十三角果实中 1 个新的黄烷醇类衍生物

张 焕[1, 2, 5]，赵 博[5]，姜雨航[5]，覃嘉仪[1]，高 雅[2, 5*]，邝彤东[1, 3, 4*]

1. 桂林医科大学 广西糖尿病系统医学重点实验室，广西 桂林 541199
2. 桂林医科大学 广西高校高发病防治药理学重点实验室，广西 桂林 541199
3. 桂林医科大学附属医院 消化内科，广西 桂林 541001
4. 广西师范大学化学与药学学院，广西 桂林 541004
5. 桂林医科大学药学院，广西 桂林 541199

摘 要：目的 研究人工选育的八角属植物新栽培品种“十三角”*Illicium verum* ‘*shisanjiao*’ 果实化学成分及其抗氧化活性。**方法** 综合运用硅胶、ODS、半制备高效液相色谱等方法分离纯化，通过理化性质和现代波谱技术进行结构鉴定。**结果** 从十三角果实提取物中分离鉴定 10 个化合物，分别为 (2*R*,3*S*,1″*R*,2″*R*)-8-(2″-羟基-7″-甲氧基苯丙醇)-(−)-表儿茶素（**1**）、1-*O*-(*E*)-4′-甲氧基苯甲酰-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**2**）、赤式-茴香脑二醇（**3**）、1-(4′-甲氧基苯基)-(1*R*,2*R*)-1-丙醇-2-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**4**）、(*E*)-2-羟基茴香脑-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**5**）、(*E*)-1′-(2-羟基-5-甲氧基苯基)丙烷-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**6**）、illiciumoside B（**7**）、(*E*)-4-甲氧基-2-(1′-丙烯-1′-基)苯酚-1-*O*-α-*L*-呋喃阿拉伯糖基-(1‴→6″)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**8**）、(*E*)-4-甲氧基-2-(1′-丙烯-1′-基)苯酚-1-*O*-α-*L*-吡喃鼠李糖基-(1‴→6″)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**9**）、(–)-异落叶松脂素-9-*O*-吡喃葡萄糖苷（**10**）。**结论** 化合物 **1** 为新的黄烷醇类衍生物，命名为十三角黄烷醇 A，化合物 **2** 和 **10** 为首次从八角属植物中获得，所有化合物均为首次在十三角中分离得到。抗氧化活性研究表明，新化合物 **1** 对 DPPH 和 ABTS 自由基显示出良好的清除活性，抗氧化效果与阳性药 *L*-抗坏血酸相当，半数抑制浓度（median inhibition concentration，IC_{50}）值分别为（62.42±10.28）μmol/L 和（28.37±0.57）μmol/L，其他化合物无明显活性。

关键词：十三角；八角属；黄烷醇类衍生物；酚类化合物；抗氧化活性；十三角黄烷醇 A；(–)-异落叶松脂素-9-*O*-吡喃葡萄糖苷

中图分类号：R284.1 **文献标志码：**A **文章编号：**0253 - 2670(2026)22 - 8837 - 08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.22.003

A new flavanol derivative from fruits of *Illicium verum* ‘*Shisanjiao*’

ZHANG Huan[1, 2, 5], ZHAO Bo[5], JIANG Yuhang[5], QIN Jiayi[1], GAO Ya[2, 5], KUANG Tongdong[1, 3, 4]

1. Guangxi Key Laboratory of Diabetic Systems Medicine, Guilin Medical University, Guilin 541199, China
2. Key Laboratory of Pharmacology for Prevention and Treatment of High Incidence Diseases in Guangxi Higher Education Institutions, Guilin Medical University, Guilin 541199, China
3. Digestive Department, The Affiliated Hospital of Guilin Medical University, Guilin 541001, China
4. School of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China
5. School of Pharmacy, Guilin Medical University, Guilin 541199, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents and antioxidant activity of fruits from the newly bred cultivar *Illicium verum* ‘*shisanjiao*’. **Methods** Various chromatographic techniques, including silica gel, ODS column choromatography, and semi-preparative HPLC, were used to isolate and purify individual compounds. Their structures were elucidated based on physicochemical properties and modern spectroscopic data. **Results** Ten compounds were isolated and identified from the fruits extract of *I. verum*

收稿日期：2026-05-09

基金项目：广西自然科学基金青年科学基金项目（2024GXNSFBA010175）；广西自然科学基金联合专项项目（桂林医学院专项）（2025GXNSFHA069248）；广西高校中青年教师科研基础能力提升项目（2023KY0511）；桂林医科大学附属医院博士后科研启动基金（KY1195）

作者简介：张 焕，硕士研究生，研究方向为中药药效物质基础。E-mail: 19839215850@163.com

***通信作者：**邝彤东，助理研究员，研究方向为中药药效物质基础。E-mail: kuang324212@163.com

高 雅，教授，硕士生导师，研究方向为代谢性疾病药理学。E-mail: svidy@163.com

‘*shisanjiao*’: (2*R*,3*S*,1″*R*,2″*R*)-8-(2″-hydroxy-7″-methoxy-phenylpropanol)-(−)-epicatechin (**1**), 1-*O*-(*E*)-4-methoxybenzoyl-β-*D*-glucopyranoside (**2**), *erythro*-anethole glycol (**3**), 1-(4′-methoxyphenyl)-(1*R*,2*R*)-propan-1-ol-2-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**4**), (*E*)-2-hydroxyanethole-β-*D*-glucopyranoside (**5**), (*E*)-1′-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)propane-β-*D*-glucopyranoside (**6**), illiciumoside B (**7**), (*E*)-4-methoxy-2-(1′-propen-1′-yl)-phenol-1-*O*-α-*L*-arabinofuranosyl-(1‴→6″)-β-*D*-glucopyranoside (**8**), (*E*)-4-methoxy-2-(1′-propen-1′-yl)-phenol-1-*O*-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1‴→6″)-β-*D*-glucopyranoside (**9**), (–)-isolariciresinol-9-*O*-glucopyranoside (**10**). **Conclusion** Compound **1** is a new flavanol derivative, named as shisanjiao flavanol A. Compounds **2** and **10** were isolated for the first time from the genus *Illicium*. All compounds were reported for the first time from *I. verum* ‘*shisanjiao*’. Antioxidant activity results revealed that the compound 1 exhibited potent scavenging activity against DPPH and ABTS free radicals, Its median inhibition concentration (IC_{50}) values were (62.42 ± 10.28) μmol/L and (28.37 ± 0.57) μmol/L, respectively, with antioxidant efficacy comparable to the positive control *L*-ascorbic acid. whereas the other compounds showed no significant activity.

Key words: *Illicium verum* ‘*shisanjiao*’; *Illicium* L.; flavanol derivative; phenolic compounds; antioxidant activity; shisanjiao flavanol A; (–)-isolariciresinol-9-*O*-glucopyranoside

八角 *Illicium verum* Hook. f. 是五味子科（Schisandraceae）八角属 *Illicium* L. 植物，为我国特有的亚热带常绿经济树种，主要分布于广西、广东和贵州等地，其干燥成熟果实位居“五香”之首，常用于食品的调味剂[1]。八角性温，归肝经，具有温阳散寒、祛风止痛的功效，可用于治疗风湿疼痛、跌打损伤、腹胀呕吐等症[2-3]。目前，文献报道的八角化学成分主要包括萜类[4-5]、苯丙素类[6]、酚苷类[7]、黄酮类[8]等。近年来，随着传统八角品种在产量和抗病性方面的问题日益突出，人工选育栽培新品种正不断涌现。十三角是人工选育八角的 1 个新的栽培品种 *I. verum* ‘*shisanjiao*’，因其果瓣数多（13 瓣，传统品种为 8 瓣）、分枝数多、单果可增重 30%等优良特性，展现出替代旧品种、保障天然香料安全供给的潜力。八角是我国重要的药食两用资源，十三角作为八角新栽培品种，能否安全、有效地替代传统八角并实现药食两用资源化开发尚不明确。目前，该变种的化学成分与生物活性研究仍未见报道。因此，本研究系统探究十三角的化学成分及其生物活性，以期为该优良种质的推广及其药食两用资源开发提供科学依据。

本实验对十三角果实乙醇提取物进行系统的化学成分研究，从中分离鉴定 10 个化合物，分别为(2*R*,3*S*,1″*R*,2″*R*)-8-(2″-羟基-7″-甲氧基苯丙醇)-(−)-表儿茶素 [(2*R*,3*S*,1″*R*,2″*R*)-8-(2″-hydroxy-7″-methoxy-phenylpropanol)-(−)-epicatechin，**1**]、1-*O*-(*E*)-4′-甲氧基苯甲酰-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 [1-*O*-(*E*)-4-methoxybenzoyl-β-*D*-glucopyranoside，**2**]、赤式-茴香脑二醇（*erythro*-anethole glycol，**3**）、1-(4′-甲氧基苯基)-(1*R*,2*R*)-1-丙醇-2-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷[1-(4′-methoxyphenyl)-(1*R*,2*R*)-propan-1-ol-2-*O*-β-*D*-glucopyranoside，**4**]、(*E*)-2-羟基茴香脑-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 [(*E*)-2-hydroxyanethole-β-*D*-glucopyranoside，**5**]、(*E*)-1′-(2-羟基-5-甲氧基苯基)丙烷-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 [(*E*)-1′-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)propane-β-*D*-glucopyranoside，**6**]、illiciumoside B（**7**）、(*E*)-4-甲氧基-2-(1′-丙烯-1′-基)苯酚-1-*O*-α-*L*-呋喃阿拉伯糖基-(1‴→6″)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 [(*E*)-4-methoxy-2-(1′-propen-1′-yl)-phenol-1-*O*-α-*L*-arabinofuranosyl-(1‴→6″)-β-*D*-glucopyranoside，**8**]、(*E*)-4-甲氧基-2-(1′-丙烯-1′-基)苯酚-1-*O*-α-*L*-吡喃鼠李糖基-(1‴→6″)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 [(*E*)-4-methoxy-2-(1′-propen-1′-yl)-phenol-1-*O*-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1‴→6″)-β-*D*-glucopyranoside，**9**]、(–)-异落叶松脂素-9-*O*-吡喃葡萄糖苷 [(–)-isolariciresinol-9-*O*-glucopyranoside，**10**]。化合物 **1** 为新的黄烷醇类衍生物，命名为十三角黄烷醇 A；化合物 **2** 和 **10** 首次从八角属植物中获得，所有化合物均为首次在十三角中分离得到。抗氧化活性结果显示，化合物 **1** 对 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基（1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl，DPPH）和 ABTS 自由基显示出良好的清除活性，IC_{50} 值分别为（62.42±10.28）μmol/L 和（28.37±0.57）μmol/L，清除效果与阳性药 *L*-抗坏血酸相当，其他化合物无明显活性。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE 400 型核磁共振仪（德国 Bruker 公司），Waters Acquity SCIEX TripleTOF 5600 高分辨质谱仪（美国 AB SCIEX 公司），Waters 2695 分析高效液相色谱（美国 Waters 公司）、LC3000 半制备型高效液相色谱（北京创新通恒科技有限公司）。分析高效液相色谱柱为 Zorbax SB C_{18} 色谱柱（ODS，250 mm×4.6 mm，5 μm，美国 Agilent 公

司），半制备高效液相色谱柱为 Welch Ultimate XB-C_{18} 柱 [ODS，250 mm×20 mm，5 μm，月旭科技（上海）股份有限公司]。反相 ODS 柱（艾杰尔公司），薄板色谱硅胶板、正相色谱硅胶（青岛海洋化工有限公司）。分析纯甲醇、二氯甲烷、石油醚、醋酸乙酯（成都市科隆化学品有限公司）。DPPH、*L*-抗坏血酸（批号 C18179567），中国上海麦克林生化科技有限公司；2,2′-联氮-双-(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)[2,2′-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid，ABTS，批号 LS440797]，中国源叶生物有限公司。

十三角果实购自广西壮族自治区梧州市藤县古龙镇，经桂林医科大学赵博教授鉴定为五味子科八角属植物八角新栽培品种“十三角”*Illicium verum* ‘*shisanjiao*’的果实，药材标本（2025IVS001）保存于桂林医科大学广西糖尿病系统医学重点实验室。

2 提取与分离

十三角新鲜果（30 kg）购自广西壮族自治区梧州市藤县古龙镇，晒干后粉碎得到干粉 10.15 kg，用 95%乙醇浸泡合并浓缩后得到提取总浸膏 2.18 kg。加水分散后分别经石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取，醋酸乙酯相（145.22 g）溶解浸膏拌硅胶上样，采用硅胶柱（100～200 目）以二氯甲烷-甲醇（1∶0、50∶1、20∶1、10∶1、5∶1、1∶1）梯度洗脱得到 6 个组分（Fr. 1～6）。Fr. 3（17.79 g）以甲醇-水（10～100%）经 ODS 快速柱色谱（20 mL/min）得到 Fr. 3-1～3-10。Fr. 3-3（4.52 g）经硅胶柱色谱（二氯甲烷-甲醇 30∶1）洗脱得到 3 个组分 Fr. 3-3-1～3-3-3。Fr. 3-3-1（79.5 mg）半制备液相色谱（ODS 柱；流动相 36%甲醇-水；体积流量 8 mL/min；检测波长 225 nm）洗脱得到化合物 **3**（t_R＝31.44 min，14.30 mg）。Fr. 3-3-3（872.50 mg）经半制备液相色谱（ODS 柱；流动相 42%甲醇-水；体积流量 8 mL/min；检测波长 225 nm）得到化合物 **6**（t_R＝44.31 min，12.70 mg）。Fr. 3-4（4.96 g）经半制备液相色谱（ODS 柱；流动相 45%甲醇-水；体积流量 8 mL/min；检测波长 225 nm）洗脱得到化合物 **5**（t_R＝41.79 min，158.7 mg）。

Fr. 4（44.87 g）以甲醇-水（10%～100%）经反相 ODS 快速柱纯化系统（40 mL/min）柱色谱得到 Fr. 4-1～4-10。Fr. 4-2（3.65 g）经硅胶柱色谱（二氯甲烷-甲醇 30∶1、10∶1、1∶1）洗脱得到 7 个组分 Fr. 4-2-1～4-2-7。Fr. 4-2-3（532.30 mg）经制备中压液相色谱（ODS 柱；流动相 34%甲醇-水；体积流量 8 mL/min；检测波长 225 nm）洗脱得到化合物 **2**（t_R＝22.51 min，110.7 mg）。Fr. 4-2-5（222.70 mg）经半制备液相色谱（ODS 柱；流动相 34%甲醇-水；体积流量 8 mL/min；检测波长 225 nm）洗脱得到 **4**（t_R＝26.48 min，8.8 mg）。Fr. 4-3（4.65 g）经硅胶柱色谱（二氯甲烷-甲醇 50∶1、30∶1、10∶1）洗脱得到 5 个组分 Fr. 4-3-1～4-3-5。Fr. 4-3-3（550.1 mg）经半制备液相色谱（ODS 柱；流动相 40%甲醇-水；体积流量 8 mL/min；检测波长 225 nm）洗脱得到化合物 **1**（t_R＝17.71 min，43.7 mg）。Fr. 4-3-5（3.00 g）经半制备液相色谱（ODS 柱；流动相 40 %甲醇-水；体积流量 8 mL/min；检测波长 225 nm）洗脱得到化合物 **7**（t_R＝53.20 min，26.00 mg）、**8**（t_R＝32.68 min，247.5 mg）、**9**（t_R＝38.38 min，26.40 mg）和 **10**（t_R＝16.80 min，11.6 mg）。

3 化合物体外抗氧化活性评价

3.1 DPPH 自由基清除率

参考文献方法[9]并进行适当调整。用甲醇将 DPPH 配制成 1 mg/mL 的储备液。于 96 孔板中依次加入 20 μL 待测样品溶液和 180 μL 的 DPPH 工作液，混匀后置于 37 ℃避光反应 30 min，在 517 nm 波长下用酶标仪检测吸光度（*A*）值。组别设置如下：空白对照组（20 μL 甲醇＋180 μL DPPH 工作液），样品测试组（20 μL 化合物＋180 μL DPPH 工作液），样品空白对照组（20 μL 化合物＋180 μL 甲醇），以 *L*-抗坏血酸为阳性对照，样品初始浓度是 1 000 μmol/L，进行初步筛选，按照公式（1）计算化合物的 DPPH 自由基清除率（R_1）。对自由基清除率≥50%的化合物，进一步设置浓度梯度，运用 GraphPad Prism 8.0 软件拟合量效曲线并计算 IC_{50} 值，所有数值均表示为至少 3 次独立实验的 $\bar{x} \pm s$。

$$R_1=(A_{空白}-A_{样品})/(A_{空白}-A_{样品空白}) \quad (1)$$

3.2 ABTS 自由基清除率

参考文献方法[9]并进行适当调整。将 7.4 mmol/L 的 ABTS 溶液和 2.6 mmol/L 过硫酸钾溶液以体积比 1∶1 充分混匀，室温避光条件下静置反应 12 h，获得 ABTS 储备母液。将 ABTS 母液用无水乙醇稀释 30 倍获得 ABTS 工作液，4 ℃冰箱避光保存备用。在 96 孔板中依次加入 20 μL 待测样品溶液和 180 μL ABTS 工作液，混匀均匀后置于 37 ℃恒温环境中避光孵育 30 min，利用酶标仪测定 734 nm 波长处的 *A* 值。组别设置如下：空白对

照组（20 μL 无水乙醇＋180 μL ABTS 工作液）、样品测试组（20 μL 化合物＋180 μL ABTS 工作液）、样品空白对照组（20 μL 化合物＋180 μL 无水乙醇），以 *L*-抗坏血酸为阳性对照，待测化合样品初始浓度设定为 1 000 μmol/L，完成初步筛选后按照公式（2）计算各化合物的 ABTS 清除率（R_2）。对自由基清除率≥50%的化合物，进一步设置浓度梯度，通过 GraphPad Prism 8.0 软件拟合量效关系并计算 IC_{50} 值，所有数值均表示为至少 3 次独立实验的 $\bar{x} \pm s$。

$$R_2 = 1 - (A_{样品} - A_{样品空白}) / A_{空白} \quad (2)$$

4 结构鉴定

化合物 **1**：浅黄色粉末，$[\alpha]_D^{20}$ -18.57 (*c* 0.49, MeOH)，HR-ESI-MS *m*/*z*: 455.170 3 $[M+H]^+$（计算值 455.170 0），确定其分子式为 $C_{25}H_{26}O_8$，不饱和度为 13。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 207 (3.15), 278 (2.51) nm。化合物 **1** 的 ^{1}H-NMR 谱（表 1）显示芳香区有 1 组 1,3,4 取代苯环信号 [δ_H 6.87 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2′), 6.79 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5′), 6.71 (1H, dd, *J* = 8.5, 1.9 Hz, H-6′)]，1 个对位取代苯环信号 [δ_H 7.33 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5″, 9″), 6.71 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-6″, 8″)]，1 个五取代苯环信号 [δ_H 5.99 (1H, s, H-6)]。此外还有 1 个连氧甲基信号 [δ_H 3.71 (3H, s, 7″-OCH_3)]，1 个甲基信号 [δ_H 1.12 (3H, d, *J* = 6.1 Hz, 3″-CH_3)]，1 个亚甲基信号 [δ_H 2.93 (1H, dd, *J* = 16.1, 5.8 Hz), 2.49 (1H, dd, *J* = 16.1, 8.9 Hz) H-4]，4 个次甲基信号 [δ_H 4.46 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-2), 3.93 (1H, m, H-3), 4.31 (1H, d, *J* = 9.3 Hz, H-1″), 4.83 (1H, dd, *J* = 9.3, 6.1 Hz, H-2″)]。^{13}C-NMR 谱结合 DEPT 谱共显示 25 个碳信号（表 1），包括 1 个连氧甲基（δ_C 55.6），1 个甲基（δ_C 22.7），1 个亚甲基（δ_C 29.6），12 个次甲基（δ_C 131.2×2, 120.6, 116.0, 115.8, 113.9×2, 96.5, 83.1, 69.6, 68.7, 49.8），以及 10 个季碳（δ_C 158.8, 155.1×2, 154.5, 146.3, 146.1, 137.4, 132.0, 111.1, 101.1）。通过 HSQC 谱将相关的氢信号和碳信号进行连接，见表 1。

根据 ^{1}H-^{1}H COSY 谱图显示存在 H-2/H-3/H-4, H-5′/H-6′, H-1″/H-2″/H-3″, H-5″/H-6″, H-8″/H-9″相关信号，HMBC 谱可以看到 H-5′与 C-1′和 C-3′，H-2′与 C-2，H-2 与 C-4 和 C-8a，H-4 与 C-5，H-6 与 C-4a 和 C-8，H-9″与 C-1″和 C-7″，H-6″与 C-4″，H-1″与 C-2″和 C-4″，H-3″与 C-1″，7″-OCH_3 与 C-7″有相关信号，推断化合物 **1** 中存在 1 个 (−)-表儿茶素结构单元（unit A）和 1 个 4-甲氧基苯丙-2-醇结构单元（unit B）。将化合物 **1** 中 unit A 结构单元核磁数据与文献中的 (−)-表儿茶素[10]数据进行比对发现两者结构基本一致，主要差别在于化合物 **1** 中 unit A 单元的 C-8（δ_C 111.1）信号明显向低场位移。进一步通过 HMBC 谱中 H-1″与 C-7、C-8 和 C-8a 的相关信号，表明 2″-羟基-7″-甲氧基苯丙醇结构单元（unit B）的 C-1″位与 (−)-表儿茶素结构单元（unit A）的 C-8 位通过碳-碳键直接相连（图 1），再结合相对分子质量数据，确证化合物 **1** 的平面结构。NOESY 谱中 H-2 和 H-3 无相关信号，且两者偶合常数 $J_{H-2/H-3}$ = 8.2 Hz，属于大偶合，说明 H-2 与 H-3 处于异侧，可以看到 H-1″和 H-3″有相关信号，表明 H-1″和 H-3″位于同一侧，但由于其手性碳原子位于单键链上，进一步通过 NMR 计算（图 2-A）明确 H-1″和 H-3″的相对构型，由此，确定化合物 **1** 的相对构型。通过 ECD 计算结果表明，化合物 **1** 的

表 1 化合物 1 的 ^{1}H-和 ^{13}C-NMR 数据 (400/100 MHz, CD_3OD)

Table 1 ^{1}H- and ^{13}C-NMR data of compound 1 (400/100 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_C	δ_H
2	83.1 (d)	4.46 (d, *J* = 8.2 Hz)
3	68.7 (d)	3.93 (m)
4	29.6 (t)	2.93 (dd, *J* = 16.1, 5.8 Hz)
		2.49 (dd, *J* = 16.1, 8.9 Hz)
4a	101.1 (s)	
5	155.1 (s)	
6	96.5 (d)	5.99 (s)
7	155.1 (s)	
8	111.1 (s)	
8a	154.5 (s)	
1′	132.0 (s)	
2′	115.8 (d)	6.87 (d, *J* = 1.9 Hz)
3′	146.1 (s)	
4′	146.3 (s)	
5′	116.0 (d)	6.79 (d, *J* = 8.7 Hz)
6′	120.6 (d)	6.71 (d, *J* = 8.7 Hz)
1″	49.8 (d)	4.31 (d, *J* = 9.3 Hz)
2″	69.6 (d)	4.83 (dd, *J* = 9.3, 6.1 Hz)
3″	22.7 (q)	1.12 (d, *J* = 6.1 Hz)
4″	137.4 (s)	
5″, 9″	131.2 (d)	7.33 (d, *J* = 8.7 Hz)
6″, 8″	113.9 (d)	6.71 (d, *J* = 8.7 Hz)
7″	158.8 (s)	
7″-OMe	55.6 (q)	3.71 (s)

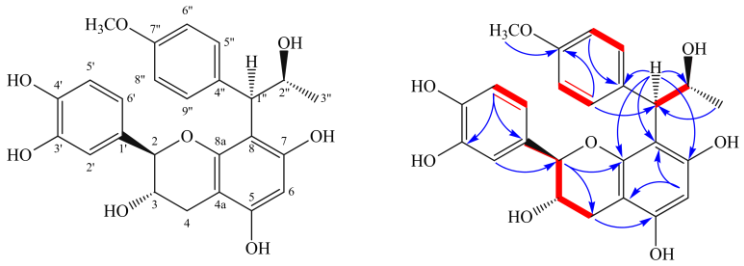


图 1 化合物 1 的结构及关键的 ^{1}H-^{1}H COSY、HMBC 相关

Fig. 1 Structure, key ^{1}H-^{1}H COSY and HMBC correlations of compound 1

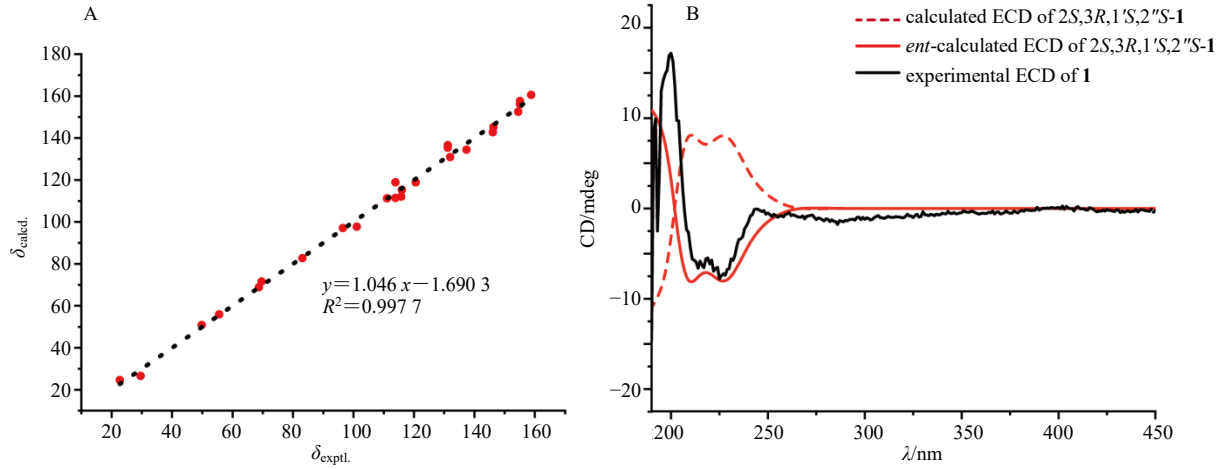


图 2 化合物 1 的 NMR (A) 和 ECD (B) 计算结果

Fig. 2 Calculated NMR (A) and ECD (B) spectra of compound 1

实验 ECD 趋势与对映体计算 ECD（2*S*,3*R*,1″*S*,2″*S*-1）基本一致（图 2-B），确定化合物 **1** 的绝对构型为 2*R*,3*S*,1″*R*,2″*R*。经 SCI Finder 查询，确定化合物 **1** 为 1 个新化合物，化合物 **1** 的结构鉴定为 (2*R*,3*S*,1″*R*,2″*R*)-8-(2″-羟基-7″-甲氧基苯丙醇)-(−)-表儿茶素，命名为十三角黄烷醇 A。

化合物 **2**：灰白色粉末，HR-ESI-MS *m*/*z*: 315.107 4 [M＋H]$^+$（计算值 315.107 4），确定其分子式为 $C_{14}H_{18}O_8$，^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 7.98 (2H, d, *J* = 8.9 Hz, H-2′, 6′), 7.07 (2H, d, *J* = 8.9 Hz, H-3′, 5′), 5.56 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1), 3.84 (3H, s, 4′-OCH$_3$), 3.67 (1H, dd, *J* = 11.9, 3.4 Hz, H-6a), 3.47 (1H, dd, *J* = 11.9, 5.7 Hz, H-6b), 3.29 (3H, overlapped, H-2, 3, 5), 3.18 (1H, m, H-4)；^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 121.4 (C-1′) 131.8 (C-2′, 6′) 114.1 (C-3′, 5′), 163.6 (C-4′), 164.4 (C-7′), 94.8 (C-1), 72.6 (C-2), 78.0 (C-3), 69.6 (C-4), 76.5 (C-5), 60.6 (C-6), 55.7 (4′-OCH$_3$)。通过对比文献中的核磁数据[11]，鉴定化合物 **2** 为 1-*O*-(*E*)-4′-methoxy-benzoyl-β-*D*-glucopyranose。

化合物 **3**：黄色油状物，HR-ESI-MS *m*/*z*: 205.083 8 [M＋Na]$^+$（计算值 205.083 5），确定其分子式为 $C_{10}H_{14}O_3$；^{1}H-NMR (400 MHz, CD$_3$OD) δ: 7.25 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2′, 6′), 6.88 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3′, 5′), 4.28 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1), 3.77 (1H, m, H-2), 3.77 (3H, s, 4′-OMe), 0.93 (3H, d, *J* = 6.3 Hz, H-3)；^{13}C NMR (100 MHz, CD$_3$OD) δ: 79.9 (C-1), 72.9 (C-2), 19.2 (C-3), 135.3 (C-1′), 129.3 (C-2′, 6′), 114.6 (C-3′, 5′), 160.7 (C-4′), 55.7 (4′-OMe)。通过对比文献中的核磁数据[12]，鉴定化合物 **3** 为 *erythro*-anethole glycol。

化合物 **4**：黄色油状物，HR-ESI-MS *m*/*z*: 367.136 4 [M＋Na]$^+$（理论值 367.136 3），确定其分子式为 $C_{16}H_{24}O_8$，^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 8.09 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2′, 6′), 7.67 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3′, 5′), 5.74 (1H, d, *J* = 4.5 Hz, H-1″), 5.21 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-1), 4.54 (3H, s, 4′-OCH$_3$), 3.94 (1H, m, H-2), 3.83～4.52 (6H, m, H-2″～6″), 1.68 (3H, d, *J* = 6.3 Hz, H-3)；^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 85.0 (C-1), 78.0 (C-2), 17.1 (C-3), 131.3 (C-1′), 130.2 (C-2′, 6′), 114.8 (C-3′, 5′), 161.3 (C-4′), 99.7 (C-1″),

80.9 (C-2″), 75.1 (C-3″), 71.8 (C-4″), 79.8 (C-5″), 62.6 (C-6″), 55.7 (4′-OCH_3)。通过对比文献中的核磁数据[13]，鉴定化合物 **4** 为 1-(4′-methoxyphenyl)-(1*R*,2*R*)-propan-1-ol-2-*O*-β-*D*-glucopyranoside。

化合物 **5**：黄色油状物，HR-ESI-MS *m*/*z*: 349.125 7 [M＋Na]$^+$（计算值 349.125 7），确定其分子式为 $C_{16}H_{22}O_7$，^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) *δ*: 7.36 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-6), 6.85 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-1′), 6.81 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-3), 6.58 (1H, dd, *J* = 8.6, 2.4 Hz, H-5), 6.12 (1H, dq, *J* = 15.9, 6.6 Hz, H-2′), 4.92 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1″), 3.46～3.93 (6H, m, H-2″～6″), 3.80 (3H, s, 4-OCH_3), 1.89 (3H, dd, *J* = 6.6, 1.8 Hz, H-3′)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) *δ*: 122.1 (C-1), 156.2 (C-2), 103.2 (C-3), 161.0 (C-4), 109.3 (C-5), 127.5 (C-6), 126.4 (C-1′), 124.4 (C-2′), 18.8 (C-3′), 102.6 (C-1″), 74.9 (C-2″), 78.2 (C-3″), 71.4 (C-4″), 78.1 (C-5″), 62.5 (C-6″), 55.2 (4-OCH_3)。通过对比文献中的核磁数据[14]，鉴定化合物 **5** 为 (*E*)-2-hydroxyanethole β-*D*-glucopyranoside。

化合物 **6**：黄色油状物，HR-ESI-MS *m*/*z*: 349.125 7 [M＋Na]$^+$（计算值 349.125 7），确定其分子式为 $C_{16}H_{22}O_7$，^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) *δ*: 7.11 (1H, d, *J* = 8.9 Hz, H-3), 6.97 (1H, d, *J* = 3.1 Hz, H-6), 6.90 (1H, dq, *J* = 15.9, 1.8 Hz, H-1′), 6.71 (1H, dd, *J* = 8.9, 3.1 Hz, H-4), 6.22 (1H, dq, *J* = 15.9, 6.6 Hz, H-2′), 4.75 (1H, d, *J* = 7.1 Hz, H-1″), 3.75 (3H, s, 5-OCH_3), 3.32～3.87 (6H, m, H-2″～6″), 1.88 (3H, dd, *J* = 6.6, 1.8 Hz, H-3′)；^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) *δ*: 130.6 (C-1), 149.8 (C-2), 119.3 (C-3), 114.0 (C-4), 156.6 (C-5), 111.5 (C-6), 127.1 (C-1′), 126.8 (C-2′), 18.8 (C-3′), 103.8 (C-1″), 75.1 (C-2″), 78.2 (C-3″), 71.4 (C-4″), 78.0 (C-5″), 62.5 (C-6″), 56.0 (5-OCH_3)。通过对比文献中的核磁数据[15]，鉴定化合物 **6** 为 (*E*)-1′-(2-hydroxy-5-methoxyphenyl)propane β-*D*-glucopyranoside。

化合物 **7**：黄色油状物，HR-ESI-MS *m*/*z*: 481.1669 [M＋Na]$^+$（计算值 481.168 0），确定其分子式为 $C_{21}H_{30}O_{11}$，^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) *δ*: 7.34 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-6), 6.78 (1H, dd, *J* = 16.0, 2.1 Hz, H-1′), 6.74 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-3), 6.56 (1H, dd, *J* = 8.6, 2.5 Hz, H-5), 6.08 (1H, dq, *J* = 16.0, 6.6 Hz, H-2′), 4.91 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-1‴), 4.86 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1″), 4.07 (1H, d, *J* = 8.9 Hz, H-6″a), 4.01 (1H, dd, *J* = 6.1, 3.5 Hz, H-2‴), 3.96 (1H, dd, *J* = 5.4, 3.2 Hz, H-4‴), 3.78 (3H, s, 4-OCH_3), 3.64 (1H, dd, *J* = 11.9, 3.2 Hz, H-5‴a), 3.61 (4H, overlapped, H-5″, 6″b, 3‴, 5‴b), 3.53 (1H, m, H-2″), 3.48 (1H, m, H-4″), 3.37 (1H, m, H-3″), 1.85 (3H, dd, *J* = 6.6, 1.8 Hz, H-3′)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) *δ*: 122.2 (C-1), 156.2 (C-2), 103.5 (C-3), 161.0 (C-4), 109.0 (C-5), 127.5 (C-6), 126.4 (C-1′), 124.5 (C-2′), 18.9 (C-3′), 102.7 (C-1″), 75.0 (C-2″), 78.1 (C-3″), 71.7 (C-4″), 76.8 (C-5″), 68.2 (C-6″), 110.0 (C-1‴), 83.2 (C-2‴), 78.8 (C-3‴), 85.7 (C-4‴), 63.0 (C-5‴), 56.0 (4-OCH_3)。通过对比文献中的核磁数据[16]，鉴定化合物 **7** 为 illiciumoside B。

化合物 **8**：黄色油状物，HR-ESI-MS *m*/*z*: 481.1676 [M＋Na]$^+$（理论值 481.168 0），确定其分子式为 $C_{21}H_{30}O_{11}$，^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) *δ*: 7.08 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3), 6.95 (1H, d, *J* = 3.1 Hz, H-6), 6.87 (1H, dd, *J* = 15.8, 1.9 Hz, H-1′), 6.71 (1H, dd, *J* = 9.0, 3.1 Hz, H-4), 6.20 (1H, dq, *J* = 15.8, 6.6 Hz, H-2′), 4.93 (1H, d, *J* = 1.4 Hz, H-1‴), 4.70 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1″), 4.02 (1H, dd, *J* = 11.0, 2.2 Hz, H-6″a), 3.99 (1H, m, H-4‴), 3.95 (1H, m, H-2‴), 3.82 (1H, m, H-3‴), 3.73 (4H, overlapped, 5-OCH_3, H-5‴a), 3.69 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-5‴b), 3.61 (1H, m, H-6″b), 3.52 (1H, m, H-3″), 3.45 (2H, overlapped, H-2″, 5″), 3.38 (1H, m, H-4″), 1.86 (3H, dd, *J* = 6.6, 1.9 Hz, H-3′)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) *δ*: 130.5 (C-1), 149.6 (C-2), 119.4 (C-3), 114.0 (C-4), 156.6 (C-5), 111.5 (C-6), 126.7 (C-1′), 127.1 (C-2′), 18.9 (C-3′), 103.7 (C-1″), 75.0 (C-2″), 76.7 (C-3″), 71.8 (C-4″), 78.0 (C-5″), 68.1 (C-6″), 109.9 (C-1‴), 83.2 (C-2‴), 78.8 (C-3‴), 85.8 (C-4‴), 62.9 (C-5‴), 55.9 (5-OCH_3)。通过对比文献中的核磁数据[17]，鉴定化合物 **8** 为 (*E*)-4-methoxy-2-(1′-propen-1′-yl)-phenol-1-*O*-α-*L*-arabinofuranosyl-(1‴→6″)-β-*D*-glucopyranoside。

化合物 **9**：黄色油状物，HR-ESI-MS *m*/*z*: 495.182 3 [M＋Na]$^+$，确定其分子式为 $C_{22}H_{32}O_{11}$，^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) *δ*: 7.08 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3), 6.98 (1H, d, *J* = 3.1 Hz, H-6), 6.90 (1H, dq, *J* = 15.9, 1.8 Hz, H-1′), 6.74 (1H, dd, *J* = 9.0, 3.1 Hz, H-4), 6.23 (1H, dq, *J* = 15.9, 6.6 Hz, H-2′), 4.71 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-1‴), 4.68 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1″), 4.00 (1H, dd, *J* = 11.0, 1.9 Hz, H-6″a), 3.83 (1H, m, H-3‴), 3.76 (3H, s, 4-OCH_3), 3.68 (1H, m, H-2‴), 3.64 (1H,

m, H-5‴), 3.59 (1H, m, H-6″b), 3.48 (2H, overlapped, H-2″, 3″), 3.45 (1H, m, H-4‴), 3.40 (1H, m, H-5″), 3.37 (1H, m, H-4″), 1.89 (3H, dd, *J* = 6.6, 1.8 Hz, H-3′), 1.22 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H-6‴)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) *δ*: 129.3 (C-1), 148.3 (C-2), 118.3 (C-3), 112.7 (C-4), 155.4 (C-5), 110.2 (C-6), 125.4 (C-1′), 125.8 (C-2′), 17.6 (C-3′), 102.5 (C-1″), 73.7 (C-2″), 75.5 (C-3″), 70.3 (C-4″), 76.8 (C-5″), 66.7 (C-6″), 100.9 (C-1‴), 71.0 (C-2‴), 70.8 (C-3‴), 72.6 (C-4‴), 68.5 (C-5‴), 16.6 (C-6‴), 54.6 (4-OCH_3)。通过对比文献中的核磁数据[17]，鉴定化合物 **9** 为 (*E*)-4-methoxy-2-(1′-propen-1′-yl)-phenol-1-*O*-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1‴→6″)-β-*D*-glucopyranoside。

化合物 **10**：白色粉末，HR-ESI-MS *m*/*z*: 545.1984 $[M+Na]^+$（理论值 545.199 3），确定其分子式为 $C_{26}H_{34}O_{11}$，^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) *δ*: 6.79 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2), 6.74 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.9 Hz, H-5), 6.65 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6), 6.63 (1H, d, *J* = 1.4 Hz, H-5′), 6.18 (1H, d, *J* = 1.4 Hz, H-2′), 4.12 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1″), 3.80 (6H, s, 3, 3′-OCH_3), 3.21-4.06 (10H, overlapped, H-9, 9′, 2″, 3″, 4″, 5″, 6″), 2.82 (3H, overlapped, H-7, 7′), 2.09 (1H, m, H-8′), 1.86 (1H, m, H-8)；^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) *δ*: 138.6 (C-1), 114.3 (C-2), 148.9 (C-3), 145.1 (C-4), 116.1 (C-5), 123.1 (C-6), 47.9 (C-7), 45.9 (C-8), 69.5 (C-9), 129.1 (C-1′), 112.4 (C-2′), 147.1 (C-3′), 145.8 (C-4′), 117.4 (C-5′), 134.4 (C-6′), 33.9 (C-7′), 39.5 (C-8′), 65.2 (C-9′), 105.2 (C-1″), 75.2 (C-2″), 78.1 (C-3″), 71.7 (C-4″), 77.9 (C-5″), 62.8 (C-6″), 56.5 (3-OCH_3), 56.4 (3′-OCH_3)。通过对比文献中的核磁数据[18]，鉴定化合物 **10** 为 (–)-isolariciresinol-9-*O*-glucopyranoside。

5 抗氧化活性结果

结果如表 2 所示，化合物 **1** 对 DPPH 和 ABTS 自由基显示出良好的清除活性，IC_{50} 值分别为（62.42±10.28）μmol/L 和（28.37±0.57）μmol/L，清除效果与阳性药 *L*-抗坏血酸相当 [IC_{50} 分别为（52.72±11.97）μmol/L 和（30.45±1.80）μmol/L]。化合物 **10** 对 ABTS 自由基表现出轻度清除作用，IC_{50} 值为（80.36±5.31）μmol/L，其他化合物无明显的抗氧化活性。

表 2 化合物 1-10 自由基清除率的 IC_{50} ($\bar{x} \pm s$, n = 5)

Table 2 IC_{50} values for free radical scavenging of compounds 1−10 ($\bar{x} \pm s$, n = 5)

化合物	IC_{50}/(μmol·L^{-1})	
	DPPH	ABTS
1	62.42±10.28	28.37±0.57
2	＞100	＞100
3	＞100	＞100
4	＞100	＞100
5	＞100	＞100
6	＞100	＞100
7	＞100	＞100
8	＞100	＞100
9	＞100	＞100
10	＞100	80.36±5.31
L-抗坏血酸	52.72±11.97	30.45±1.80

6 讨论

本实验对人工培育的八角栽培新品种“十三角”果实乙醇提取物醋酸乙酯部分的化学成分进行系统研究，通过现代色谱分离技术和波谱分析方法分离鉴定 10 个化合物，其中化合物 **1** 为新的黄烷醇类衍生物，化合物 **2** 和 **10** 首次从八角属植物中获得，所有化合物均为首次从十三角中分离得到。各化合物对 DPPH 和 ABTS 自由基清除活性结果显示，化合物 **1** 对 DPPH 和 ABTS 自由基显示出良好的清除活性，IC_{50} 值分别为（62.42±10.28）μmol/L 和（28.37±0.57）μmol/L，清除效果与阳性药 *L*-抗坏血酸相当。本研究丰富了八角属植物的化学多样性，揭示八角新栽培品种“十三角”的化学成分，为十三角新品种的药食两用开发利用和种质资源的推广提供了科学依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] Zhang S L, Kuang X M, Guo C F, *et al*. Advanced strategies for the processing and utilization of star Anise (*Illicium verum* hook. F.): Blanching, drying and bioactive compounds extraction [J]. *Food Res Int*, 2025, 217: 116863.

[2] 王艳艳, 丁梦祥, 杨丽, 等. 红花八角茎叶中 1 个新的木脂素类化合物 [J]. 中草药, 2025, 56(24): 8888-8895.

[3] Patra J K, Das G, Bose S, *et al*. Star anise (*Illicium verum*): Chemical compounds, antiviral properties, and clinical relevance [J]. *Phytother Res*, 2020, 34(6): 1248-1267.

[4] 张建培, 李文睿, 雍锦瑶, 等. 厚皮香八角茎枝中 1 个新的 *seco*-prezizaane 型倍半萜内酯 [J]. 中国中药杂志, 2021, 46(22): 5848-5852.

[5] Huh J, Park C W, Nhoek P, *et al*. Diterpene-phenylpropanoid conjugates and *seco*-abietane

diterpenoids from dried branches of *Illicium cambodianum* with inhibitory activity against PCSK9 secretion [J]. *Phytochemistry*, 2026, 247: 114854.

[6] Li W, Wu Z N, Xia Y P, *et al*. Antiviral and antioxidant components from the fruits of *Illicium verum* Hook. f. (Chinese star anise) [J]. *J Agric Food Chem*, 2022, 70(12): 3697-3707.

[7] Wang G W, Hu W T, Huang B K, *et al*. *Illicium verum*: A review on its botany, traditional use, chemistry and pharmacology [J]. *J Ethnopharmacol*, 2011, 136(1): 10-20.

[8] Wu L D, Xiong C L, Chen Z Z, *et al*. A new flavane acid from the fruits of *Illicium verum* [J]. *Nat Prod Res*, 2016, 30(14): 1585-1590.

[9] 吴国楠, 袁祯熠, 邹坤, 等. 白苞猩猩草化学成分及其抗氧化活性 [J]. 中草药, 2026, 57(13): 4969-4978.

[10] Yeap Foo L, Karchesy J J. Procyanidin dimers and trimers from Douglas fir inner bark [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(6): 1743-1747.

[11] Yang L J, Yang X D, Yang S, *et al*. Two new benzoyl esters of glucose from *Lagotis yunnanensis* [J]. *Chem Nat Compd*, 2006, 42(6): 649-651.

[12] Ishikawa T, Fujimatu E, Kitajima J. Water-soluble constituents of anise: New glucosides of anethole glycol and its related compounds [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(11): 1460-1466.

[13] Lee S W, Li G, Lee K S, *et al*. Preventive agents against sepsis and new phenylpropanoid glucosides from the fruits of *Illicium verum* [J]. *Planta Med*, 2003, 69(9): 861–864.

[14] Kim T I, Shin B, Kim G J, *et al*. DNA topoisomerase inhibitory activity of constituents from the fruits of *Illicium verum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2017, 65(12): 1179-1184.

[15] Fujimatu E, Ishikawa T, Kitajima J. Aromatic compound glucosides, alkyl glucoside and glucide from the fruit of anise [J]. *Phytochemistry*, 2003, 63(5): 609-616.

[16] Li H B, He X Q, Pang Q Q, *et al*. Four new phenylpropanoid glycosides from the leaves of *Illicium dunnianum* and their neuroprotective activities [J]. *Nat Prod Res*, 2026, 40(1): 106-113.

[17] Li S N, Sun J F, Wang J M, *et al*. Two new phenolic glycosides from the fruits of *Illicium verum* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2022, 24(1): 31-38.

[18] Wang L Q, Zhao Y X, Zhou L, *et al*. Lignans from *Gnetum montanum* Markgr. f. *megalocarpua* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45: 424-426.

[责任编辑　王文倩]