

了哥王根茎中的酚性成分及其抗肿瘤活性研究

邵萌^{1*}, 黄晓君², 孙学刚¹, 王英², 杨雨¹, 王启瑞¹, 范钦¹, 叶文才²¹南方医科大学中医药学院分子生物学实验室, 广州 510515; ²暨南大学药学院中药及天然药物研究所, 广州 510632

摘要: 采用多种色谱手段, 从了哥王根茎中共分离得到 17 个酚类化合物; 通过理化常数和 NMR、MS 等光谱数据分别鉴定为: 菝葜酚(1)、罗汉松脂素(2)、丁香脂素(3)、松脂酚(4)、异落叶松脂素(5)、刺五加酮(6)、异鼠李素-3-*O*-刺槐双糖苷(7)、wikstaiwanone A(8)、wikstaiwanone B(9)、山奈酚(10)、芦丁(11)、西瑞香素(12)、tribelletin(13)、赤杨二醇(14)、芦荟大黄素-8-*O*- β -D-葡萄糖苷(15)、绿原酸(16)、对羟基苯甲酸(17), 其中化合物 3~9、13~16 为首次从该植物中分离得到。体外抗肿瘤活性筛选实验表明, 化合物 1~4、6~9 对人结肠癌 SW480 和 SW620 细胞均表现出不同程度的增殖抑制作用, 其中化合物 6 对两种细胞的作用最为显著。

关键词: 了哥王; 化学成分; 酚性成分; 抗肿瘤

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

Phenolic Constituents from Rhizome of *Wikstroemia indica* and Their Anti-tumor Activity

SHAO Meng^{1*}, HUANG Xiao-jun², SUN Xue-gang¹, WANG Ying²,
YANG Yu¹, WANG Qi-rui¹, FAN Qin¹, YE Wen-cai²

¹College of Traditional Medicine, Southern Medical University, Guangzhou 510515, China;

²Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Seventeen phenolic constituents were isolated from the rhizome of *Wikstroemia indica* using a combination of various chromatographic methods. Their structures were elucidated and identified as wikstromol (1), matairesinol (2), syringaresinol (3), pinoresinol (4), isolariciresinol (5), ciwujiatone (6), isorhamnetin-3-*O*-robinobioside (7), wikstaiwanone A (8), wikstaiwanone B (9), kaempferol (10), rutin (11), daphnoretin (12), triumbelletin (13), alnusdiol (14), aloe-emodin-8-*O*- β -D-glucoside (15), chlorogenic acid (16) and *p*-hydroxybenzoic acid (17) by physicochemical properties and spectral data including NMR and MS. Compounds 3-9 and 13-16 were isolated from this plant for the first time. The anti-tumor tests showed compounds 1-4, 6-9 exhibited different activities against colon cancer cell lines SW480 and SW620, in which compound 6 showed most significant activities against the two cell lines.

Key words: *Wikstroemia indica*; chemical constituents; phenolic compounds; anti-tumor

了哥王 *Wikstroemia indica* (L.) C. A. May. 为瑞香科菝葜花属植物, 学名南岭菝葜花, 广泛分布于我国长江以南大部分地区。本品以根或根皮入药, 性味苦寒、微辛、有毒, 具有清热解毒、消肿散结、止痛等功效, 临床主要用于抗病毒、抗菌、抗炎等方面的多种病症^[1,2], 近年有报道了哥王提取物和单体化合物均表现出一定的抗肿瘤活性^[3,4]。为进一步探索了哥王的药效作用物质基础, 合理开发利用该植物的药用资源, 本实验对了哥王的根茎部位进行了较为

系统的化学成分研究, 从乙醇提取物中共分离得到了 17 个酚类化合物, 其中化合物 3~9、13~16 首次从该植物中分离得到。体外抗肿瘤活性筛选实验表明, 化合物 1~4、6~9 对人结肠癌 SW480 和 SW620 细胞均表现出不同程度的增殖抑制作用, 其中化合物 6 对两种细胞的作用最为显著。

1 材料与仪器

实验用药材于 2012 年 4 月购于安徽亳州, 经南方医科大学刘传明副教授鉴定为了哥王 *W. indica* 的根茎, 标本 (No. 20120401) 保存于南方医科大学中医药学院分子生物学实验室。结肠癌 SW480、SW620 细胞株由本实验室保存; RPMI 1640 培养基

(美国 Gibco 公司);胎牛血清、磷酸盐缓冲液(PBS)(美国 Hyclone 公司);甲基耦氮唑蓝(MTT)、DMSO、胰蛋白酶(美国 Sigma 公司);其它所用试剂为分析纯或色谱纯。

Bruker AV-400 型核磁共振仪;Finnigan LCQ Advantage MAX 型质谱仪;Shimadzu 分析型高效液相色谱仪;Shimadzu 制备型高效液相色谱仪;全自动 CO₂ 孵箱(美国杜邦公司 Napoc 6100);450 型酶标仪(美国 BioRadgs 公司);YZ-1450 型层流超净工作台(苏州净化设备公司)。柱色谱用硅胶(60~100 目和 200~300 目,青岛海洋化工厂);硅胶 GF₂₅₄ 薄层预制板(烟台化学工业研究所);D101 型大孔吸附树脂(天津海光化工公司);ODS 柱层析材料(Merck 公司);Sephadex LH-20 柱层析材料(Pharmacia)。

2 提取与分离

了哥王干燥根茎 5.0 kg,粉碎后过 60 目筛,95% 乙醇室温超声提取 3 次,合并提取液,过滤,减压浓缩得浸膏约 500 g。浸膏加适量水混悬,依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取,萃取液分别减压浓缩,得石油醚部位 40 g,乙酸乙酯部位 300 g,正丁醇部位 100 g。乙酸乙酯部位经硅胶柱层析,以氯仿-甲醇(100:0~1:1)梯度洗脱,得到 13 个流分(Fr. e1~Fr. e13)。Fr. e6 经 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)分离,得到化合物 **1**(230 mg)、**2**(80 mg)、**3**(15 mg)、**4**(20 mg)、**5**(12 mg) 和 **12**(8 mg);Fr. e7 经 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)和制备液相分离,得到化合物 **6**(10 mg)、**8**(8 mg)、**9**(9 mg)、**10**(25 mg)、**13**(5 mg)、**14**(7 mg)、**16**(5 mg) 和 **17**(12 mg);Fr. e10 经 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)分离,得到化合物 **7**(110 mg)、**11**(33 mg) 和 **15**(7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色粉末,ESI-MS m/z 397 [M + Na]⁺,分子式为 C₂₀H₂₂O₇。¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.67 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.64 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.53 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 3.05, 2.80 (each 1H, d, J = 13.6 Hz, H₂-7), 6.65 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.60 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.51 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 2.70, 2.40 (each 1H, dd, J = 9.3, 3.6 Hz, H₂-7'), 2.43 (1H, m, H-8'), 3.91-3.89 (2H, m, H₂-

9'), 3.74 (3H, s, 3-OCH₃), 3.71 (3H, s, 3'-OCH₃);¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 128.1 (C-1), 114.9 (C-2), 148.9 (C-3), 146.5 (C-4), 116.2 (C-5), 124.0 (C-6), 41.8 (C-7), 77.4 (C-8), 180.5 (C-9), 131.9 (C-1'), 113.5 (C-2'), 145.9 (C-3'), 148.7 (C-4'), 116.0 (C-5'), 122.2 (C-6'), 32.1 (C-7'), 44.5 (C-8'), 71.8 (C-9'), 56.0 (3,3'-OCH₃)。上述数据与文献^[5]报道一致,化合物 **1** 鉴定为茺花酚。

化合物 2 黄色粉末,ESI-MS m/z 381 [M + Na]⁺,分子式为 C₂₀H₂₂O₆。¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 4.07 (1H, dd, J = 8.4, 6.8 Hz, H-1a), 3.81 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1b), 2.42 (1H, m, H-2), 2.54 (1H, m, H-3a), 2.39 (1H, m, H-3b), 6.55 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-5), 6.70 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 6.63 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-9), 2.40 (1H, m, H-2'), 2.83 (1H, dd, J = 14.0, 5.2 Hz, H-3'a), 2.74 (1H, dd, J = 14.0, 5.2 Hz, H-3'b), 6.45 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-5'), 6.68 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 6.50 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-9'), 3.74 (3H, s, 8-OCH₃), 3.73 (3H, s, 8'-OCH₃);¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 72.7 (C-1), 42.4 (C-2), 38.7 (C-3), 130.7 (C-4), 123.0 (C-5), 113.2 (C-6), 148.8 (C-7), 146.0 (C-8), 113.2 (C-9), 181.5 (C-1'), 47.6 (C-2'), 35.3 (C-3'), 131.4 (C-4'), 122.1 (C-5'), 113.7 (C-6'), 148.8 (C-7'), 146.2 (C-8'), 113.7 (C-9'), 56.3 (8,8'-OCH₃)。上述数据与文献^[6]报道一致,化合物 **2** 鉴定为罗汉松脂素。

化合物 3 黄色粉末,ESI-MS m/z 441 [M + Na]⁺,分子式为 C₂₀H₂₆O₈。¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.64 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.70 (2H, d, J = 4.0 Hz, H-7, 7'), 3.12 (2H, m, H-8, 8'), 4.24 (2H, dd, J = 8.8, 6.8 Hz, H-9a, 9'a), 3.87 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.83 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH₃);¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 133.2 (C-1, 1'), 104.6 (C-2, 6, 2', 6'), 136.2 (C-3, 5, 3', 5'), 149.4 (C-4, 4'), 87.6 (C-7, 7'), 54.6 (C-8, 8'), 72.8 (C-9, 9'), 56.8 (3, 5, 3', 5'-OCH₃)。上述数据与文献^[7]报道一致,化合物 **3** 鉴定为丁香脂素。

化合物 4 黄色粉末,ESI-MS m/z 381 [M + Na]⁺,分子式为 C₂₀H₂₂O₆。¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.79-6.75 (4H, overlap, H-2, 5, 2', 5'), 6.92 (2H, d, J = 1.4 Hz, H-6, 6'), 4.68 (2H, d, J

= 4.0 Hz, H-7, 7'), 3.10 (2H, m, H-8, 8'), 3.80 (2H, overlapped, H-9a, 9'a), 4.19 (2H, dd, $J = 8.8, 6.8$ Hz, H-9b, 9'b), 3.83 (6H, s, 3, 3'-OCH₃); ¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 133.7 (C-1, 1'), 110.0 (C-2, 2'), 149.1 (C-3, 3'), 147.3 (C-4, 4'), 116.1 (C-5, 5'), 120.0 (C-6, 6'), 87.4 (C-7, 7'), 55.2 (C-8, 8'), 72.6 (C-9, 9'), 56.4 (3, 3'-OCH₃)。上述数据与文献^[6]报道一致, 化合物 **4** 鉴定为松脂酚。

化合物 5 黄色粉末, ESI-MS m/z 393 [M + Na]⁺, 分子式为 C₂₀H₂₄O₆。¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.18 (1H, s, H-3), 6.63 (1H, s, H-6), 2.76 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H₂-7), 1.99 (1H, m, H-8), 3.65 (1H, m, H-9a), 3.80 (1H, m, H-9b), 6.67 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-2'), 6.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.60 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 3.79 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7'), 1.75 (1H, m, H-8'), 3.39 (1H, dd, $J = 11.2, 4.0$ Hz, H-9'a), 3.68 (1H, dd, $J = 8.0, 4.0$ Hz, H-9'b); ¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 128.9 (C-1), 138.6 (C-2), 117.3 (C-3), 116.0 (C-4), 148.9 (C-5), 112.3 (C-6), 33.4 (C-7), 39.4 (C-8), 65.9 (C-9), 134.1 (C-1'), 113.7 (C-2'), 147.0 (C-3'), 145.8 (C-4'), 116.0 (C-5'), 123.1 (C-6'), 47.9 (C-7'), 48.0 (C-8'), 62.2 (C-9'), 56.3 (3, 3'-OCH₃)。上述数据与文献^[8]报道一致, 化合物 **5** 鉴定为异落叶松脂素。

化合物 6 黄色粉末, ESI-MS m/z 457 [M + Na]⁺, 分子式为 C₂₂H₂₆O₉。¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.38 (1H, s, H-2), 7.38 (1H, s, H-6), 4.24 (1H, m, H-8), 4.20 (1H, m, H-9), 6.71 (1H, s, H-6'), 4.63 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7'), 2.65 (1H, m, H-8'), 3.65 (1H, m, H-9'), 3.90 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.84 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); ¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 128.5 (C-1), 107.8 (C-2), 149.2 (C-3), 142.9 (C-4), 149.2 (C-5), 105.3 (C-6), 200.3 (C-7), 50.1 (C-8), 71.6 (C-9), 133.0 (C-1'), 105.3 (C-2'), 149.3 (C-3'), 136.3 (C-4'), 149.3 (C-5'), 105.3 (C-6'), 85.4 (C-7'), 55.1 (C-8'), 61.4 (C-9'), 57.0 (3, 5-OCH₃), 56.8 (3', 5'-OCH₃)。上述数据与文献^[9]报道一致, 化合物 **6** 鉴定为刺五加酮。

化合物 7 黄色粉末, ESI-MS m/z 647 [M +

Na]⁺, 分子式为 C₂₈H₃₂O₁₆。¹H NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.97 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.62 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 5.22 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.46 ~ 3.24 (5H, m, H-2''-H-5'', H-6''b), 3.60 (1H, m, H-6''a), 4.52 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-1'''), 3.46 ~ 3.24 (4H, m, H-2'''-H-5'''), 1.24 (3H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'''), 3.94 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C NMR (DMSO, 100 MHz) δ : 158.9 (C-2), 135.5 (C-3), 179.4 (C-4), 158.5 (C-5), 100.0 (C-6), 166.0 (C-7), 94.9 (C-8), 163.0 (C-9), 105.7 (C-10), 123.0 (C-1'), 114.6 (C-2'), 148.3 (C-3'), 150.9 (C-4'), 116.1 (C-5'), 124.0 (C-6'), 104.4 (C-1''), 75.9 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.6 (C-4''), 77.4 (C-5''), 68.5 (C-6''), 102.5 (C-1'''), 72.3 (C-2'''), 72.1 (C-3'''), 73.9 (C-4'''), 70.0 (C-5'''), 17.9 (C-6'''), 56.8 (3'-OCH₃)。上述数据与文献^[10]报道一致, 化合物 **7** 鉴定为异鼠李素-3-O-刺槐双糖苷。

化合物 8 黄色粉末, ESI-MS m/z 565 [M + Na]⁺, 分子式为 C₃₀H₂₂O₁₀。¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.32 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.26 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.66 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 4.12 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2''), 3.90 (1H, ddd, $J = 8.4, 8.0, 6.0$ Hz, H-3''), 2.86 (1H, dd, $J = 16.4, 5.6$ Hz, H-4''a), 2.45 (1H, dd, $J = 16.4, 8.4$ Hz, H-4''b), 6.04 (1H, s, H-8''), 7.09 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2''', 6'''), 6.69 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3''', 5'''), ¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 165.2 (C-2), 114.2 (C-3), 183.7 (C-4), 163.3 (C-5), 99.7 (C-6), 165.5 (C-7), 94.5 (C-8), 159.4 (C-9), 105.1 (C-10), 126.0 (C-1'), 131.4 (C-2', 6'), 115.7 (C-3', 5'), 163.3 (C-4'), 82.8 (C-2''), 68.9 (C-3''), 29.1 (C-4''), 154.8 (C-5''), 100.7 (C-6''), 156.0 (C-7''), 96.6 (C-8''), 157.8 (C-9''), 101.6 (C-10''), 131.5 (C-1'''), 129.5 (C-2''', 6'''), 115.8 (C-3''', 5'''), 158.1 (C-4''')。上述数据与文献^[11]报道一致, 化合物 **8** 鉴定为 wikstaiwanone A。

化合物 9 黄色粉末, ESI-MS m/z 565 [M + Na]⁺, 分子式为 C₃₀H₂₂O₁₀。¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.37 (1H,

d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.46 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.56 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 4.69 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-2''), 3.75 (1H, dd, $J = 12, 6.4$ Hz, H-3''), 2.65 (1H, dd, $J = 16.4, 5.2$ Hz, H-4''a), 2.54 (1H, dd, $J = 16.4, 6.0$ Hz, H-4''b), 6.12 (1H, s, H-8''), 6.75 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2''', 6'''), 6.68 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3''', 5'''); 13 C NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 164.8 (C-2), 114.0 (C-3), 183.8 (C-4), 163.2 (C-5), 99.8 (C-6), 165.7 (C-7), 94.6 (C-8), 159.4 (C-9), 105.1 (C-10), 125.8 (C-1'), 131.6 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 161.0 (C-4'), 82.5 (C-2''), 68.6 (C-3''), 27.2 (C-4''), 157.7 (C-5''), 100.2 (C-6''), 157.7 (C-7''), 96.3 (C-8''), 157.7 (C-9''), 100.8 (C-10''), 131.6 (C-1'''), 128.7 (C-2''', 6'''), 115.9 (C-3''', 5'''), 157.9 (C-4'''). 上述数据与文献^[11]报道一致, 化合物 **9** 鉴定为 wikstaiwanone B。

化合物 10 黄色粉末, ESI-MS m/z 287 [M + H]⁺, 分子式为 C₁₅H₁₀O₆。 1 H NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 8.04 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 12.48 (1H, s, 5-OH); 13 C NMR (DMSO, 100 MHz) δ : 146.6 (C-2), 135.6 (C-3), 175.9 (C-4), 160.7 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.4 (C-8), 159.2 (C-9), 103.0 (C-10), 121.6 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 156.1 (C-4')。上述数据与文献^[12]报道一致, 化合物 **10** 鉴定为山奈酚。

化合物 11 黄色粉末, ESI-MS m/z 611 [M + H]⁺, 分子式为 C₂₇H₃₀O₁₆。 1 H NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.59 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.69 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 5.24 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.51 - 3.30 (6H, m, H-2''-H-6''), 4.55 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-1'''), 3.51 - 3.30 (4H, m, H-2'''-H-5'''), 1.26 (3H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'''); 13 C NMR (DMSO, 100 MHz) δ : 158.8 (C-2), 135.9 (C-3), 179.3 (C-4), 158.3 (C-5), 98.4 (C-6), 165.8 (C-7), 93.5 (C-8), 163.1 (C-9), 104.7 (C-10), 122.8 (C-1'), 114.2 (C-2'), 144.7 (C-3'), 149.9 (C-4'), 116.1 (C-5'), 122.2 (C-6'), 104.4 (C-1''), 75.5 (C-2''), 78.5 (C-3''), 72.6 (C-4''),

77.9 (C-5''), 68.8 (C-6''), 102.5 (C-1'''), 72.4 (C-2'''), 72.8 (C-3'''), 73.9 (C-4'''), 70.1 (C-5'''), 18.9 (C-6''')。上述数据与文献^[7]报道一致, 化合物 **11** 鉴定为芦丁。

化合物 12 白色粉末, ESI-MS m/z 375 [M + Na]⁺, 分子式为 C₁₉H₁₂O₇。 1 H NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 7.85 (1H, s, H-4), 7.18 (1H, s, H-5), 7.16 (1H, s, H-8), 6.37 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3'), 7.36 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4'), 7.58 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 7.12 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, s, H-8'), 3.85 (3H, s, 6-OCH₃); 13 C NMR (DMSO, 100 MHz) δ : 160.4 (C-2), 136.6 (C-3), 129.9 (C-4), 110.9 (C-5), 146.8 (C-6), 148.8 (C-7), 104.1 (C-8), 147.8 (C-9), 110.5 (C-10), 160.6 (C-2'), 113.7 (C-3'), 143.5 (C-4'), 131.2 (C-5'), 114.5 (C-6'), 157.7 (C-7'), 104.5 (C-8'), 156.0 (C-9'), 114.9 (C-10'), 58.8 (6-OCH₃)。上述数据与文献^[13]报道一致, 化合物 **12** 鉴定为西瑞香素。

化合物 13 白色粉末, ESI-MS m/z 505 [M + Na]⁺, 分子式为 C₂₇H₁₄O₇。 1 H NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 7.77 (1H, s, H-4), 7.40 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.19 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.32 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3'), 7.65 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4'), 7.43 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.00 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6'), 7.08 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8'), 6.20 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3''), 7.62 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4''), 7.54 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5''), 7.30 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6''); 13 C NMR (DMSO, 100 MHz) δ : 157.7 (C-2), 136.1 (C-3), 129.8 (C-4), 129.5 (C-5), 111.9 (C-6), 160.9 (C-7), 108.8 (C-8), 155.0 (C-9), 111.7 (C-10), 161.3 (C-2'), 114.7 (C-3'), 143.5 (C-4'), 129.3 (C-5'), 113.7 (C-6'), 160.4 (C-7'), 104.6 (C-8'), 115.0 (C-9'), 115.9 (C-10'), 161.4 (C-2''), 113.8 (C-3''), 144.5 (C-4''), 131.2 (C-5''), 114.5 (C-6''), 160.3 (C-7''), 109.2 (C-8''), 112.3 (C-9''), 152.7 (C-10'')。上述数据与文献^[14]报道一致, 化合物 **13** 鉴定为 triumbellentin。

化合物 14 白色粉末, ESI-MS m/z 337 [M + Na]⁺, 分子式为 C₁₉H₂₂O₄。 1 H NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 6.80 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-4, 16), 7.05 (2H, dd, $J = 8.8, 1.6$ Hz, H-5, 15), 2.90 (4H, m,

H₂-7, H₂-13), 2.38, 1.94 (4H, m, H₂-8, H₂-12), 4.00 (2H, m, H-9, H-11), 1.80 (2H, m, H₂-10), 7.03 (2H, d, $J = 1.6$ Hz, H-18, 19); ¹³C NMR (MeOD, 100 MHz) δ : 127.3 (C-1, 2), 152.5 (C-3, 17), 117.1 (C-4, 16), 130.5 (C-5, 15), 132.0 (C-6, 14), 27.5 (C-7, 13), 35.8 (C-8, 12), 67.3 (C-9, 11), 51.9 (C-10), 135.0 (C-18, 19)。上述数据与文献^[15]报道一致, 化合物 **14** 鉴定为赤杨二醇。

化合物 15 白色粉末, ESI-MS m/z 455 [M + Na]⁺, 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₀。¹H NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 7.29 (1H, s, H-2), 7.66 (1H, s, H-4), 7.85 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5), 7.89 (1H, dd, $J = 7.6, 6.4$ Hz, H-6), 7.71 (1H, dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz, H-7), 4.62 (2H, s, -CH₂O-), 5.16 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.78-3.23 (6H, m, H-2'-H-5'), 6.95 (1H, dd, $J = 6.4, 1.6$ Hz, H-6'); ¹³C NMR (MeOD, 100 MHz) δ : 161.1 (C-1), 120.2 (C-2), 151.8 (C-3), 121.9 (C-4), 134.3 (C-4a), 115.0 (C-5), 135.5 (C-6), 120.1 (C-7), 157.8 (C-8), 115.5 (C-8a), 187.1 (C-9), 115.0 (C-9a), 181.6 (C-10), 131.8 (C-10a), 60.1 (-CH₂O-), 100.0 (C-1'), 72.8 (C-2'), 76.8 (C-3'), 69.0 (C-4'), 76.0 (C-5'), 61.6 (C-6')。上述数据与文献^[16]报道一致, 化合物 **15** 鉴定为芦荟大黄素-8-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 16 白色粉末, ESI-MS m/z 377 [M + Na]⁺, 分子式为 C₁₆H₁₈O₉。¹H NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 2.25 ~ 2.06 (4H, m, H₂-2, 6), 4.17 (1H,

td, $J = 4.4, 1.0$ Hz, H-3), 3.72 (1H, dd, $J = 6.8, 2.4$ Hz, H-4), 5.33 (1H, td, $J = 7.2, 3.6$ Hz, H-5), 6.26 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-2'), 7.56 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-3'), 6.77 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-3''), 7.04 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6''); ¹³C NMR (MeOD, 100 MHz) δ : 74.2 (C-1), 36.8 (C-2), 69.4 (C-3), 70.1 (C-4), 71.5 (C-5), 36.3 (C-6), 175.1 (C-7), 166.7 (C-1'), 114.6 (C-2'), 145.2 (C-3'), 125.9 (C-1''), 113.4 (C-2''), 144.9 (C-3''), 147.7 (C-4''), 113.3 (C-5''), 121.0 (C-6'')。上述数据与文献^[12]报道一致, 化合物 **16** 鉴定为绿原酸。

化合物 17 白色粉末, ESI-MS m/z 145 [M + Na]⁺, 分子式为 C₇H₆O₂。¹H NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 7.87 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3, 5); ¹³C NMR (MeOD, 100 MHz) δ : 122.6 (C-1), 133.0 (C-2, 6), 116.0 (C-3, 5), 163.3 (C-4), 170.1 (-COOH)。上述数据与文献^[17]报道一致, 化合物 **17** 鉴定为对羟基苯甲酸。

4 体外抗肿瘤活性研究

采用 MTT 法测试化合物 **1~4** 和 **6~9** 在 12、24 和 48 h 对人结肠癌细胞 SW480 和 SW620 的体外增殖抑制作用。实验结果表明, 当浓度为 40 μ m 时, 各单体化合物对两种细胞均表现出不同程度的增殖抑制作用, 其中化合物 **6** 对 2 种细胞的作用最为显著。结果见表 1。

表 1 化合物 **1~4, 6~9** 对人结肠癌 SW480, SW620 细胞体外增殖能力的抑制率 (%)

Table 1 Antiproliferative effect of compounds **1-4, 6-9** on SW480 and SW620 cell lines (%)

化合物 Compound	SW480			SW620		
	12 h	24 h	48 h	12 h	24 h	48 h
1	8.49	11.95	19.86	7.33	17.42	23.42
2	7.21	16.60	24.41	13.92	23.88	34.32
3	8.65	12.56	23.21	10.83	27.16	37.07
4	13.38	23.26	42.88	4.33	17.24	27.04
6	6.97	29.99	42.29	8.73	25.68	49.56
7	18.67	23.73	37.30	5.92	11.12	16.70
8	14.98	17.30	19.71	12.08	16.44	23.36
9	13.70	23.95	33.72	12.39	27.83	34.55

参考文献

1 Hu K, Kobayashi H, Dong A, *et al.* Antifungal, antimutagenic and anti-HIV-1 agents from the roots of *Wikstroemia indica*.

Planta Med, 2000, 66: 564-567.

2 Wang LY, Unehara T, Kitanaka S, *et al.* Anti-inflammatory activity of new guaiane type sesquiterpene from *Wikstroemia indica*. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53: 137-139. (下转第 875 页)