

野茉莉叶化学成分研究

任杰^{1,2}, 潘善庆³, 赵小芳^{1,2}, 李日新⁴, 陈思¹, 谭诗洁¹, 钟雅倩¹, 李娟^{1,2*}, 李顺祥^{1,2*}

1. 湖南中医药大学药学院, 湖南 长沙 410208
2. 湖南省中药活性物质筛选工程技术研究中心, 湖南 长沙 410208
3. 湖南省药物安全评价研究中心, 湖南 长沙 410331
4. 郴州五盖山天时生态农业科技开发有限公司, 湖南 郴州 423000

摘要: 目的 对野茉莉 *Styrax japonicus* 的叶进行化学成分研究。方法 通过硅胶、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及重结晶等方法进行分离和纯化, 根据理化性质、波谱数据进行结构鉴定。结果 从野茉莉叶 70%乙醇提取物三氯甲烷萃取部位分离得到 16 个化合物, 包括 9 个苯丙素和 7 个其他类化合物, 分别鉴定为 nectandrin B (1)、甾甾醇 (2)、莪果蕨素 (3)、eupomatenoid-7 (4)、β-谷甾醇 (5)、去氢二异丁香酚 (6)、4-oxo-4[(3β,22E)-stigmasta-5,22-dien-3-yloxy]butanoic acid (7)、4-(3-methoxy-4-hydroxy) phenyl-3-methyl-3-buten-2-one (8)、熊果酸 (9)、香草酸 (10)、(+)-(7S,8R,8'R)-4,8'-dihydroxy-3-methoxy-1',2',3',4',5',6'-hexanorligna-7,7'-lactone (11)、(+)-(7S,8R)-4-hydroxy-3-methoxy-1',2',3',4',5',6',7'-heptanorlign-8'-one (12)、(2S,3R)-2,3-dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-methoxy-5-(2-propen-1-yl)-3-benzofuranmethanol (13)、香草醛 (14)、对香豆酸 (15) 和二氢山柰酚 (16)。结论 化合物 1、3~16 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 野茉莉; 莪果蕨素; 去氢二异丁香酚; 熊果酸; 香草酸; 二氢山柰酚

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)01-0030-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.01.007

Chemical constituents from leaves of *Styrax japonicus*

REN Jie^{1,2}, PAN Shan-qing³, ZHAO Xiao-fang^{1,2}, LI Ri-xin⁴, CHEN Si¹, TAN Shi-jie¹, ZHONG Ya-qian¹, LI Juan^{1,2}, LI Shun-xiang^{1,2}

1. School of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China
2. Hunan Engineering Research Center of Bioactive Substance Discovery of Chinese Medicine, Changsha 410208, China
3. Drug Safety Evaluation Research Center of Hunan Province, Changsha 410331, China
4. Chenzhou Wugaishan Tianshi Natural Agricultural Science and Technology Development Co., Ltd., Chenzhou 423000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the leaves of *Styrax japonicus*. **Methods** Seventeen compounds including nine phenylpropanoids and seven other constituents were isolated from the chloroform fraction of the 70% ethanol extract of leaves of *S. japonicus*, using column chromatography over silica gel and Sephadex LH-20 as well as the method of recrystallization. **Results** On the basis of physical and chemical properties combined with spectral data analysis, their structures were elucidated as nectandrin B (1), stigmasterol (2), mattecunol (3), eupomatenoid-7 (4), β-stigmasterol (5), dehydrodiisoeugenol (6), 4-oxo-4[(3β,22E)-stigmasta-5,22-dien-3-yloxy] butanoic acid (7), 4-(3-methoxy-4-hydroxy) phenyl-3-methyl-3-buten-2-one (8), ursolic acid (9), vanillic acid (10), (+)-(7S,8R,8'R)-4,8'-dihydroxy-3-methoxy-1',2',3',4',5',6'-hexanorligna-7,7'-lactone (11), (+)-(7S,8R)-4-hydroxy-3-methoxy-1',2',3',4',5',6',7'-heptanorlign 8'-one (12), (2S,3R)-2,3-dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-methoxy-5-(2-propen-1-yl)-3-benzofuranmethanol (13), vanillin (14), (*E*)-*p*-coumaric acid (15), and dihydrokaempferol (16). **Conclusion** Compounds 1, 3—16 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Styrax japonicus* Sieb. et Zucc.; mattecunol; dehydrodiisoeugenol; ursolic acid; vanillic acid; dihydrokaempferol

收稿日期: 2018-06-30

基金项目: 国家中医药管理局“药用植物学”重点学科(国中医药发[2009]30号); 湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目(湘教通[2018]255号); 郴州五盖山天时生态农业科技开发有限公司委托课题(50010103); 湖南省高校科技创新团队资助项目(湘教通[2010]212号); 湖南中医药大学中药学一流学科资助项目(校行科字[2018]3号)

作者简介: 任杰(1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为中药化学与分析研究。E-mail: 1162545132@qq.com

***通信作者** 李娟, 女, 博士, 助理研究员, 研究方向为中药作用物质基础与机制研究。Tel: (0731)88459421 E-mail: Forever_lijuan@163.com
李顺祥, 男, 博士, 二级教授, 博士生导师, 研究方向为中药活性物质及中药新药研究。E-mail: lishunxiang@hotmail.com

野茉莉 *Styrax japonicus* Sieb. et Zucc. 为安息香科野茉莉属植物, 又名野花梣、茉莉苞、木香柴、野白果树、脆果子树、木橘子和耳完桃; 生于海拔 400~1800 m 的林中, 主要分布于自秦岭和黄河以南, 东起山东、福建, 西至云南东北部和四川东部, 南达台湾、广东和广西北部。据《中华本草》《全国中草药汇编》等典籍记载, 野茉莉的药用部位为其叶或果实, 具有祛风除湿、舒筋通络之功效, 主治风湿痹痛、瘫痪^[1-2]。现代药学研究表明, 野茉莉叶、根茎和果实的提取物及其分离出的苯丙素类化合物具有良好的抗炎、免疫调节、抗肿瘤、抗氧化、抗菌抗病毒以及预防或治疗哮喘及气道重塑的作用, 并已从野茉莉中分离并鉴定了 30 个苯丙素类化合物、14 个萜类化合物。目前, 野茉莉的实际应用主要集中在其藤茎用于器具、雕刻、伞柄、拐杖、玩具等细木工用材, 种子油用于肥皂或机器润滑油, 油粕作为肥料, 花作庭园观赏植物, 以及植物用于水土保持, 但其临床应用和食用方面, 研究报道少^[3]。

前期研究进一步证明野茉莉叶水提物具有显著的抗炎和止咳作用, 能显著降低大鼠棉球植入肉芽肿净质量, 抑制角叉菜胶引起的大鼠足趾肿胀, 改善二甲苯涂布引起的大鼠耳廓肿胀, 以及延长氨水引发的咳嗽潜伏期和减少氨水引发的咳嗽次数^[4], 为了进一步明确其抗炎物质基础, 本课题组继续深入研究其化学成分。通过国内外文献综述可知野茉莉主要化学成分为亲脂性的游离木脂素类化合物, 同时考虑其部分水溶性化合物的提取, 如三萜皂苷类成分, 再根据野茉莉叶不同提取溶剂(蒸馏水、甲醇和 70%乙醇)高效液相色谱结果表明, 3 种提取溶剂所得野茉莉叶成分基本一致, 而 70%乙醇对野茉莉叶低极性成分提取更完全, 因此选择 70%乙醇为提取溶剂。本实验从野茉莉叶 70%乙醇提取物三氯甲烷萃取部位分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 nectandrin B (1)、豆甾醇 (stigmasterol, 2)、莪果蕨素 (matteucinol, 3)、eupomatenoid-7 (4)、 β -谷甾醇 (β -stigmasterol, 5)、去氢二异丁香酚 (dehydriiisoeugenol, 6)、4-oxo-4[(3 β ,22E)-stigmasta-5,22-dien-3-yloxy]butanoic acid (7)、4-(3-methoxy-4-hydroxy)phenyl-3-methyl-3-buten-2-one (8)、熊果酸 (ursolic acid, 9)、香草酸 (vanillic acid, 10)、(+)-(7S,8R,8'R)-4,8'-dihydroxy-3-methoxy-1',2',3',4',5',6'-hexanorligna-7,7'-lactone (11)、(+)-(7S,8R)-

4-hydroxy-3-methoxy-1',2',3',4',5',6',7'-heptanorligna-8'-one (12)、(2S,3R)-2,3-dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-methoxy-5-(2-propen-1-yl)-3-benzofuranmethanol (13)、香草醛 (vanillin, 14)、对香豆酸 [(E)-p-coumaric acid, 15] 和二氢山柰酚 (dihydrokaempferol, 16)。其中, 化合物 1、3~16 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

超高效液相色谱串联四级杆/飞行时间质谱仪 (美国 waters 公司); AVANCE III HD 600 型核磁共振波谱仪 (德国布鲁克公司); BSA 124S-CW 分析天平 (深圳市华恒仪器有限公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱用硅胶 (青岛海洋化工厂); 所有试剂均为分析纯。

野茉莉叶于 2016 年 5 月采自湖南省郴州五盖山, 经湖南中医药大学刘塔斯教授鉴定为安息香科野茉莉属植物野茉莉 *Styrax japonicus* Sieb. et Zucc. 的新鲜嫩芽和叶, 凭证标本 (20160913) 保存在湖南省中药活性物质筛选工程技术研究中心。

2 提取与分离

野茉莉干燥叶 9 kg, 揉碎, 加 70%乙醇回流提取 2 次, 第 1 次加入药材 13 倍量的 70%乙醇提取 2 h, 第 2 次加入药材 9 倍量的 70%乙醇提取 1 h, 滤过, 合并滤液, 70 °C 减压浓缩至无醇味, 得野茉莉叶 70%乙醇提取物, 加水混悬, 依次用 60~90 °C 石油醚 (40.5 L)、三氯甲烷 (36 L)、醋酸乙酯 (36 L) 和正丁醇 (63 L) 萃取 5 次, 萃取液分别减压浓缩得相应萃取部位浸膏。三氯甲烷萃取部位 (639.58 g) 经硅胶 (100~200 目) 柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱 (10:1→0:1), 得到 13 个片段 (Fr. A~M)。Fr. C 和 Fr. E 片段样品静置后分别析出晶体, 重结晶后分别得到化合物 1 (50.6 mg) 和 2 (87.5 mg), 将 Fr. C (30.50 g) 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (10:1→0:1) 梯度洗脱, 得到亚片段 Fr. C1~C6, 将 Fr. C3 (3.06 g) 经硅胶 (300~400 目) 柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (20:1→0:1) 反复梯度洗脱, 经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20, 用石油醚-三氯甲烷-甲醇 (4:5:1) 等度洗脱得到化合物 3 (3.2 mg) 和 4 (62.0 mg); 将 Fr. C4 (15.92 g) 经硅胶 (300~400 目) 柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (10:1→0:1) 梯度洗脱, 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 石油醚-三氯甲烷-甲醇 (4:5:1) 等度洗脱得化合物 5 (10.5 mg) 和 6 (535.1 mg); 将

Fr. C5 (3.40 g) 经硅胶 (300~400 目) 柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (10:1→0:1) 梯度洗脱, 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 用石油醚-三氯甲烷-甲醇 (4:5:1) 等度洗脱得化合物 **7** (3.7 mg) 和 **8** (11.5 mg)。Fr. D (6.24 g) 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 三氯甲烷-甲醇 (1:0→30:1) 梯度洗脱, 得到亚片段 Fr. D1~D8, 将 Fr. D6 (51.9 mg) 经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20, 用三氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱得化合物 **9** (220.4 mg)。Fr. F (32.4 g) 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 三氯甲烷-甲醇 (50:1→5:1) 梯度洗脱, 得到亚片段 Fr. F1~F6, 将 Fr. F2 (13.82 g) 经硅胶 (300~400 目) 柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯与三氯甲烷-甲醇反复梯度洗脱, 经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20, 用三氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱得化合物 **14** (15.6 mg); Fr. F3 (5.43 g) 经硅胶 (300~400 目) 柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯与三氯甲烷-甲醇反复梯度洗脱, 经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20, 用三氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱得化合物 **10** (23.5 mg) 和 **11** (169.8 mg); Fr. F4 (1.06 g) 经硅胶 (300~400 目) 柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯与三氯甲烷-甲醇反复梯度洗脱, 经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20, 用三氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱得化合物 **12** (22.3 mg) 和 **13** (849.3 mg); Fr. F6 (1.51 g) 经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20, 用三氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱, 再经硅胶 (300~400 目) 柱色谱, 三氯甲烷-甲醇 (1:0→30:1) 梯度洗脱得化合物 **15** (25.2 mg)。Fr. G (35.0 g) 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 三氯甲烷-甲醇 (1:0→0:1) 梯度洗脱, 得到亚片段 Fr. G1~G7, 将 Fr. G5 经凝胶柱色谱 Sephadex LH-20, 用三氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱得化合物 **16** (474.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶 (三氯甲烷)。TLC 紫外灯 (254 nm) 下检视呈暗斑, 喷 10% 硫酸乙醇显粉红色。HR-ESI-MS m/z : 343.155 1 $[M-H]^-$ (计算值 343.154 5), 分子式 $C_{20}H_{24}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.94 (2H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2, 2'), 6.89 (2H, dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, H-6, 6'), 6.82 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5, 5'), 5.45 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7), 4.64 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-7'), 3.90 (3H, s, 3-OCH₃), 3.88 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.43 (2H, m, H-8, 8'), 1.00 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-9'), 0.62 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 132.7 (C-1), 108.9 (C-2), 146.8

(C-3), 144.4 (C-4), 114.2 (C-5), 118.9 (C-6), 85.9 (C-7), 43.5 (C-8), 12.0 (C-9), 135.1 (C-1'), 108.5 (C-2'), 146.4 (C-3'), 145.2 (C-4'), 114.1 (C-5'), 119.4 (C-6'), 84.9 (C-7'), 47.7 (C-8'), 9.6 (C-9'), 56.1 (3-OCH₃), 56.0 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为 nectandrin B。

化合物 **2**: 白色针晶 (三氯甲烷)。喷 10% 硫酸乙醇显棕红色。HR-ESI-MS m/z : 411.365 2 $[M-H]^-$ (计算值 411.362 6), 分子式 $C_{29}H_{48}O$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.34 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-6), 5.15 (1H, dd, $J = 15.1, 8.7$ Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, $J = 15.1, 8.6$ Hz, H-23), 3.52 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-21), 1.00 (3H, s, H-19), 0.83 (3H, d, $J = 5.9$ Hz, H-27), 0.81 (3H, d, $J = 7.9$ Hz, H-26), 0.78 (3H, t, $J = 8.0$ Hz, H-29), 0.68 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.4 (C-1), 32.0 (C-2), 71.9 (C-3), 42.3 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 29.8 (C-7), 32.0 (C-8), 50.3 (C-9), 36.7 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.4 (C-13), 57.0 (C-14), 24.5 (C-15), 29.1 (C-16), 56.1 (C-17), 12.2 (C-18), 19.5 (C-19), 40.6 (C-20), 21.4 (C-21), 138.5 (C-22), 129.4 (C-23), 51.4 (C-24), 31.8 (C-25), 21.2 (C-26), 19.1 (C-27), 25.6 (C-28), 12.4 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为豆甾醇。

化合物 **3**: 淡黄色针晶 (三氯甲烷), TLC 紫外灯 (254 nm) 下检视呈暗斑, 喷 10% 硫酸乙醇显黄色。分子式为 $C_{18}H_{18}O_5$, HR-ESI-MS m/z : 313.112 0 $[M-H]^-$ (计算值 313.107 6)。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.28 (1H, s, 5-OH), 7.39 (2H, d, $J = 7.9$ Hz, H-2', 6'), 6.96 (2H, d, $J = 7.9$ Hz, H-3', 5'), 5.35 (1H, dd, $J = 12.7, 3.3$ Hz, H-2), 3.84 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.05 (1H, m, H-3), 2.82 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-3), 2.08 (3H, s, 8-CH₃), 2.05 (3H, s, 6-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 78.6 (C-2), 43.4 (C-3), 196.7 (C-4), 159.4 (C-5), 103.0 (C-6), 160.9 (C-7), 103.0 (C-8), 157.9 (C-9), 102.0 (C-10), 131.1 (C-1'), 127.6 (C-2', 6'), 114.2 (C-3', 5'), 159.9 (C-4'), 7.7 (6-CH₃), 7.0 (8-CH₃), 55.5 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为莪果蕨素。

化合物 **4**: 白色针晶 (三氯甲烷)。TLC 紫外灯 (254 nm) 下检视呈亮蓝色荧光, 喷 10% 硫酸乙醇显紫色。HR-ESI-MS m/z : 325.149 5 $[M+H]^+$ (计算值 325.144 0), 分子式 $C_{19}H_{18}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz,

CDCl₃) δ : 7.34 (1H, s, H-2), 7.31 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6), 7.05 (1H, s, H-6'), 7.02 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.75 (1H, s, H-4'), 6.55 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-7'), 5.80 (1H, m, H-8'), 4.04 (3H, s, 5-OCH₃), 3.98 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.42 (3H, s, H-9), 1.97 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-9'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 123.8 (C-1), 108.0 (C-2), 145.9 (C-3), 144.5 (C-4), 114.6 (C-5), 120.8 (C-6), 151.6 (C-7), 111.9 (C-8), 9.7 (C-9), 133.0 (C-1'), 141.6 (C-2'), 146.7 (C-3'), 109.6 (C-4'), 133.1 (C-5'), 110.3 (C-6'), 130.5 (C-7'), 125.9 (C-8'), 14.8 (C-9'), 56.2 (5-OCH₃), 56.2 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为 eupomatenoid-7。

化合物 **5**: 无色针状结晶 (三氯甲烷)。与 β -谷甾醇对照品共薄层, 采用 3 种不同展开系统, 其 R_f 值完全一致, 故鉴定化合物 **5** 为 β -谷甾醇。

化合物 **6**: 白色针状结晶 (三氯甲烷)。TLC 紫外灯 (254 nm) 下检视呈暗斑, 喷 10% 硫酸乙醇显紫红色。HR-ESI-MS m/z : 325.148 7 [M-H]⁻ (计算值 325.144 0), 分子式 C₂₀H₂₂O₄。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.99 (1H, s, H-2), 6.91 (2H, m, H-5, 6), 6.81 (1H, s, H-4'), 6.79 (1H, s, H-6'), 6.38 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-7'), 6.13 (1H, m, H-8'), 5.12 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-7), 3.90 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.87 (3H, s, 5-OCH₃), 3.46 (1H, m, H-8), 1.89 (3H, d, J = 6.3 Hz, H-9'), 1.39 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-9); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 132.2 (C-1), 109.0 (C-2), 146.7 (C-3), 145.8 (C-4), 114.2 (C-5), 120.0 (C-6), 93.8 (C-7), 45.7 (C-8), 17.6 (C-9), 133.3 (C-1'), 144.2 (C-2'), 146.6 (C-3'), 109.3 (C-4'), 132.1 (C-5'), 113.4 (C-6'), 131.0 (C-7'), 123.5 (C-8'), 18.4 (C-9'), 56.0 (5-OCH₃), 56.0 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为去氢二异丁香酚。

化合物 **7**: 淡黄色粉末结晶 (三氯甲烷)。喷 10% 硫酸乙醇显天蓝色。HR-ESI-MS m/z : 535.784 2 [M+Na]⁺ (计算值 535.780 2), 分子式 C₃₃H₅₂O₃。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.67 (1H, s, H-6), 5.16 (1H, dd, J = 14.2, 8.8 Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, J = 15.0, 7.9 Hz, H-23), 3.70 (2H, dd, J = 15.7, 8.5 Hz, H-3'), 3.61 (1H, m, H-3), 3.36 (2H, dd, J = 15.7, 8.5 Hz, H-2'), 1.01 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-21), 0.97 (3H, s, H-19), 0.82 (9H, m, H-26, 27, 29), 0.67 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 37.3 (C-1), 28.4 (C-2),

72.5 (C-3), 37.4 (C-4), 145.4 (C-5), 122.0 (C-6), 32.0 (C-7), 31.6 (C-8), 49.2 (C-9), 36.8 (C-10), 20.9 (C-11), 39.1 (C-12), 42.4 (C-13), 55.9 (C-14), 24.5 (C-15), 29.1 (C-16), 55.7 (C-17), 12.4 (C-18), 19.1 (C-19), 40.7 (C-20), 21.4 (C-21), 138.6 (C-22), 129.3 (C-23), 51.3 (C-24), 31.5 (C-25), 21.2 (C-26), 18.3 (C-27), 25.5 (C-28), 12.1 (C-29), 173.6 (C-1'), 30.3 (C-2'), 29.8 (C-3'), 175.4 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为 4-oxo-4 [(3 β ,22 E)-stigmasta-5,22-dien-3-yloxy]butanoic acid。

化合物 **8**: 黄色油状物 (三氯甲烷)。TLC 紫外灯 (254 nm) 下检视呈暗斑, 喷 10% 硫酸乙醇显棕色。HR-ESI-MS m/z : 205.085 5 [M-H]⁻ (计算值 205.086 4), 分子式 C₁₂H₁₄O₃。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.46 (1H, s, H-7), 7.02 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.96 (2H, m, H-2, 6), 3.93 (3H, s, 3-OCH₃), 2.45 (3H, s, H-9'), 2.08 (3H, s, H-9); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 128.4 (C-1), 112.4 (C-2), 146.5 (C-3), 140.1 (C-4), 114.6 (C-5), 124.2 (C-6), 140.0 (C-7), 135.9 (C-8), 13.1 (C-9), 200.4 (C-8'), 26.0 (C-9'), 56.1 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为 4-(3-methoxy-4-hydroxy)phenyl-3-methyl-3-buten-2-one。

化合物 **9**: 白色粉末。喷 10% 硫酸乙醇显紫色。HR-ESI-MS m/z : 457.373 9 [M+H]⁺ (计算值 457.368 1), 分子式 C₃₀H₄₈O₃。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.23 (1H, m, H-12), 3.15 (1H, dd, J = 11.5, 4.4 Hz, H-3), 1.06~1.31 (6H, m, H-23, 27), 0.92~1.01 (9H, m, H-26, 29, 30), 0.81~0.91 (6H, m, H-24, 25); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 40.4 (C-1), 27.9 (C-2), 79.7 (C-3), 40.4 (C-4), 56.7 (C-5), 19.5 (C-6), 34.3 (C-7), 40.8 (C-8), 47.6 (C-9), 38.1 (C-10), 24.4 (C-11), 126.9 (C-12), 139.6 (C-13), 43.4 (C-14), 28.8 (C-15), 25.3 (C-16), 47.3 (C-17), 54.4 (C-18), 40.4 (C-19), 39.8 (C-20), 31.8 (C-21), 38.1 (C-22), 29.2 (C-23), 16.0 (C-24), 16.4 (C-25), 17.8 (C-26), 24.1 (C-27), 181.7 (C-28), 17.6 (C-29), 21.6 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为熊果酸。

化合物 **10**: 白色针状结晶 (甲醇)。TLC 紫外灯 (254 nm) 下检视有斑点, 喷 10% 硫酸乙醇不显色。HR-ESI-MS m/z : 169.052 8 [M+H]⁺ (计算值 169.051 0), 分子式 C₈H₈O₄。¹H-NMR (600 MHz,

CD₃OD) δ : 7.50 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 7.48 (1H, dd, J = 9.0, 1.8 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 125.3 (C-1), 113.7 (C-2), 148.6 (C-3), 152.6 (C-4), 115.8 (C-5), 123.0 (C-6), 170.0 (COOH), 56.3 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为香草酸。

化合物 **11**: 白色针晶 (甲醇)。TLC 紫外灯 (254 nm) 下检视呈暗斑, 喷 10% 硫酸乙醇显粉红色。HR-ESI-MS m/z : 275.088 4 [M + Na]⁺ (计算值 275.089 6), 分子式 C₁₃H₁₆O₅。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.93 (1H, s, H-2), 6.81 (2H, m, H-5, 6), 5.02 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-7), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃), 2.13 (1H, m, H-8), 1.42 (3H, s, H-9'), 0.99 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-9); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 129.7 (C-1), 111.2 (C-2), 148.4 (C-3), 149.2 (C-4), 116.1 (C-5), 121.1 (C-6), 87.2 (C-7), 50.7 (C-8), 7.9 (C-9), 179.9 (C-7'), 75.5 (C-8'), 21.4 (C-9'), 56.3 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为 (+)-(7*S*,8*R*,8'*R*)-4,8'-dihydroxy-3-methoxy-1',2',3',4',5',6'-hexanorligna-7,7'-lactone。

化合物 **12**: 白色针晶 (三氯甲烷)。TLC 紫外灯 (254 nm) 下检视呈暗斑, 喷 10% 硫酸乙醇显蓝色。HR-ESI-MS m/z : 247.092 9 [M + Na]⁺ (计算值 247.094 7), 分子式 C₁₂H₁₆O₄。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.86 (2H, m, H-2, 5), 6.78 (1H, dd, J = 8.1, 1.9 Hz, H-6), 4.65 (1H, dd, J = 8.8, 2.5 Hz, H-7), 3.88 (3H, s, 3-OCH₃), 2.87 (1H, m, H-8), 2.22 (3H, s, H-9'), 0.90 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-9); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 134.1 (C-1), 108.9 (C-2), 146.9 (C-3), 145.5 (C-4), 114.3 (C-5), 120.0 (C-6), 76.6 (C-7), 54.0 (C-8), 14.3 (C-9), 213.7 (C-8'), 30.0 (C-9'), 56.1 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **12** 为 (+)-(7*S*,8*R*)-4-hydroxy-3-methoxy-1',2',3',4',5',6',7'-heptanorlign-8'-one。

化合物 **13**: 黄色油状物。TLC 紫外灯 (254 nm) 下检视呈暗斑, 喷 10% 硫酸乙醇显紫红色。HR-ESI-MS m/z : 365.136 1 [M + Na]⁺ (计算值 365.136 5), 分子式 C₂₀H₂₂O₅。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.86 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2), 6.81 (1H, dd, J = 8.2, 1.7 Hz, H-6), 6.78 (3H, m, H-5, 4', 6'), 6.30 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-7'), 6.06 (1H, m, H-8'), 5.48 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-7), 3.83 (2H, d, J = 6.1 Hz, H-9),

3.80 (3H, s, 5-OCH₃), 3.71 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.53 (1H, m, H-8), 1.83 (3H, dd, J = 6.6, 1.5 Hz, H-9'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 133.0 (C-1), 108.9 (C-2), 146.7 (C-3), 145.4 (C-4), 114.1 (C-5), 119.0 (C-6), 88.0 (C-7), 53.4 (C-8), 63.9 (C-9), 132.0 (C-1'), 144.0 (C-2'), 147.2 (C-3'), 109.7 (C-4'), 128.1 (C-5'), 114.4 (C-6'), 130.7 (C-7'), 123.4 (C-8'), 18.2 (C-9'), 55.7 (5-OCH₃), 55.7 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为 (2*S*,3'*R*')-2,3-dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-methoxy-5-(2-propen-1-yl)-3-benzofuranmethanol。

化合物 **14**: 淡黄色粉末。TLC 紫外灯 (254 nm) 下检视呈暗斑, 喷 10% 硫酸乙醇显淡黄色。HR-ESI-MS m/z : 151.039 1 [M - H]⁻ (计算值 151.039 5), 分子式 C₈H₈O₃。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 9.82 (1H, s, CHO), 7.41 (2H, m, H-2, 6), 7.04 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.30 (1H, brs, 4-OH), 3.96 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 130.0 (C-1), 108.9 (C-2), 147.3 (C-3), 151.8 (C-4), 114.5 (C-5), 127.7 (C-6), 191.1 (CHO), 56.3 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为香草醛。

化合物 **15**: 淡黄色针状结晶 (甲醇)。TLC 紫外灯 (254 nm) 下检视呈暗斑, 喷 10% 硫酸乙醇显淡粉色。HR-ESI-MS m/z : 163.038 5 [M - H]⁻ (计算值 163.039 5), 分子式 C₉H₈O₃。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.55 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-2), 7.39 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-5, 9), 6.23 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-3), 6.76 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-6, 8); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 171.0 (C-1), 161.0 (C-2), 146.6 (C-3), 127.2 (C-4), 131.0 (C-5, 9), 116.8 (C-6, 8), 115.6 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为对香豆酸。

化合物 **16**: 白色针状结晶 (甲醇), TLC 紫外灯 (254 nm) 下检视呈暗斑, 喷 10% 硫酸乙醇显黄色。分子式为 C₁₅H₁₂O₆, HR-ESI-MS m/z : 287.059 8 [M - H]⁻ (计算值 287.055 6)。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.35 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 5.92 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 5.88 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 4.97 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-2), 4.54 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 84.9 (C-2), 73.6 (C-3), 198.5 (C-4), 165.3 (C-5), 97.3 (C-6), 168.7 (C-7), 96.3

(C-8), 164.5 (C-9), 101.8 (C-10), 130.4 (C-1'), 129.3 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 159.2 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 16 为二氢山柰酚。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (第3册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999
- [2] 王国强. 全国中草药汇编 (卷3) [M]. 第3版. 北京: 人民卫生出版社, 2014.
- [3] 任杰, 李娟, 徐博, 等. 野茉莉研究进展 [J]. 中成药, 2018, 40(4): 913-920.
- [4] 任杰, 李娟, 李兆星, 等. 野茉莉叶水提物抑菌、抗炎及止咳作用的实验研究 [J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2017, 19(10): 1707-1711.
- [5] 徐金金, 王跃虎, 王鸿升, 等. 马缨杜鹃茎的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(6): 757-760.
- [6] 倪付勇, 温建辉, 李明, 等. 金银花化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(18): 3689-3692.
- [7] 张东, 杨岚, 屠呦呦, 等. 莢果蕨贯众化学成分的研究III [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(14): 1073-1075.
- [8] 谭宁华, 程永现, 周俊. 云南拟单性木兰的化学成分 [J]. 植物分类与资源学报, 2001, 23(3): 352-356.
- [9] Hou J P, Wu H, Wang Y, *et al.* Isolation of some compounds from nutmeg and their antioxidant activities [J]. *Czech J Food Sci*, 2012, 30(2): 164-170.
- [10] Vida N, Svobodová H, Rárová L, *et al.* Polyamine conjugates of stigmaterol [J]. *Steroids*, 2012, 77(12): 1212-1218.
- [11] Cheng W, Zhu C, Xu W, *et al.* Chemical constituents of the bark of *Machilus wangchiana* and their biological activities [J]. *J Nat Prods*, 2009, 72(12): 2145-2152.
- [12] 褚纯隼, 李显伦, 夏龙, 等. 乌饭树叶的抗补体活性成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(4): 458-465.
- [13] 王晓梅, 张倩, 热娜·卡斯木, 等. 锁阳全草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(3): 458-460.
- [14] Gao X M, Pu J X, Huang S X, *et al.* Lignans from *Kadsura angustifolia* [J]. *J Asian Nat Prods Res*, 1998, 1(2): 125-131.
- [15] 韦玮, 徐巍, 杨秀伟. 规范化种植川芎化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(15): 3017-3025.
- [16] He Z H, Luo Y G, Li H J, *et al.* Chemical study on *Porandra scandens* [J]. *Nat Prod Res Develop*, 2006, 18(2): 238-242.
- [17] Wang X W, Mao Y, Wang N L, *et al.* A new phloroglucinol diglycoside derivative from *Hypericum japonicum* Thunb. [J]. *Molecules*, 2008, 13(11): 2796-2803.