

• 化学成分 •

紫花香薷中 2 个新的单萜二聚体类化合物

赵 婷, 张 妮, 刘翰飞, 李金玉*, 孙 超*

中药功效成分发掘与利用全国重点实验室, 贵州医科大学药学院, 贵州省天然产物研究中心, 贵州 贵阳 550014

摘要: 目的 研究黔产紫花香薷 *Elsholtzia argyi* 的化学成分。方法 将紫花香薷 95%乙醇提取物通过硅胶、Sephadex LH-20、MERCK RP-C₁₈ 柱色谱以及 HPLC 等多种方法进行提取分离化学成分, 并采用核磁共振波谱、质谱等方法, 对分离到单体化合物的结构进行鉴定。结果 从紫花香薷中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为(1'S,2'S)-2',4'-二异丙基-5',6'-二甲基-1',2',3',4'-四氢-[1,1'-联苯]-3-醇 (1)、(1'R,3'S,4'S)-3'-异丙基-1'-(2-异丙基-5-甲基苯氧基)-6'-甲基环己-5'-烯-4'-醇 (2)、norlibocedroquinone (3)、4,4'-二羟基-5,5'-二异丙基-2,2'-二甲基-1,1'-联苯 (4)、百里香酚 (5)、5-甲基-2-异丙基苯基-β-D-吡喃葡萄糖苷 (6)、7-甲氧基-2,5-二羟基黄酮 (7)、杨茅黄素 (8)、5-羟基-6,7-二甲氧基黄酮 (9)、乔松素 (10)、5-羟基-7,8-二甲氧基黄酮 (11)、7,4'-二甲基柚皮素 (12)、小麦黄素 (13)、白杨素 (14)、14-去氧-11,12-去氢穿心莲内酯 (15)、穿心莲内酯 (16)、(+)-松脂酚 (17)、(+)-丁香脂素 (18)、紫苏素 (19)、edensaoside A (20)。结论 化合物 1、2 为新化合物, 分别命名为紫花香薷单萜二聚体 A (elsarchinterpene A) 和紫花香薷单萜二聚体 B (elsarchinterpene B), 且化合物 3 为新天然产物。所有化合物均为首次从黔产紫花香薷中分离得到, 进一步丰富了香薷属植物的化学成分数据库。

关键词: 紫花香薷; 单萜二聚体; 紫花香薷单萜二聚体; 百里香酚; 乔松素; 穿心莲内酯; 紫苏素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2025)18-6506-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.18.002

Two new monoterpenoid dimers compounds from *Elsholtzia argyi*

ZHAO Ting, ZHANG Ni, LIU Hanfei, LI Jinyu, SUN Chao

State Key Laboratory of Discovery and Utilization of Functional Components in Traditional Chinese Medicine, Natural Products Research Center of Guizhou Province, School of Pharmaceutical Sciences, Guizhou Medical University, Guiyang 550014, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of Zihuaxiangru (*Elsholtzia argyi*). **Methods** The chemical constituents were extracted and isolated from the 95% ethanol extract of *E. argyi* through chromatographic techniques including silica gel, Sephadex LH-20, MERCK RP-C₁₈ column chromatography, and high performance liquid chromatography (HPLC). The structures of compounds were elucidated using nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and mass spectrometry (MS). **Results** A total of 20 compounds were isolated from *E. argyi* and identified as (1'S,2'S)-2',4'-diisopropyl-5',6'-dimethyl-1',2',3',4'-tetrahydro-[1,1'-biphenyl]-3-ol (1), (1'R,3'S,4'S)-3'-isopropyl-1'-(2-isopropyl-5-methylphenoxy)-6'-methylcyclohex-5'-en-4'-ol (2), norlibocedroquinone (3), 4,4'-dihydroxy-5,5'-diisopropyl-2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl (4), thymol (5), 5-methyl-2-(1-methylethyl) phenyl-β-D-glucopyranoside (6), 2,5-dihydroxy-7-methoxyflavanone (7), tectochrysin (8), 5-hydroxy-6,7-dimethoxyflacone (9), pinostrobin (10), 5-hydroxy-7,8-dimethoxyflacone (11), 7,4'-dimethylnaringenin (12), tricetin (13), chrysin (14), 14-deoxy-11,12-didehydroandrographolide (15), andrographolide (16), (+)-pinoselin (17), (+)-1-hydroxysyringaresinol triacetate (18), perilloxin (19), edensaoside A (20). **Conclusion** Compounds 1 and 2 are previously undescribed, designated as elsarchinterpene A and elsarchinterpene B. Additionally, compound 3 represents a novel natural product. All compounds were isolated from *E. argyi* for the first time, which further enriches the chemical constituent database of *Elsholtzia*.

收稿日期: 2025-07-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (32160102); 国家自然科学基金资助项目 (32100322)

作者简介: 赵 婷 (1999—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。E-mail: 1334996340@qq.com

*通信作者: 孙 超 (1970—), 男, 研究员, 主要从事药用植物引种驯化与质量控制。E-mail: chao_sun2000@hotmail.com

李金玉 (1988—), 女, 副研究员, 主要从事中药民族药用植物的化学成分与生物活性研究。E-mail: lijinyu20080@126.com

Key words: *Elsholtzia argyi* Lévl.; monoterpenoid dimer; *Elsholtzia argyi* monoterpenoid dimer; thymol; pinostrobin; andrographolide; perilloxin

香薷属 *Elsholtzia* Willd. 植物属于唇形科 (Labiatae) 草本、亚灌木或灌木植物。始载于《本草纲目》《名医别录》《图经本草》和《植物名实图考》等。香薷属植物具有丰富的物种多样性, 全世界约有 40 余种, 主产于亚洲东部, 1 种延至欧洲及北美洲, 3 种产于非洲, 在中国共计 33 种、15 种变种及 5 种变型, 全国各地均有分布^[1]。近年来, 香薷属植物中化学成分的研究取得显著进展, 国内外学者已从香薷、东紫苏等植物中分离鉴定出挥发油类、黄酮类、萜类、以及苯丙素类等结构多样的化学成分, 该属植物大部分都具有抗氧化、抗菌、抗病毒、以及抗炎镇痛等作用^[2]。紫花香薷 *Elsholtzia argyi* Lévl. 是香薷属植物, 其全草都可入药, 性温, 味辛。具有发汗解暑、利尿、止吐泻、散寒湿等功效, 主要治疗感冒、发热无汗、黄疸、带下、咳嗽、暑热口臭、吐泻等症状^[3]。除药用价值外, 其植株亦可作为芳香调味品、功能性茶饮及天然植物油原料进行综合开发。

贵州作为紫花香薷主要产地之一, 目前黔产紫花香薷化学成分的研究仍存在不足, 其化学成分结构类型与生物活性有待进一步探索。因此开展了紫花香薷的化学成分及其结构类型的研究, 为香薷属植物的化学成分数据库提供了实验数据支撑。鉴于此, 本实验对黔产紫花香薷 95% 乙醇提取物开展了分离纯化研究, 分离鉴定出 20 个化合物, 基于理化性质和波谱技术鉴定这些化合物分别为 (1'S,2'S)-2',4'-二异丙基-5',6'-二甲基-1',2',3',4'-四氢-[1,1'-联苯]-3-醇 ((1'S,2'S)-2',4'-diisopropyl-5',6'-dimethyl-1',2',3',4'-tetrahydro-[1,1'-biphenyl]-3-ol, **1**)、(1'R,3'S,4'S)-3'-异丙基-1'-(2-异丙基-5-甲基苯氧基)-6'-甲基环己-5'-烯-4'-醇 [(1'R,3'S,4'S)-3'-isopropyl-1'-(2-isopropyl-5-methylphenoxy)-6'-methylcyclohex-5'-en-4'-ol, **2**]、norlibocedroquinone (**3**)、4,4'-二羟基-5,5'-二异丙基-2,2'-二甲基-1,1'-联苯 (4,4'-dihydroxy-5,5'-diisopropyl-2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl, **4**)、百里香酚 (thymol, **5**)、5-甲基-2-异丙基苯基-β-D-吡喃葡萄糖苷 [5-methyl-2-(1-methylethyl) phenyl-β-D-glucopyranoside, **6**]、7-甲氧基-2,5-二羟基黄酮 (2,5-dihydroxy-7-methoxyflavanone, **7**)、杨芽黄素 (tectochrysin, **8**)、5-羟基-6,7-二甲氧基黄酮 (5-hydroxy-6,7-

dimethoxyflacone, **9**)、乔松素 (pinostrobin, **10**)、5-羟基-7,8-二甲氧基黄酮 (5-hydroxy-7,8-dimethoxyflacone, **11**)、7,4'-二甲基柚皮素 (7,4'-dimethylnaringenin, **12**)、小麦黄素 (tricin, **13**)、白杨素 (chrysin, **14**)、14-去氧-11,12-去氢穿心莲内酯 (14-deoxy-11,12-didehydroandrographolide, **15**)、穿心莲内酯 (andrographolide, **16**)、(+)-松脂酚 [(+)-pinoresinol, **17**]、(+)-丁香脂素 [(+)-1-hydroxy-syringaresinol triacetate, **18**]、紫苏素 (perilloxin, **19**)、edensaoside A (**20**)。所有化合物均为首次从黔产紫花香薷中分离得到, 化合物 **1**、**2** 为新化合物, 分别命名为紫花香薷单萜二聚体 A (elsarchinterpene A) 和紫花香薷单萜二聚体 B (elsarchinterpene B), 化合物 **3** 为新的天然产物, 本研究为丰富黔产紫花香薷化学成分数据库提供了实验数据支撑。

1 仪器与材料

Bruker Avance NEO 600 MHz 超导核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); QE Focus 型串联四极杆飞行时间液质谱联用仪 (赛默飞世尔科技有限公司); Agilent 1100 高效液相色谱仪 (美国安捷伦科技有限公司); EYELA 旋转蒸发仪 N-1300S (日本东京理化器械株式会社); DLSB-5/20 型低温冷却液循环泵 (郑州长城科工贸有限公司); 安捷伦 ZORBAXSB-C₁₈ 半制备柱色谱柱 (250 mm×9.4 mm, 5 μm, 美国安捷伦科技有限公司); ME204E/02 型电子分析天平 (瑞士梅特勒-托利多公司); 恒温水浴锅 (深圳鼎鑫宜实验设备有限公司); 鼓风干燥箱 (绍兴苏珀仪器有限公司); 色谱甲醇、氘代试剂 [萨恩化学技术 (上海) 有限公司]; 其他试剂均为分析纯, 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)。

样品于 2023 年 9 月采自贵州省毕节市赫章县, 经贵州省天然产物研究中心张妮鉴定为紫花香薷 *E. argyi* Lévl. 的全草, 样品 (20230928) 保存于贵州医科大学药学院中药功效成分发掘与利用全国重点实验室。

2 提取与分离

黔产紫花香薷样品 31 kg, 粉碎成粗粉后用体积分数 95%乙醇回流提取 2 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩至无醇味, 得到总浸膏。将总浸膏依次用石油醚和醋酸乙酯萃取 3 次, 浓缩干燥后分别得到石油醚部位萃取物 362 g 和醋酸乙酯部位萃取物 586 g。石油醚萃取物 362 g 经正相硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱 (100:1→1:1), TLC 合并后得到 8 个组分 Fr P.1~8, 其中 Fr P.3、Fr P.4、Fr P.5 组分均有不溶物析出, 分别洗涤不溶物后得到化合物 **7** (7 mg)、**8** (8 mg)、**9** (6 mg)、**10** (8 mg)。其中 Fr P.2 (45 g) 经过 RP-C₁₈ 反相柱色谱分离, 以甲醇-水梯度洗脱 (60:40→100:0), 得到 6 个组分 Fr P.2-1~2.5。Fr P.2-4 经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 和 HPLC 纯化 (甲醇-水 89:11, 2 mL/min), 得化合物 **1** (5 mg, $t_R=35$ min); Fr P.6 (38 g) 经过 RP-C₁₈ 反相柱色谱分离, 以甲醇-水梯度洗脱 (50:50→100:0), 得到 6 个组分 Fr P.6-1~6.6。Fr P.6-2 经过正相硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱 (100:1→1:1), 得到 4 个组分 Fr P.6-2a~P.6-2d。Fr P.6-2b 经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 和 HPLC 纯化 (甲醇-水 84:16, 2 mL/min), 得化合物 **2** (4 mg, $t_R=25$ min); Fr P.6-3 经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 和 HPLC 纯化 (甲醇-水 70:30, 2 mL/min), 得化合物 **19** (100 mg, $t_R=25$ min); Fr P.6-4 经过正相硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱 (100:1→1:1), 得到 3 个组分 Fr P.6-4a~6-4c。Fr P.6-4b 经过 HPLC 纯化 (甲醇-水 75:25, 2 mL/min), 得化合物 **11** (7.5 mg, $t_R=25$ min)。Fr P.7 (28.5 g) 经过反相聚酰胺柱色谱分离, 以甲醇-水梯度洗脱 (50:50→100:0), 得到 5 个组分 Fr P.7-1~7.5, 其中 Fr P.7-1 经过正相硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱 (100:1→1:1), 得到 4 个组分 Fr P.7-1a~7-1d, Fr P.7-1a 经过 HPLC 纯化 (甲醇-水 85:15, 2 mL/min), 得化合物 **5** (15 mg, $t_R=35$ min)。Fr P.7-2 经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 和 HPLC 纯化 (乙腈-水 85:15, 2 mL/min), 得化合物 **3** (4 mg, $t_R=45$ min)。Fr P.7-3 经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 和 HPLC 纯化 (甲醇-水 80:20, 2 mL/min), 得化合物 **4** (3 mg, $t_R=40$ min)。Fr P.7-3 经过

Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 和 HPLC 纯化 (甲醇-水 80:20, 2 mL/min), 得化合物 **12** (5 mg, $t_R=24$ min)。

醋酸乙酯部位萃取物 (586 g) 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇梯度洗脱, TLC 合并后得到 5 个组分 (Fr. E1~E5)。其中 Fr. E2 (103 g) 组分经过 RP-C₁₈ 反相柱色谱以水-甲醇梯度洗脱 (40%~100%), TLC 合并后得到 6 个组分 Fr. E2-1~E2-6, Fr. E2-3 组分经正相硅胶柱色谱以二氯甲烷-甲醇 (50:1→1:1) 梯度洗脱得 7 个组分 Fr. E2-3a~E2-3g, Fr. E2-3d 经过 HPLC 纯化 (甲醇-水 78:22, 2 mL/min), 得化合物 **13** (5 mg, $t_R=27$ min)。Fr. E2-3e 组分经过结晶后得到化合物 **14** (4 mg)。Fr. E2-4 组分经正相硅胶柱色谱以二氯甲烷-甲醇 (50:1→1:1) 梯度洗脱得 6 个组分 Fr. E2-4a~E2-4f, Fr. E2-4b 经过 HPLC 纯化 (甲醇-水 63:37, 2 mL/min), 得化合物 **6** (4 mg, $t_R=16$ min)。Fr. E2-4c 经过 HPLC 纯化 (甲醇-水 60:40, 2 mL/min), 得化合物 **15** (5 mg, $t_R=26$ min)。Fr. E2-4e 经过 HPLC 纯化 (甲醇-水 51:49, 2 mL/min), 得化合物 **16** (4 mg, $t_R=20$ min)。Fr. E2-5 组分经正相硅胶柱色谱以二氯甲烷-甲醇 (50:1→1:1) 梯度洗脱得 7 个组分 Fr. E2-5a~E2-5g, Fr. E2-5d 经过 HPLC 纯化 (甲醇-水 44:56, 2 mL/min), 得化合物 **17** (3 mg, $t_R=20$ min)。Fr. E2-5e 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 和 HPLC 色谱 (甲醇-水 43:57, 2 mL/min) 分离得到化合物 **18** (4 mg, $t_R=26$ min)。Fr. E2-5f 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 和 HPLC 色谱 (甲醇-水 60:40, 2 mL/min) 分离得到化合物 **20** (3 mg, $t_R=26$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 红色油状固体, 溶于甲醇, $[\alpha]_D^{25}-15.2^\circ$ (c MeOH 0.05), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 243 (0.16)。IR 光谱显示该化合物含羟基 (3 739 cm^{-1})、苯基 (1 684、1 526 cm^{-1}) 及双键 (1 398 cm^{-1}) 等官能团。HR-ESI-MS 图谱显示分子离子峰 (m/z) 309.2174 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺ (计算值 309.218 9), 结合该化合物氢谱和碳谱确定其分子式为 C₂₀H₃₀O, 拥有 6 个不饱和度。由 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) 谱 (表 1) 数据可知, 化合物 **1** 有 6 个甲基信号 [δ_{H} 2.20 (3H, s, H-10), 1.69 (3H, s, H-10'), 1.16 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-8), 1.14 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-9), 0.87 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-8),

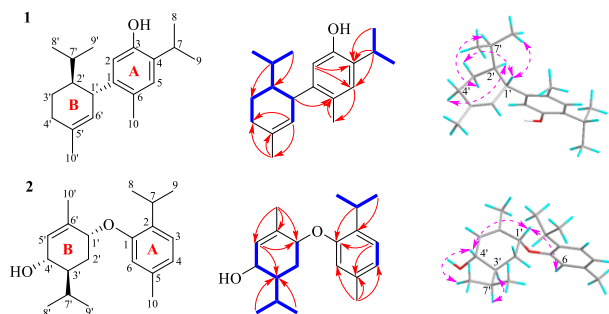
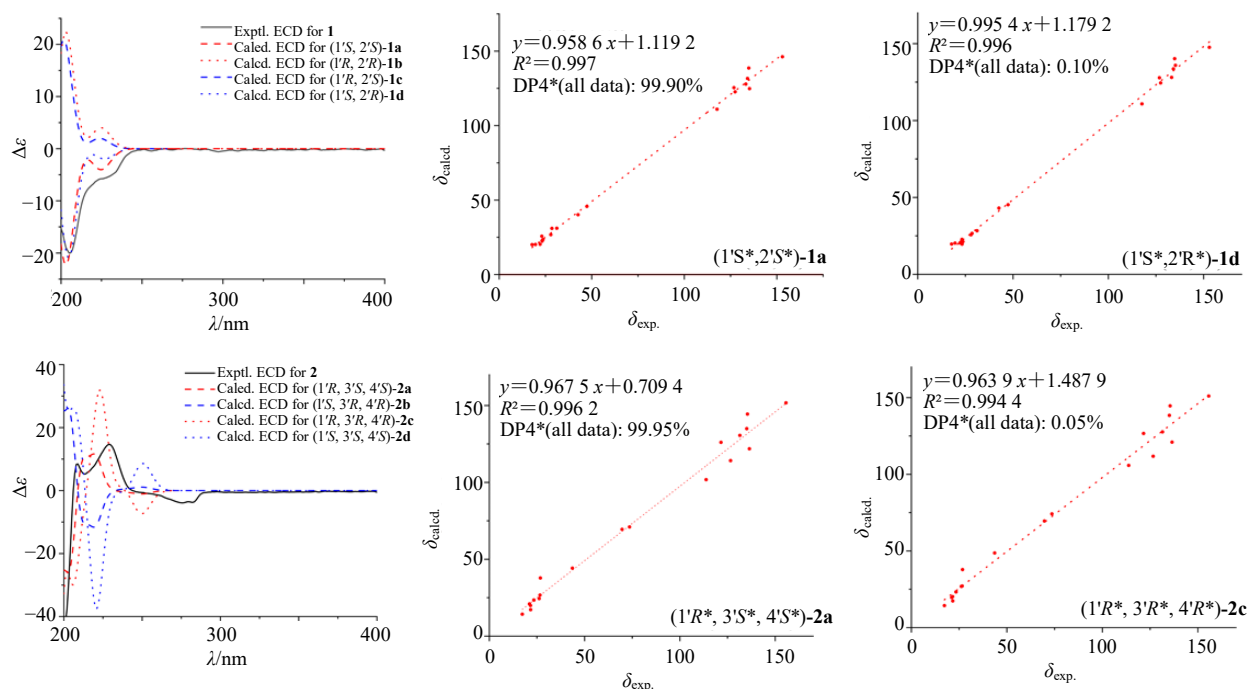
表 1 化合物 1 和 2 的核磁共振氢谱 (600 MHz, CD₃OD) 和碳谱 (150 MHz, CD₃OD) 数据
Table 1 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) and ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) data of compounds 1 and 2

碳位	1		2	
	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H
1	134.8		155.7	
2	117.7	6.50 (s)	135.5	
3	153.1		126.6	7.10 (d, $J = 7.8$ Hz)
4	133.2		121.6	6.75 (d, $J = 7.8$ Hz)
5	126.8	6.85 (s)	136.5	
6	135.9		113.8	6.71 (s)
7	27.9	3.17 (m)	26.8	3.30 (m)
8	23.3	1.14 (d, $J = 3.6$ Hz)	23.4	1.17 (d, $J = 7.2$ Hz)
9	23.2	1.16 (d, $J = 3.6$ Hz)	23.4	1.18 (d, $J = 7.2$ Hz)
10	19.6	2.20 (s)	21.7	2.33 (s)
1'	42.6	3.37 (m)	73.6	4.58 (d, $J = 6.6$ Hz)
2' α	47.4	1.47 (m)	26.2	1.94 (td, $J = 13.2, 3.6$ Hz)
2' β				1.37 (dt, $J = 13.2, 3.6$ Hz)
3' α	23.1	1.76 (m)	43.6	1.66 (ddt, $J = 12.6, 9.6, 3.0$ Hz)
3' β		1.40 (m)		
4' α	31.2	2.05 (m)	69.7	3.99 (d, $J = 9.0$ Hz)
4' β		1.29 (m)		
5'	134.2		131.5	5.68 (d, $J = 2.4$ Hz)
6'	127.5	5.15 (s)	135.1	
7'	28.5	1.53 (m)	26.6	2.13 (m)
8'	17.8	0.81 (d, $J = 6.6$ Hz)	17.3	0.83 (d, $J = 7.2$ Hz)
9'	22.1	0.87 (d, $J = 6.6$ Hz)	21.6	0.89 (d, $J = 7.2$ Hz)
10'	23.7	1.69 (s)	21.1	1.83 (s)

0.81 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-9'); 2 个亚甲基信号 [2.05 (1H, m, H-4' α), 1.29 (1H, m, H-4' β), 1.76 (1H, m, H-3' α), 1.40 (1H, m, H-3' β)]; 以及 2 个芳香氢质子信号 [δ_H 6.85 (1H, s, H-5), 6.50 (1H, s, H-2)]; 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 6 个甲基 (δ_C 23.7, 23.3, 23.2, 22.1, 19.6, 17.8); 2 个亚甲基 (δ_C 31.2, 23.1); 7 个次甲基 (δ_C 127.5, 126.8, 117.7, 47.4, 42.6, 28.5, 27.9); 5 个季碳信号 [4 个 sp^2 杂化季碳信号 (δ_C 135.9, 134.8, 134.2, 133.3); 1 个连氧芳香季碳 (δ_C 153.1)]。

化合物 1 的平面结构通过二维核磁共振谱 (2D NMR) 确定 (图 1)。¹H-¹H COSY 图谱显示, 3 组自旋耦合系统 H-6'/H-1'/H-2'/H₂-3'/H₂-4'; H-2'/H-7'/H-8'/H-9' 以及 H-7/H-8/H-9 存在; 在 HMBC 谱图中, 观察到 H-8 (δ_H 1.16)、H-9 (δ_H 1.14) 与 C-4 (δ_C 133.25); H-7 (δ_H 3.17) 与 C-5 (δ_C 126.8)、C-3 (δ_C 153.1); H-5 (δ_H 6.85) 与 C-10 (δ_C 19.6); 以及 H-2 (δ_H 6.50) 与 C-4 (δ_C 133.3)、C-6 (δ_C 135.9) 的相关,

可知 A 环与已知化合物百里香酚的波谱数据^[4]基本相符, 区别在于 C-6 位被甲基取代; H-8' (δ_H 0.81)、H-9' (δ_H 0.87) 与 C-2' (δ_C 47.4); H-7' (δ_H 1.53) 与 C-3' (δ_C 23.1); H-6' (δ_H 5.15) 与 C-4' (δ_C 31.2)、C-10' (δ_C 23.7) 的相关, 可知 B 环与已知化合物对薄荷烯的波谱数据^[5]接近; 此外, H-1' (δ_H 3.37) 与 C-6 (δ_C 135.9) 相关, 这 2 个单萜单元环 A 与 B 是通过 C-1 和 C-1' 之间直接相连, 确定了化合物 1 的平面结构。在 NOESY 谱图中, H-2' (δ_H 1.47) 与 H-4' (δ_H 2.05) 相关, H-3' (δ_H 1.76) 与 H-7' (δ_H 1.53) 相关, 表明这些基团具有相同的构型, 分配为 α 取向; 相反, H-1' (δ_H 3.77) 与 H-3' (δ_H 1.40)、H-8' (δ_H 0.81) 相关, 表明这些基团具有相同的构型, 并分配为 β 取向; 同时, 通过比较实验和计算电子圆二色谱 (electronic circular dichroism, ECD) 数据 (图 2), 化合物 1 的实验 ECD 曲线与 1a 和 1d (1'S) 的计算 ECD 曲线较吻合, 由此得出 C-1' 位的绝对构型为 S; 为了确定 C-2' 位的绝对构型, 将 2 种可能的

图 1 化合物 1 和 2 的关键 HMBC (—), ^1H - ^1H COSY (—), NOESY (—) 相关Fig. 1 Key HMBC (—), ^1H - ^1H COSY (—), NOESY (—) correlations of compounds 1 and 2图 2 化合物 1 和 2 的测试和计算 ECD 及 DP4⁺ 计算结果Fig. 2 Experimental and calculated ECD and DP4⁺ of compounds 1 and 2

构型 (**1a** 和 **1d**) 的 NMR 数据与实验数据进行比较, 之后进行 DP4⁺ 概率分析, 从而确定了化合物 **1** 的结构与 **1a** (1'S,2'S), 概率为 99.9%, 最终确定化合物 **1** 的绝对构型为 (1'S,2'S), 见图 2。通过 SciFinder 数据库检索, 发现化合物 **1** 为新化合物, 命名为紫花香薷单萜二聚体 A。

化合物 **2**: 黄色油状固体, 溶于甲醇, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -27.5^\circ$ (*c* MeOH 0.05), UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 246 (0.17)。IR 光谱显示该化合物含羟基 (3 537 cm^{-1})、苯基 (1 645、1 509 cm^{-1})、双键 (1 397 cm^{-1}) 以及醚键 (1 031 cm^{-1}) 等官能团。HR-ESI-MS 显示分子离子峰 (*m/z*) 为 325.213 0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 325.213 8), 结合该

化合物氢谱和碳谱确定其分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$, 拥有 6 个不饱和度。由 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) 谱和 ^{13}C -NMR 数据 (表 1) 可知, 化合物 **2** 和 **1** 结构类似, 均为单萜二聚体。通过二维核磁共振谱 (2D NMR) 确定化合物 **2** 的平面结构 (图 1)。 ^1H - ^1H COSY 图谱显示, H-2/H-1/H-6/H-5/H-4; H-6/H-7/H-8/H-9 以及 H-3/H-4 共 3 组自旋耦合系统存在; 在 HMBC 谱图中, 观察到 H-8 (δ_{H} 1.17)、H-9 (δ_{H} 1.18) 与 C-2 (δ_{C} 135.5); H-7 (δ_{H} 3.30) 与 C-1 (δ_{C} 155.7) 和 C-3 (δ_{C} 126.6); H-3 (δ_{H} 7.10) 与 C-1 (δ_{C} 155.7) 和 C-5 (δ_{C} 136.5); H-10 (δ_{H} 2.33) 与 C-6 (δ_{C} 113.8)、C-5 (δ_{C} 136.5) 和 C-4 (δ_{C} 121.6) 的相关; 同时, 观察

到 H-8 (δ_{H} 0.83)、H-9' (δ_{H} 0.89) 和 H-5' (δ_{H} 5.68) 与 C-3' (δ_{C} 43.6); H-4' (δ_{H} 3.99) 与 C-6' (δ_{C} 135.1); H-5' (δ_{H} 5.68) 与 C-1' (δ_{C} 73.6); H-10' (δ_{H} 1.83) 与 C-6' (δ_{C} 135.1)、C-5' (δ_{C} 131.5) 和 C-1' (δ_{C} 73.6) 的相关; 通过 NOESY 谱图中 H-1' (δ_{H} 4.58) 与 H-6 (δ_{H} 6.71) 相关, 2 个单萜单元 A 环与 B 环是通过醚键 C-4 和 C-1' 之间连接^[6], 确定了化合物 **2** 的平面结构。在 NOESY 谱图中, H-3' (δ_{H} 1.66) 与 H-7' (δ_{H} 2.13) 相关, 表明这些基团具有相同的构型, 并分配为 α 取向; 相反, H-1' (δ_{H} 4.58) 与 H-4' (δ_{H} 3.99) H-6 (δ_{H} 6.71) 相关, H-4' (δ_{H} 3.99) 与 H-8' (δ_{H} 0.83) 相关, 表明这些基团具有相同的构型, 并分配为 β 取向。同时, 通过比较实验和计算 ECD 数据, 化合物 **2** 的实验 ECD 曲线与 **2a** 和 **2c** (1'R) 的计算 ECD 曲线趋势较吻合, 由此得出 C-1' 位的绝对构型为 *R*; 为了确定 C-3' 和 C-4' 位的绝对构型, 将 2 种可能的构型 (**2a** 和 **2c**) 的 NMR 数据与实验数据进行比较, 之后进行 DP4⁺ 概率分析, 从而确定了化合物 **2** 的结构与 **2a** (1'R,3'S,4'S), 概率为 99.95%。最终确定化合物 **2** 的绝对构型为 **2a** (1'R,3'S,4'S), 见图 2。通过 SciFinder 数据库检索, 发现化合物 **2** 为新化合物, 命名为紫花香薷单萜二聚体 B (elsarchinterpene B)。

化合物 **3**: 红色油状固体, ESI-MS m/z : 351.2 [M+Na]⁺, 分子式为 C₂₀H₂₄O₄。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.62 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-6'), 6.52 (1H, dd, J = 9.6, 1.2 Hz, H-5), 6.32 (1H, s, H-3'), 3.09 (1H, m, H-7'), 2.98 (1H, m, H-7), 2.29 (3H, s, H-10'), 2.01 (3H, s, H-10), 1.14 (3H, s, H-8'), 1.12 (3H, s, H-9'), 1.08 (3H, s, H-8'), 1.07 (3H, s, H-9'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 188.9 (C-4), 182.2 (C-1), 153.7 (C-2), 153.5 (C-6), 149.9 (C-4'), 148.5 (C-1'), 132.9 (C-2'), 130.8 (C-3), 130.6 (C-5), 125.8 (C-5'), 118.5 (C-6'), 112.9 (C-3'), 27.3 (C-7'), 27.1 (C-7), 22.9 (C-8'), 22.9 (C-9'), 21.7 (C-8), 21.6 (C-9), 16.1 (C-10'), 9.2 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定该化合物为 norlibocedroquinone。通过 SciFinder 数据库检索, 文献中该化合物为 libocedrol 和 *p*-methoxythymol 经化学反应人工合成而来, 本研究首次将其从自然界分离得到, 故化合物 **3** 为新天然产物。

化合物 **4**: 白色油状固体, ESI-MS m/z : 321.2 [M+Na]⁺, 分子式为 C₂₀H₂₆O₂。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.11 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-6), 6.98 (1H, s, H-4'), 6.82 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5), 6.75 (1H, s, H-6'), 3.27 (1H, m, H-7), 3.19 (1H, m, H-7'), 1.96 (3H, s, H-10'), 1.93

(3H, s, H-10), 1.27 (3H, s, H-8), 1.26 (3H, d, J = 2.4 Hz, H-9), 1.24 (3H, d, J = 2.4 Hz, H-8') 1.23 (3H, s, H-9'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 152.6 (C-3'), 149.9 (C-3), 136.3 (C-1'), 134.4 (C-2), 132.8 (C-5'), 131.4 (C-1), 128.7 (C-4'), 126.8 (C-4), 126.5 (C-2'), 124.7 (C-6), 121.1 (C-5), 117.3 (C-6'), 26.9 (C-7), 26.7 (C-7'), 22.6 (C-8), 22.6 (C-9), 22.5 (C-8'), 22.4 (C-9'), 19.6 (C-10), 18.8 (C-10')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为 4,4'-二羟基-5,5'-二异丙基-2,2'-二甲苯基-1,1'-联苯。

化合物 **5**: 黄色油状固体, ESI-MS m/z : 151.1 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₀H₁₄O。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 1.26 (6H, d, J = 6.8 Hz, H-8, 9), 2.29 (3H, s, H-10), 3.18 (1H, m, H-7), 6.59 (1H, s, H-3), 6.75 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5), 7.10 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 152.5 (C-2), 136.5 (C-4), 131.3 (C-1), 126.1 (C-6), 121.6 (C-5), 115.9 (C-3), 26.6 (C-7), 23.9 (C-8), 22.6 (C-9), 20.8 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为百里香酚。

化合物 **6**: 黄色油状固体, ESI-MS m/z : 313.2 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₆H₂₄O₆。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.03 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5), 6.93 (1H, s, H-2), 6.75 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5), 4.84 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 3.86 (1H, dd, J = 12.0, 2.0 Hz, H-6'), 3.67 (1H, dd, J = 12.0, 4.2 Hz, H-6'), 3.42 (4H, m, H-2'~5'), 3.25 (1H, m, H-8), 2.25 (3H, s, H-7), 1.15 (6H, d, J = 6.6 Hz, H-9, 10); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 156.2 (C-3), 137.6 (C-1), 136.3 (C-4), 126.8 (C-5), 124.2 (C-6), 117.2 (C-2), 102.9 (C-1'), 78.5 (C-5'), 78.2 (C-3'), 75.2 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.8 (C-6'), 27.3 (C-8), 23.7 (C-9), 23.5 (C-10), 21.4 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为 5-甲基-2-异丙基苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 白色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 309.1 [M+Na]⁺, 分子式为 C₁₆H₁₄O₅。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 11.92 (1H, s, 5-OH), 7.68 (2H, d, J = 6.6 Hz, H-2', 6'), 7.46 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-3', 5'), 7.43 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-4'), 6.12 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 6.11 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 5.30 (1H, s, 2-OH), 3.38 (1H, s, -OCH₃), 3.07 (1H, dd, J = 16.8, 2.4 Hz, H-3), 3.03 (1H, d, J = 16.8 Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 194.6 (C-4), 168.3 (C-7), 164.2 (C-5), 159.7 (C-9), 142.2 (C-1'), 129.7 (C-4'), 129.1 (C-3', 5'), 125.3 (C-2', 6'), 102.9 (C-10), 102.1 (C-2), 95.8 (C-6), 95.5 (C-8), 56.1 (-OCH₃), 48.7 (C-3)。以上数据与文献报

道基本一致^[11], 故鉴定该化合物为 7-甲氧基-2,5-二羟基黄酮。

化合物 **8**: 黄色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 291.1 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{16}H_{12}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.72 (1H, s, 5-OH), 7.88 (2H, m, H-2', 6'), 7.53 (3H, m, H-3'~5'), 6.66 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.37 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 182.4 (C-4), 165.6 (C-7), 163.9 (C-2), 162.1 (C-5), 157.7 (C-9), 131.8 (C-4'), 131.2 (C-1'), 128.9 (C-3', 5'), 126.2 (C-2', 6'), 105.8 (C-3), 105.7 (C-10), 98.1 (C-6), 92.6 (C-8), 55.7 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定该化合物为杨芽黄素。

化合物 **9**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 321.1 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{17}H_{14}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.69 (1H, s, 5-OH), 7.90 (2H, m, H-2', 6'), 7.54 (3H, m, H-3'~5'), 6.69 (1H, s, H-8), 6.58 (1H, s, H-3), 3.98 (3H, s, -OCH₃), 3.93 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 182.9 (C-4), 164.1 (C-7), 159.1 (C-2), 153.5 (C-9), 153.2 (C-5), 132.8 (C-6), 132.1 (C-4'), 131.5 (C-1'), 129.3 (C-3', 5'), 126.4 (C-2', 6'), 106.5 (C-10), 105.8 (C-3), 90.8 (C-8), 61.1 (6-OCH₃), 56.5 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定该化合物为 5-羟基-6,7-二甲氧基黄酮。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 293.1 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{16}H_{14}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.02 (1H, s, 5-OH), 7.44 (5H, m, H-2'~6'), 6.08 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 6.06 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 5.42 (1H, dd, $J=13.2, 3.0$ Hz, H-2), 3.81 (3H, s, 7-OCH₃), 3.09 (1H, dd, $J=16.8, 13.2$ Hz, H-3), 2.83 (1H, dd, $J=16.8, 3.0$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 196.1 (C-4), 168.3 (C-7), 164.5 (C-5), 163.1 (C-9), 138.7 (C-1'), 129.2 (C-3'~5'), 126.5 (C-2', 6'), 103.5 (C-10), 95.5 (C-6), 94.6 (C-8), 79.6 (C-2), 56.1 (7-OCH₃), 43.7 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定该化合物为乔松素。

化合物 **11**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 321.1 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{17}H_{14}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.57 (1H, s, 5-OH), 7.95 (2H, m, H-2', 6'), 7.55 (3H, m, H-3'~5'), 6.68 (1H, s, H-6), 6.58 (1H, s, H-3), 3.98 (3H, s, -OCH₃), 3.93 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 183.1 (C-4), 164.3 (C-2), 159.1 (C-9), 157.9 (C-5, 7), 149.9 (C-8), 132.3 (C-4'),

131.7 (C-1'), 129.5 (C-3', 5'), 126.7 (C-2', 6'), 105.7 (C-10), 105.3 (C-3), 96.2 (C-6), 62.1 (7-OCH₃), 56.7 (8-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定该化合物为 5-羟基-7,8-二甲氧基黄酮。

化合物 **12**: 白色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 323.1 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{17}H_{16}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.03 (1H, s, 5-OH), 7.38 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.96 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.07 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 6.04 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 5.36 (1H, dd, $J=12.6, 2.4$ Hz, H-2), 3.83 (3H, s, 7-OCH₃), 3.81 (3H, s, -OCH₃), 3.09 (1H, dd, $J=12.6, 16.8$ Hz, H-3), 2.78 (1H, dd, $J=16.8, 3.2$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 195.9 (C-4), 167.9 (C-7), 164.1 (C-4'), 162.8 (C-5), 159.9 (C-9), 130.3 (C-1'), 127.7 (C-2', 6'), 114.1 (C-3', 5'), 103.1 (C-10), 94.9 (C-6), 94.1 (C-8), 78.9 (C-2), 55.6 (7-OCH₃), 55.3 (4'-OCH₃), 43.1 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定该化合物为 7,4'-二甲基柚皮素。

化合物 **13**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 353.1 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{17}H_{14}O_7$ 。 1H -NMR (600 MHz, Acetone- d_6) δ : 7.39 (2H, s, H-2', 6'), 6.74 (1H, s, H-3), 6.56 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.26 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 3.97 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, Acetone- d_6) δ : 183.2 (C-4), 165.1 (C-2), 164.9 (C-7), 163.4 (C-5), 158.8 (C-9), 149.2 (C-3', 5'), 140.9 (C-4'), 122.4 (C-1'), 105.4 (C-10), 105.2 (C-2', 6'), 104.7 (C-3), 99.8 (C-6), 94.9 (C-8), 56.9 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定该化合物为小麦黄素。

化合物 **14**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 277.1 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.78 (1H, s, 5-OH), 10.68 (1H, s, 7-OH), 8.03 (2H, m, H-2', 6'), 7.55 (3H, m, H-3'~5'), 6.93 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.1 (C-4), 164.9 (C-7), 163.3 (C-2), 161.6 (C-5), 157.7 (C-9), 132.2 (C-4'), 130.9 (C-1'), 129.3 (C-2', 6'), 126.6 (C-3', 5'), 105.3 (C-3), 104.1 (C-10), 99.3 (C-6), 94.4 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定该化合物为白杨素。

化合物 **15**: 黄色油状固体, ESI-MS m/z : 481.1 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{27}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.45 (1H, m, H-14), 6.87 (1H, dd, $J=13.2, 6.8$ Hz, H-11), 6.17 (1H, d, $J=13.2$ Hz, H-12), 4.76 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-17), 4.50 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-

17), 4.35 (2H, m, H-15), 4.14 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-19), 3.39 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-19), 3.35 (1H, m, H-3), 2.46 (1H, m, H-7), 2.39 (1H, m, H-7), 1.85 (1H, m, H-9), 1.83 (1H, m, H-1), 1.76 (2H, m, H-6), 1.74 (2H, m, H-2), 1.42 (1H, m, H-5), 1.28 (1H, m, H-1), 1.23 (3H, s, H-18), 0.85 (3H, s, H-20); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 174.7 (C-16), 149.9 (C-8), 146.6 (C-14), 136.3 (C-11), 129.6 (C-13), 122.4 (C-12), 108.9 (C-17), 81.1 (C-3), 71.5 (C-15), 64.8 (C-19), 62.7 (C-9), 55.7 (C-5), 43.6 (C-4), 39.5 (C-10), 39.4 (C-1), 37.6 (C-7), 28.7 (C-2), 24.3 (C-6), 23.2 (C-18), 16.1 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定该化合物为 14-去氧-11,12-去氢穿心莲内酯。

化合物 16: 黄色油状固体, ESI-MS m/z : 373.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.22 (1H, td, $J = 6.8, 2.4$ Hz, H-12), 5.72 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-14), 4.39 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz, H-15), 4.62 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz, H-15), 4.81 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-17), 4.86 (1H, m, H-17), 1.08 (3H, s, C-18), 3.84 (1H, m, H-19), 4.39 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-19), 0.66 (3H, s, H-20); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 170.1 (C-16), 147.8 (C-8), 146.5 (C-12), 129.1 (C-13), 108.4 (C-17), 78.6 (C-3), 74.5 (C-15), 64.7 (C-14), 62.8 (C-19), 55.7 (C-9), 54.5 (C-5), 42.4 (C-4), 38.8 (C-10), 37.7 (C-7), 36.7 (C-1), 28.1 (C-2), 24.1 (C-6), 24.1 (C-11), 23.2 (C-18), 14.9 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定该化合物为穿心莲内酯。

化合物 17: 黄色油状固体, ESI-MS m/z : 381.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.77 (6H, m, H-2', 5', 6', 2'', 5'', 6''), 4.71 (2H, d, $J = 4.4$ Hz, H-2, 6), 4.24 (4H, m, H-4, 8), 3.86 (6H, s, H-3', 3''), 3.14 (2H, m, H-1, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.2 (C-3', 3''), 147.4 (C-4', 4''), 133.8 (C-1', 1''), 120.1 (C-6', 6''), 116.1 (C-5', 5''), 110.9 (C-2', 2''), 87.6 (C-2, 6), 72.6 (C-4, 8), 56.4 (-OCH₃), 55.4 (C-1, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定该化合物为 (+)-松脂酚。

化合物 18: 黄色油状固体, ESI-MS m/z : 419.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.61 (2H, s, H-2'', 6''), 4.68 (2H, d, $J = 4.4$ Hz, H-2', 6'), 4.23 (2H, m, H-4, 8), 3.65 (2H, m, H-2, 6), 3.80 (12H, s, H-3', 5', 3'', 5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz,

CD_3OD) δ : 149.5 (C-3', 5', 3'', 5''), 136.3 (C-4', 4''), 133.2 (C-1', 1''), 104.6 (C-2', 6', 2'', 6''), 87.8 (C-2, 6), 72.9 (C-4, 8), 56.9 (-OCH₃), 55.6 (C-1, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定该化合物为 (+)-丁香脂素。

化合物 19: 橙黄色无定形固体, ESI-MS m/z : 297.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.45 (1H, s, H-4), 5.83 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-9), 5.76 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-7), 5.64 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-6), 5.45 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-10), 4.47 (1H, t, $J = 8.6$ Hz, H-2), 3.68 (3H, s, H-5), 3.10 (1H, dd, $J = 16.8, 8.6$ Hz, H-3), 2.99 (1H, dd, $J = 16.5, 8.6$ Hz, H-3), 1.29 (3H, s, H-1'), 1.16 (3H, s, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 150.6 (C-5), 150.5 (C-10b), 146.6 (C-9), 144.9 (C-7), 127.1 (C-3a), 122.6 (C-5a), 117.9 (C-10a), 108.3 (C-4), 108.3 (C-6), 107.1 (C-10), 88.8 (C-2), 71.5 (C-1'), 56.6 (-OCH₃), 31.1 (C-3), 25.9 (C-2'), 23.9 (C-3')。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定该化合物为紫苏素。

化合物 20: 绿色油状固体, ESI-MS m/z : 459.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_9$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.57 (1H, s, H-4), 5.81 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9), 5.72 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-7), 5.59 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6), 5.39 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-10), 4.70 (1H, m, H-2), 4.56 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.84 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.68 (1H, s, H-14), 3.64 (1H, dd, $J = 12.0, 4.8$ Hz, H-6'b), 3.36 (1H, m, H-5'), 3.27 (1H, m, H-3'), 3.26 (1H, m, H-4'), 3.19 (1H, m, H-3a), 3.14 (1H, m, H-3b), 3.12 (1H, m, H-2'), 1.36 (3H, s, H-12), 1.22 (3H, s, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 152.5 (C-5), 152.5 (C-10b), 147.8 (C-9), 146.1 (C-7), 129.4 (C-3a), 124.2 (C-5a), 119.4 (C-10a), 110.1 (C-4), 109.8 (C-6), 108.6 (C-10), 99.2 (C-1'), 89.5 (C-2), 80.1 (C-11), 78.5 (C-5'), 78.1 (C-3'), 75.6 (C-2'), 72.1 (C-4'), 63.2 (C-6'), 57.6 (C-14), 32.9 (C-3), 24.2 (C-12), 21.9 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定该化合物为 edensaoside A。

4 讨论

本研究从黔产紫花香薷中分离得到 20 个化合物, 包括 6 个单萜、8 个黄酮、2 个二萜、2 个木脂素以及 2 个倍半萜类化合物。其中化合物 1 和 2 为新化合物, 应为曾在该植物中分离得到过的已知化合物百里香酚和薄荷醇在植物体内经过简单酶促

氧化偶联产生的衍生产物。化合物 **3** 为新天然产物, 其结构为单萜二聚体, 提示紫花香薷中存在尚未探明的萜类聚合代谢通路, 其他化合物均为首次在该植物中分离得到, 丰富了黔产紫花香薷化学成分数据库并提供实验数据支撑。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 普春霞. 唇形科香薷属的系统演化与分类修订 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2012.
- [2] 李保印, 周秀梅, 郝峰鸽, 等. 我国香薷属植物研究进展 [J]. 河南科技学院学报 (自然科学版), 2012, 40(1): 37-40.
- [3] 吕金顺, 张景琼, 郑尚珍, 等. 香薷属植物药用成分研究进展 [J]. 中国医学生物技术应用, 2002(4): 15-19.
- [4] Zeng Q Y, Che Y C, Zhang Y, *et al.* Thymol isolated from *Thymus vulgaris* L. inhibits colorectal cancer cell growth and metastasis by suppressing the Wnt/ β -catenin pathway [J]. *Drug Des Devel Ther*, 2020, 14: 2535-2547.
- [5] 田玉洁, 王志, 李文姗, 等. 薄荷中薄荷醇的检测、提取及应用研究进展 [J]. 中国农学通报, 2025, 41(11): 49-54.
- [6] Yang G X, Zhou P J, Li Y J, *et al.* *P*-Menthene-type monoterpene peroxy dimers from *Pilea aquarum* subsp. *brevicornuta* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2021, 85: 153463.
- [7] Zavarin E, Anderson A B. Extractive components from incense-cedar heartwood (*Libocedrus decurrens* Torrey). iii. occurrence of libocedrol, a new phenol ether, and its *p*-methoxythymol addition complex [J]. *J Org Chem*, 1955, 20(6): 788-796.
- [8] Tomar S S, Dureja P. New minor constituents from *Anethum sowa* [J]. *Fitoterapia*, 2001, 72(1): 76-77.
- [9] Bouyahya A, Guaouguaou F E, El Omari N, *et al.* Anti-inflammatory and analgesic properties of Moroccan medicinal plants: Phytochemistry, *in vitro* and *in vivo* investigations, mechanism insights, clinical evidences and perspectives [J]. *J Pharm Anal*, 2022, 12(1): 35-57.
- [10] Shimoda K, Kondo Y, Nishida T, *et al.* Biotransformation of thymol, carvacrol, and eugenol by cultured cells of *Eucalyptus perriniana* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(20): 2256-2261.
- [11] Khamis S, Bibby M C, Brown J E, *et al.* Phytochemistry and preliminary biological evaluation of *Cyathostemma argenteum*, a Malaysian plant used traditionally for the treatment of breast cancer [J]. *Phytother Res*, 2004, 18(7): 507-510.
- [12] 刘楠, 于新宇, 赵红, 等. 益智仁化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(1): 29-32.
- [13] Panichpol K, Waterman P G. Novel flavonoids from the stem of *Popowia cauliflora* [J]. *Phytochemistry*, 1978, 17(8): 1363-1367.
- [14] Kong Y, Fu Y J, Zu Y G, *et al.* Cajanuslactone, a new coumarin with anti-bacterial activity from pigeon pea [*Cajanus cajan* (L.) Millsp.] leaves [J]. *Food Chem*, 2010, 121(4): 1150-1155.
- [15] Jayakrishna G, Harikishore P, Rao C V, *et al.* Two new 2'-oxygenated flavones from *Andrographis elongata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(12): 1555-1557.
- [16] Petreska J, Stefkov G, Kulevanova S, *et al.* Phenolic compounds of mountain tea from the Balkans: LC/DAD/ESI/MSn profile and content [J]. *Nat Prod Commun*, 2011, 6(1): 21-30.
- [17] Chang C L, Wang G J, Zhang L J, *et al.* Cardiovascular protective flavonolignans and flavonoids from *Calamus quiquesetivervius* [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(2/3): 271-279.
- [18] Deng X K, Zhao X P, Lan Z, *et al.* Anti-tumor effects of flavonoids from the ethnic medicine *Docynia delavayi* (Franch.) Schneid. and its possible mechanism [J]. *J Med Food*, 2014, 17(7): 787-794.
- [19] He X J, Li J K, Gao H, *et al.* Six new andrographolide metabolites in rats [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(5): 586-589.
- [20] Sun X W, Yan H J, Zhang Y J, *et al.* Preparative separation of diterpene lactones and flavones from *Andrographis paniculate* using off-line two-dimensional high-speed counter-current chromatography [J]. *Molecules*, 2019, 24(3): 620.
- [21] 邱蕴绮, 漆淑华, 张偲, 等. 阔苞菊的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2010, 41(1): 24-27.
- [22] 谭红胜, 沈征武, 林文翰, 等. 阔苞菊化学成分研究 [J]. 上海中医药大学学报, 2010, 24(4): 83-86.
- [23] Liu J, Steigel A, Reininger E, *et al.* Two new prenylated 3-benzoxepin derivatives as cyclooxygenase inhibitors from *Perilla frutescens* var. *acuta* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(3): 403-405.
- [24] Yang J Y, Du J C, Yu F, *et al.* Two new compounds from the aerial parts of *Elsholtzia densa* [J]. *Phytochem Lett*, 2022, 52: 104-108.

[责任编辑 王文倩]