 次之; 化合物 **2** 保护活最弱。这一发现提示山楝中存在具有神经保护潜力的活性成分, 为后续开发神经退行性疾病治疗药物的研发奠定了基础

4 讨论

本研究采用系统溶剂萃取结合多种色谱分离技术, 从山楝枝叶中分离鉴定 21 个化合物, 结构类型涉及半日花烷型二萜、倍半萜、木脂素及酚酸类等。其中化合物 **1** 为新的半日花烷型二萜, 命名为半日花烷型二萜 **Z**; 化合物 **2~4**、**9**、**11~15**、**18~21** 均为首次从该植物枝叶中分离得到, 进一步丰富了山楝属植物的化学成分数据库。神经保护活性筛选结果显示, 迷迭香酸甲酯 (**21**) 对 H₂O₂ 诱导的 PC-12 细胞损伤具有良好的神经保护作用, 可作为山楝

表 2 化合物对 H₂O₂ 诱导的 PC-12 细胞损伤的保护作用

Table 2 Protective effect of compounds on H₂O₂-induced PC-12 cells injury

化合物	细胞存活率/%	神经保护率/%
空白	100.00±0.14	100.00
H ₂ O ₂	55.70±2.49	0.00
V _C	69.05±1.25	30.14
1	61.40±4.03	12.87
2	57.44±4.36	3.93
3	61.74±4.66	13.63
15	60.74±3.42	11.38
16	61.90±4.19	14.00
17	63.16±1.18	16.84
21	84.14±6.52	64.20

枝叶中神经保护活性物质基础的重点关注成分。本研究明确了山楝枝叶的化学成分组成与神经保护活性, 为该药用植物资源的深入开发、质量评价及神经退行性疾病相关创新药物研发提供了实验依据与物质基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] Kwon J H, Kim J H, Choi S E, *et al.* Inhibitory effects of phenolic compounds from needles of *Pinus densiflora* on nitric oxide and PGE2 production [J]. *Arch Pharmacol Res*, 2010, 33(12): 2011-2016.
- [2] Wen L R, You L J, Yang X M, *et al.* Identification of phenolics in *Litchi* and evaluation of anticancer cell proliferation activity and intracellular antioxidant activity [J]. *Free Radic Biol Med*, 2015, 84: 171-184.
- [3] Mahmoud B K, Samy M N, Hamed A N E, *et al.* Bignanoside A “a new neolignan glucoside” and bignanoside B “a new iridoid glucoside” from *Bignonia binata* leaves [J]. *Phytochem Lett*, 2020, 35: 200-205.
- [4] Zhang Y, Wang J S, Gu Y C, *et al.* Diverse pteridinin-type limonoid derivatives from the fruits of *Aphanamixis grandifolia* and their absolute configuration determination [J]. *Tetrahedron*, 2014, 70(37): 6594-6606.
- [5] Zhang Y, Wang J S, Luo J, *et al.* Novel nortriterpenoids from *Aphanamixis grandifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2011, 59(2): 282-286.
- [6] Wang X B, Zhang Y, Wang J S, *et al.* Novel ring A rearranged isomers with γ-lactone from the fruits of *Aphanamixis grandifolia* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2013, 54(45): 6023-6028.
- [7] Chen Y W, Wu S L, Dong F W, *et al.* Four new tirucallane-type triterpenoids from *Aphanamixis polystachya* [J]. *J*

- Asian Nat Prod Res*, 2024, 26(8): 883-891.
- [8] Zeng Q, Guan B, Qin J J, *et al.* 2,3-Seco- and 3,4-seco-tirucallane triterpenoid derivatives from the stems of *Aphanamixis grandifolia* Blume [J]. *Phytochemistry*, 2012, 80: 148-155.
- [9] Zeng Q, Guan B, Ren J, *et al.* Aphanamgrandiol A, a new triterpenoid with a unique carbon skeleton from *Aphanamixis grandifolia* [J]. *Fitoterapia*, 2013, 86: 217-221.
- [10] Wang X Y, Tang G H, Yuan C M, *et al.* Two new tirucallane triterpenoids from *Aphanamixis grandifolia* [J]. *Nat Prod Bioprospect*, 2012, 2(5): 222-226.
- [11] Yang X, Wu S L, Li B J, *et al.* Triterpenoids from the fruits of *Aphanamixis polystachya* and their inhibitory activities on nitric oxide production [J]. *Fitoterapia*, 2023, 171: 105709.
- [12] Wang D T, Xue Y Y, Zhang Y F, *et al.* Lignans and phenylpropanoids from the liquid juice of *Phyllostachys edulis* [J]. *Nat Prod Res*, 2021, 35(19): 3241-3247.
- [13] Liao S G, Yuan T, Zhang C, *et al.* Cinnacassides A–E, five geranylphenylacetate glycosides from *Cinnamomum Cassia* [J]. *Tetrahedron*, 2009, 65(4): 883-887.
- [14] Dagne E, Bisrat D, Van Wyk B E, *et al.* 10-Hydroxyaloin B 6'-O-acetate, an oxanthrone from *Aloe claviflora* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(2): 256-257.
- [15] Forster P G, Ghisalberti E L, Jefferies P R. Labdane diterpenes from an *Acacia* species [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(12): 2991-2993.
- [16] Koukoulitsa C, Zervou M, Demetzos C, *et al.* Comparative docking studies of labdane-type diterpenes with forskolin at the active site of adenylyl cyclase [J]. *Bioorg Med Chem*, 2008, 16(17): 8237-8243.
- [17] Zdero C, Bohlmann F, Niemeyer H M. Seco-labdanes and other constituents from *Ophryosporus floribundus* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(10): 3247-3253.
- [18] Koukoulitsa C, Zervou M, Demetzos C, *et al.* Comparative docking studies of labdane-type diterpenes with forskolin at the active site of adenylyl cyclase [J]. *Bioorg Med Chem*, 2008, 16(17): 8237-8243.
- [19] 秦天丽, 陈彦伍, 吴石丽, 等. 山楝枝叶中两个新的倍半萜 [J]. *天然产物研究与开发*, 2021, 33(2): 222-226.
- [20] 张勇, 石倪霏, 谢珍, 等. 黄牛木枝叶中化学成分及其抑制滑膜成纤维细胞增殖活性研究 [J]. *中国中药杂志*, 2023, 48(18): 5014-5023.
- [21] Lago J H G, Brochini C B, Roque N F. Terpenes from leaves of *Guarea macrophylla* (Meliaceae) [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(7): 727-731.
- [22] Jiang W, Xiong J, Zang Y, *et al.* Phytochemical and biological studies on rare and endangered plants endemic to China. Part XIV. Structurally diverse terpenoids from the twigs and needles of the endangered plant *Picea brachytyla* [J]. *Phytochemistry*, 2020, 169: 112161.
- [23] 陈彦伍, 秦天丽, 吴石丽, 等. 华山楝枝叶的化学成分及抗菌活性研究 [J]. *中草药*, 2020, 51(18): 4614-4619.
- [24] Taber D F, Bhamidipati R S, Yet L. Phenyltrimethylsilyl as an alcohol surrogate in intramolecular Diels-Alder cycloaddition: Synthesis of alpha-dicyopterol [J]. *J Org Chem*, 1995, 60(17): 5537-5539.
- [25] Waßmuth-Wagner I, Kalinowski H O, Jork H. Isolation and identification of 11-selinene-4 α , 7 β -ol and 10-aromadendranol in the essential oil of *Murraya koenigii* [J]. *Planta Med*, 1995, 61(2): 196-197.
- [26] Stakanovs G, Blazevice A, Belyakov S, *et al.* Semisynthesis of linariophyllenes A–C and rumpheolide H, structure revisions and proposed biosynthesis pathways [J]. *J Nat Prod*, 2023, 86(10): 2368-2378.
- [27] Izdihar G, Naini A A, Harneti D, *et al.* Sesquiterpenoids from the stem bark of *Aglaia simplicifolia* and their cytotoxic activity against B16-F10 melanoma skin cancer cell [J]. *Indones J Chem*, 2021, 21(6): 1560.
- [28] 贾自立, 田文静, 杨任靖, 等. 仙鹤草中木脂素类成分的研究 [J]. *中国中药杂志*, 2022, 47(11): 2982-2988.
- [29] 黎灵. 细叶勾儿茶的化学成分研究 [D]. 遵义: 遵义医科大学, 2025.
- [30] Jutiviboonsuk A, Zhang H J, Tan G T, *et al.* Bioactive constituents from roots of *Bursera tonkinensis* [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(23): 2745-2751.
- [31] 丁雯倩, 史国茹, 庾石山. 龙牙花根中化学成分的研究 [J]. *中国中药杂志*, 2019, 44(14): 3064-3069.
- [32] Lu Q R, Wang Y, Tang Z Y, *et al.* Chemical constituents of *Wikstroemia alternifolia* and their neuroprotective activities [J]. *Nat Prod Res*, 2024, 38(6): 986-993.
- [33] 麦德尚, 陈采欣, 曹嘉敏, 等. 佛手的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2025, 56(2): 421-429.
- [34] Aung H T, Nikai T, Niwa M, *et al.* Rosmarinic acid in *Argusia argentea* inhibits snake venom-induced hemorrhage [J]. *J Nat Med*, 2010, 64(4): 482-486.

[责任编辑 王文倩]