

肾茶化学成分研究

李小珍^{1,2}, 晏永明², 程永现^{2*}¹云南中医学院, 昆明 650500; ²中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650201

摘要: 采用色谱法从肾茶中分离得到 18 个化合物, 利用波谱学方法鉴定了它们的结构, 分别命名为 (7'S, 8'S)-8-epiblechnic acid diacetate (**1**)、*threo*-2-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-ethoxypropan-1-ol (**2**)、9-hydroxy-4, 7-megastigmadien-3-one (**3**)、dehydrolololide (**4**)、3-hydroxy-4-oxo-7, 8-dihydro- β -ionone (**5**)、3-hydroxy-7, 8-dehydro- β -ionol (**6**)、3-hydroxy-5, 6-epoxy- β -ionone (**7**)、loliolide (**8**)、*threo*-2, 3-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-ethoxypropan-1-ol (**9**)、*erythro*-2, 3-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-ethoxypropan-1-ol (**10**)、松脂醇 (**11**)、(+)-丁香脂素 (**12**)、(+)-(7*R*, 7'*R*, 7''*R*, 7'''*R*, 8*S*, 8'*S*, 8''*S*, 8'''*S*)-4'', 4'''-dihydroxy-3, 3', 3'', 3''', 5, 5'-hexamethoxy-7, 9': 7', 9-diepoxy-4, 8'': 4', 8'''-bisoxo-8, 8'-dineolignan-7'', 7''', 9'', 9'''-tetraol (**13**)、fragransin B₁ (**14**)、fragransin B₂ (**15**)、fragransin B₃ (**16**)、sacidumol A (**17**) 和 5, 6, 7, 3', 4'-五甲氧基黄酮酮 (**18**)。其中化合物 **1** 和 **2** 为新化合物, 除了化合物 **12** 和 **18** 外, 其余化合物均为首次从肾茶属中被分离得到。化合物 **1** 由于含有二个乙氧基, 因此其可能产生于分离过程, 我们采用 ECD 计算确定了其绝对构型。

关键词: 肾茶; 唇形科; 量子计算; 倍半萜; 木脂素

中图分类号: R93

文献标识码: A

DOI: 10. 16333/j. 1001-6880. 2017. 2. 001

Compounds from *Clerodendranthus spicatus*LI Xiao-zhen^{1,2}, YAN Yong-ming², CHENG Yong-xian^{2*}¹Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650500, China; ²State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

Abstract: Two new compound, (7'S, 8'S)-8-epiblechnic acid diacetate (**1**) and *threo*-2-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-ethoxypropan-1-ol (**2**), along with sixteen known compounds were isolated from *Clerodendranthus spicatus*. Their structures were identified as 9-hydroxy-4, 7-megastigmadien-3-one (**3**), dehydrolololide (**4**), 3-hydroxy-4-oxo-7, 8-dihydro- β -ionone (**5**), 3-hydroxy-7, 8-dehydro- β -ionol (**6**), 3-hydroxy-5, 6-epoxy- β -ionone (**7**), loliolide (**8**), *threo*-2, 3-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-ethoxypropan-1-ol (**9**), *erythro*-2, 3-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-ethoxypropan-1-ol (**10**), pinosresinol (**11**), (+)-syringaresinol (**12**), (+)-(7*R*, 7'*R*, 7''*R*, 7'''*R*, 8*S*, 8'*S*, 8''*S*, 8'''*S*)-4'', 4'''-dihydroxy-3, 3', 3'', 3''', 5, 5'-hexamethoxy-7, 9': 7', 9-diepoxy-4, 8'': 4', 8'''-bisoxo-8, 8'-dineolignan-7'', 7''', 9'', 9'''-tetraol (**13**), fragransins B₁-B₃ (**14-16**), sacidumol A (**17**), and 3', 4', 5, 6, 7-pentamethoxyflavone (**18**), respectively, by spectroscopic methods. Compounds **1** and **2** are new substances, where compound **1** is likely a new artifact derived from 8-epiblechnic acid. Besides, the absolute configuration of **1** was assigned by ECD calculations. In addition, compounds **3-11** and **13-17** were isolated from *C. spicatus* for the first time.

Key words: *Clerodendranthus spicatus*; Labiatae; sesquiterpenes; lignans; ECD calculations

肾茶 [*Clerodendranthus spicatus* (Thunb.) C. Y. Wu] 为唇形科肾茶属 (*Clerodendranthus*) 多年生草本植物, 又名猫须草, 猫须公。该植物全草入药, 具有清热利水、排石通淋之功效。民间常将其用于治疗急慢性肾炎、膀胱炎、泌尿系结石。肾茶是著名的傣

药, 傣族称其为“雅糯秒”, 贝叶经记载傣医将肾茶用于治疗小便热涩疼痛、腰酸腰痛等泌尿系疾病已有 2000 年历史, 且疗效确实^[1]。肾茶属植物全世界共有 5 个种, 主要分布在东南亚的印度尼西亚、马来西亚、澳大利亚及周边岛屿, 我国仅有 1 种, 主要分布在云南、福建、广东和海南。由于肾茶对泌尿系统显著的疗效, 很早就引起了人们对其资源的考虑。我国对肾茶的栽培兴起于 20 世纪 60 年代, 并以云南思茅和西双版纳地区栽培为最多^[2]。西双版纳

收稿日期: 2016-08-22 接受日期: 2016-09-29

基金项目: 云南省南药研究协同创新中心项目

* 通讯作者 Tel: 86-871-65223048; E-mail: yxcheng@mail.kib.ac.cn

制药厂已将肾茶的茎叶粗粉制成袋泡茶,泡水服用,发现可对泌尿系统感染起到积极的治疗和保健作用^[3]。作为知名度较高的民族药,肾茶的研究曾备受关注,现已从中分离鉴定 200 多种化学成分,其结构类型主要包含二萜类、三萜类、酚类、酚酸类、黄酮类等化合物^[4]。但目前的研究似乎在回答肾茶独特的疗效方面还比较初步,为了进一步认识肾茶中的化学成分特征,我们启动了肾茶的研究,此处主要报道从中鉴定的 18 个化合物,其中化合物 1 和 2 系新成分,化合物 1 可能是一个新的人工产物,化合物 3~11 和 13~17 是首次从本属中分离得到。该研究进一步丰富了肾茶化学。

1 仪器与材料

Shimadzu UV2401PC 紫外可见光分光光度仪;Jasco P-1020 型全自动数字旋光仪;Agilent Applied Photophysics 型数字式圆二光谱仪;Agilent G6230 飞行时间质谱仪;Xevo TQ-S 超高压液相色谱三重四级杆串联质谱联用仪;Bruker Avance III 400 MHz、Bruker Avance 600 MHz 和 Bruker Avance 800 MHz 核磁共振仪(TMS 为内标, δ 为 ppm, J 为 Hz);硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂);RP-18 (40~63 μm , 日本 Daiso);MCI gel CHP 20P (75~150 μm , 日本三菱公司产品);Sephadex LH-20 (25~100 μm , Pharmacia 公司)。Agilent 1200 型 HPLC 和北京创新通恒 LC3000 型 HPLC, 色谱柱为 Agilent Zorbax SB-C₁₈ (250 mm \times 9.4 mm, 5 μm)。化学计算软件为 Gaussian 09、Conflex 7 和 SpecDis, 计算任务在 Linux 系统执行。

肾茶于 2015 年 9 月购自云南昆明中豪螺蛳湾药材市场(千草源),样品经云南省药物研究所高级工程师邱斌鉴定,凭证标本(编号 CHYX-0595)保存于中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

取干燥肾茶 15 kg,粉碎后用 70% 的乙醇回流提取(3 \times 2 h),提取液减压回收溶剂得总提取物。总提物用水混悬后依次以石油醚、乙酸乙酯各萃取 3 次,分别得石油醚萃取部分和乙酸乙酯萃取部分。其中乙酸乙酯部位(约 1.2 kg)行硅胶柱层析,以氯仿-甲醇(1:0,50:1,25:1,15:1,9:1,5:1,0:1)梯度洗脱,得 7 个组分(Sc. 1~Sc. 7)。Sc. 2(230 g)行

MCI gel CHP 20P 柱(甲醇-水,40%~100%)得 8 个组分(Sc. 2.1~Sc. 2.8)。其中 Sc. 2.1(1.3 g)经 Sephadex LH-20 (MeOH)凝胶过滤,再行制备薄层色谱(氯仿-甲醇,30:1)和半制备 HPLC 得化合物 3(1 mg)、5(1.8 mg)、6(2 mg)、7(1.1 mg)、8(0.6 mg)和 2(0.5 mg)。Sc. 2.2(632 mg)经 Sephadex LH-20 (MeOH)凝胶过滤后用半制备 HPLC 纯化得化合物 4(0.8 mg)、9(0.8 mg)和 10(0.7 mg)。Sc. 2.6(7 g)首先行 Sephadex LH-20 (MeOH)色谱,再行硅胶柱层析(以石油醚-丙酮(10:1,6:1,3:1,1:1,0:1)及制备薄层色谱(氯仿-甲醇,40:1),最后用半制备 HPLC 纯化得化合物 11(1.2 mg)、12(1.3 mg)、14(5 mg)、15(1.3 mg)、16(1 mg)和 17(1 mg)。Sc. 3(20 g)行 MCI gel CHP 20P 柱(甲醇-水,45%~100%)得 6 个组分(Sc. 3.1~Sc. 3.6)。其中 Sc. 3.5(1.8 g)经 Sephadex LH-20 (MeOH)凝胶过滤后行经半制备 HPLC 得化合物 18(4 mg)。Sc. 4(45 g)行 MCI gel CHP 20P 柱(甲醇-水,50%~100%)得 6 个组分(Sc. 4.1~Sc. 4.6)。其中 Sc. 4.2(5 g)先后经 Sephadex LH-20 (MeOH)和半制备 HPLC 得化合物 1(3.8 mg)和 13(1.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色胶状物,UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) 331 (4.10), 306 (4.15), 252 (4.23), 205 (4.49) nm。[α]_D²⁴ + 150.7 (c 0.38, MeOH), CD (MeOH) $\Delta_{\epsilon 321} + 3.06$ 、 $\Delta_{\epsilon 281} + 0.59$ 、 $\Delta_{\epsilon 255} + 10.18$ 、 $\Delta_{\epsilon 241} + 3.86$ 、 $\Delta_{\epsilon 231} + 10.51$ 、 $\Delta_{\epsilon 206} - 19.57$ 。从¹³C NMR、DEPT 谱及高分辨质谱 [m/z :437.1214 [M + Na]⁺ (calcd for C₂₂H₂₂NaO₈, 437.1212)] 确定化合物 1 的分子式为 C₂₂H₂₂O₈ (不饱和度为 12)。化合物 1 的¹H NMR 谱芳香区给出 1 个典型的 ABX 自旋系统(δ_{H} 6.76, d, $J = 1.4$ Hz, H-2'; δ_{H} 6.74, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'; δ_{H} 6.69, dd, $J = 8.1, 1.4$ Hz, H-6'), 提示结构中含有一个 1,2,4-三取代的苯环;化合物 1 的¹³C NMR 及 DEPT 谱(表 1)给出 2 个甲基、2 个亚甲基、9 个次甲基(烯区或芳香区)及 9 个季碳(2 个羰基,3 个连氧烯碳)。以上信号提示化合物 1 与 Pharbiliganol^[5]是类似物,其区别在于化合物 1 的 C-1 位有取代基,这可从 H-6/C-7 及 H-7/C-2 的 HMBC 相关加以证实(图 1)。另外,芳香区的质子信号 δ_{H} 6.80(d, $J = 8.5$ Hz, H-5)和 δ_{H} 7.18(d, $J =$

8.5 Hz, H-6) 提示存在一个 AB 偶合系统,即存在一个 1,2,3,4-四取代的苯环,进一步证实了化合物 **1** 的取代。化合物 **1** 的侧链上含有 1 个双键,其中 C-7 与 C-8 构成的双键因 H-7(d, $J = 15.9$ Hz) 或 H-8(d, $J = 15.9$ Hz) 的偶合常数而被确定为反式(图 1); H-7' 与 H-8' 的偶合常数为 5.1 Hz 并结合 H-8'/H-2' 的 ROESY 相关,确定 H-7'/H-8' 为反式^[6]。为确定该化合物的绝对构型,我们对化合物 **1** (图 2) 采用量子化学计算的方法(B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d,p), MeOH) 计算了 7'S 和 8'S 的 ECD 谱^[7],结果表明计算的 7'S,8'S-1 的 ECD 谱与化合物 **1** 的实验值吻合较好(图 2),故确定化合物 **1** 的构型分别为 7'S,8'S。至此,化合物 **1** 的结构得以充分鉴定,并命名为 (7'S,8'S)-8-epiblechnic acid diacetate。值得一提的是,化合物 8-epiblechnic acid 曾从蕨类中被发现^[6],由于材料提取过程中采用了乙醇回流,因此,虽然我们没有进一步采用 LC-MS 方法检验化合物 **1** 是否存在于肾茶中,但基本上化合物应该是一个新的人工产物。

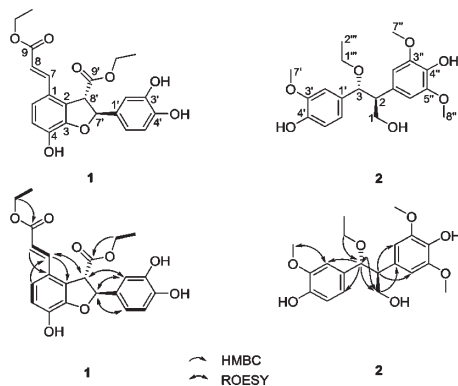


图 1 化合物 **1** 和 **2** 的关键 HMBC 和 ROESY 相关
Fig. 1 Key HMBC and ROESY correlations for **1** and **2**

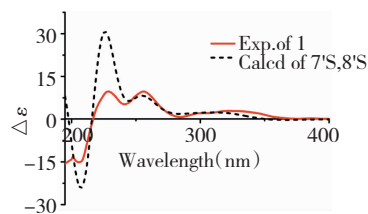


图 2 化合物 **1** 的计算 ECD 与实验值比较
Fig. 2 Calculated and experimental ECD for compound **1**

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的核磁共振数据(氘代甲醇)

Table 1 ¹H and ¹³C NMR data of **1** and **2** (methanol-d₄)

Position	1 ^a		2 ^b		
	δ_{H}	δ_{C}	Position	δ_{H}	δ_{C}
1		124.4 s	1	3.92 (dd, 10.9, 7.3)	64.9 t
2		127.0 s		4.09 (dd, 10.9, 5.6)	
3		148.9 s	2	2.96 (m)	56.6 d
4		145.2 s	3	4.40 (d, 8.6)	85.6 d
5	6.80 (d, 8.5)	118.4 d	1'		133.4 s
6	7.18 (d, 8.5)	121.6 d	2'	6.53 (d, 1.5)	112.3 d
7	7.72 (d, 15.9)	143.0 d	3'		148.5 s
8	6.29 (d, 15.9)	117.3 d	4'		146.8 s
9		168.9 s	5'	6.63 (d, 8.0)	115.5 d
1'		133.5 s	6'	6.57 (dd, 8.0, 1.5)	121.3 d
2'	6.76 (d, 1.4)	113.5 d	7'	3.68 (s)	56.3 q
3'		146.7 s	1''		131.9 s
4'		146.9 s	2''	6.27 (s)	107.8 d
5'	6.74 (d, 8.1)	116.4 d	3''		148.7 s
6'	6.69 (dd, 8.1, 1.4)	118.3 d	4''		135.1 s
7'	5.86 (d, 5.1)	88.6 d	5''		148.7 s
8'	4.39 (d, 5.1)	57.6 d	6''	6.27 (s)	107.8 d
9'		173.3 s	7''	3.71 (s)	56.7 q

Position	1 ^a		Position	2 ^b	
	δ_{H}	δ_{C}		δ_{H}	δ_{C}
9-OCH ₂ CH ₃	4.19 (q, 7.1)	61.5 t	8''	3.71 (s)	56.7 q
9-OCH ₂ CH ₃	1.27 (t, 7.1)	14.6 q	1'''	3.39 (m)	65.1 t
9(-OCH ₂ CH ₃)	4.22 (q, 7.1)	63.0 t	2'''	1.18 (t, 7.0)	15.7 q
9(-OCH ₂ CH ₃)	1.27 (t, 7.1)	14.4 q			

^a600 MHz for ¹H and 150 MHz for ¹³C NMR; ^b800 MHz for ¹H and 200 MHz for ¹³C NMR.

化合物 2 黄色胶状物, UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) 280 (3.46), 226 (4.07), 204 (4.61) nm。 [α_{D}^{25} + 10.4 (c 0.05, MeOH)。从 ¹³C NMR、DEPT 谱及高分辨质谱 [m/z : 401.1570 [M + Na]⁺ (calcd for C₂₀H₂₆NaO₇, 401.1571)] 确定化合物 **2** 的分子式为 C₂₀H₂₆O₇ (不饱和度为 8)。化合物 **2** 的 ¹H NMR 谱芳香区给出 1 个典型的 ABX 自旋系统 (δ_{H} 6.63, d, J = 8.0 Hz, H-5'; δ_{H} 6.57, dd, J = 8.0, 1.5 Hz, H-6'; δ_{H} 6.53, d, J = 1.5 Hz, H-2'), 提示结构中含有一个 1,2,4-三取代的苯环; 化合物 **2** 的 ¹³C NMR 及 DEPT 谱 (表 1) 给出 4 个甲基, 2 个亚甲基, 7 个次甲基及 7 个季碳。以上信号提示化合物 **2** 与 *threo*-2,3-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-ethoxypropan-1-ol^[8] 结构上相近, 其区别在于化合物 **2** 的 C-5'' 连有一个甲氧基, 这可从 H-8''/C-5'' 的 HMBC 相关加以证实 (图 1)。另外, H-2' 与 H-3' 的耦合常数为 8.6 Hz, 并结合文献报道苏式 (J = 8.8 Hz) 与赤式 (J = 5.2 Hz) 的区别^[8,9], 表明化合物 **2** 为苏式构型。此外, ROESY 谱 (DMSO-*d*₆) 显示 H-2'/H-7' 相关, 进一步证实了化合物 **2** 中其中一个苯环的取代方式。因此化合物 **2** 的结构得以最后确定, 并命名为 *threo*-2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-ethoxypropan-1-ol。值得一提的是, 化合物 **2** 与文献^[10] 报道的平面结构完全一致, 从文献数据来看, 立体构型不同, 但文献中误将赤式命名为了苏式构型。

化合物 3 黄色胶状物, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.90 (1H, s, H-4), 5.68 (1H, dd, J = 15.4, 5.9 Hz, H-8), 5.56 (1H, dd, J = 15.4, 9.0 Hz, H-7), 4.36 (1H, dq, J = 6.4, 6.0 Hz, H-9), 2.53 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-6), 2.34 (1H, d, J = 16.7 Hz, Ha-2), 2.09 (1H, d, J = 16.7 Hz, Hb-2), 1.89 (3H, s, H-13), 1.29 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-10), 1.04 (3H, s, H-12), 0.98 (3H, s, H-11); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 199.3 (C-3), 161.9 (C-5), 138.5 (C-8), 126.8 (C-7), 126.0 (C-4), 68.6

(C-9), 55.5 (C-6), 47.6 (C-2), 36.3 (C-1), 28.1 (C-12), 27.3 (C-11), 23.8 (C-10), 23.7 (C-13)。以上数据和文献^[11] 对照基本一致, 故确定化合物 **3** 为 9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one。

化合物 4 黄色胶状物, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.93 (1H, s, H-7), 2.96 (1H, dd, J = 13.7, 1.7 Hz, Ha-4), 2.68 (1H, d, J = 13.7 Hz, Ha-2), 2.48 (1H, dd, J = 13.7, 1.8 Hz, Hb-4), 2.42 (1H, d, J = 14.3 Hz, Hb-2), 1.57 (3H, s, H-11), 1.42 (3H, s, H-9), 1.30 (3H, s, H-10); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 204.7 (C-3), 178.5 (C-8), 170.8 (C-6), 114.7 (C-7), 86.3 (C-5), 54.2 (C-4), 53.8 (C-2), 36.0 (C-1), 29.9 (C-11), 26.9 (C-9), 26.2 (C-10)。以上数据和文献^[12] 对照基本一致, 故确定化合物 **4** 为 dehydrololiolide。

化合物 5 黄色胶状物, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.28 (1H, ddd, J = 13.9, 5.5, 4.0 Hz, H-3), 3.62 (1H, s, 3-OH), 2.59 (2H, m, H-8), 2.53-2.43 (2H, m, H-7), 2.18 (3H, s, H-10), 2.13 (1H, dd, J = 12.7, 5.7 Hz, Hb-2), 1.79 (3H, s, H-13), 1.74 (1H, dd, J = 13.0, 12.7 Hz, Ha-2), 1.26 (3H, s, H-12), 1.16 (3H, s, H-11); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 206.7 (C-9), 200.1 (C-4), 165.0 (C-6), 128.6 (C-5), 69.3 (C-3), 45.4 (C-2), 42.2 (C-8), 37.8 (C-1), 30.0 (C-10), 29.5 (C-12), 25.4 (C-11), 24.1 (C-7), 11.8 (C-13)。以上数据和文献^[13] 对照基本一致, 故确定化合物 **5** 为 3-hydroxy-4-oxo-7,8-dihydro- β -ionone。

化合物 6 黄色胶状物, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.71 (1H, q, J = 6.0 Hz, H-9), 3.97 (1H, m, H-3), 2.39 (1H, dd, J = 17.3, 4.7 Hz, Ha-4), 2.05 (1H, dd, J = 17.3, 9.7 Hz, Hb-4), 1.88 (3H, s, H-13), 1.81 (1H, ddd, J = 12.3, 2.9, 2.1 Hz, Ha-2), 1.51 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-10); 1.42 (1H, t, J = 12.3 Hz, Hb-2), 1.16 (3H, s, H-12), 1.11 (3H, s, H-11); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ :

138.1 (C-5), 123.3 (C-6), 95.6 (C-7), 82.1 (C-8), 64.9 (C-3), 59.1 (C-9), 46.8 (C-2), 41.4 (C-4), 36.6 (C-1), 30.5 (C-12), 28.7 (C-11), 24.9 (C-10), 22.5 (C-13)。以上数据和文献^[14]对照基本一致,故确定化合物**6**为3-hydroxy-7,8-dehydro- β -ionol。

化合物 7 无色透明不定形体,¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.02 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7), 6.28 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8), 3.89 (1H, m, H-3), 2.38 (1H, dd, J = 14.4, 4.1 Hz, Ha-4), 2.27 (3H, s, H-10), 1.64 (2H, m, Ha-2, Hb-4), 1.25 (1H, ddd, J = 12.8, 4.6, 1.9 Hz, Hb-2), 1.18 (6H, s, H-11, H-12), 0.97 (3H, s, H-13); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 197.6 (C-9), 142.6 (C-7), 132.7 (C-8), 69.6 (C-6), 67.4 (C-5), 64.1 (C-3), 46.8 (C-2), 40.7 (C-4), 35.2 (C-1), 29.5 (C-10), 28.4 (C-12), 25.1 (C-11), 20.0 (C-13)。以上数据和文献^[15]对照基本一致,故确定化合物**7**为3-hydroxy-5,6-epoxy- β -ionone。

化合物 8 无色胶状物,¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.69 (1H, s, H-7), 4.34 (1H, m, H-3), 2.46 (1H, ddd, J = 14.1, 2.5, 2.5 Hz, Ha-4), 1.97 (1H, ddd, J = 14.1, 2.5, 2.5 Hz, Ha-2), 1.78 (3H, s, H-11), 1.76 (1H, dd, J = 14.6, 3.7 Hz, Hb-4), 1.56 (1H, dd, J = 14.6, 3.7 Hz, Hb-2), 1.47 (3H, s, H-9), 1.26 (3H, s, H-10); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 182.5 (C-8), 172.0 (C-6), 113.1 (C-7), 86.8 (C-5), 67.0 (C-3), 47.5 (C-2), 45.8 (C-4), 36.1 (C-1), 30.8 (C-11), 27.2 (C-9), 26.6 (C-10)。以上数据和文献^[16]对照基本一致,故确定化合物**8**为lolilide。

化合物 9 黄色胶状物,¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.73 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-5'), 6.71 (1H, s, H-5'), 6.54 (1H, s, H-2'), 6.52 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-6'), 6.50 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-6''), 6.32 (1H, s, H-2''), 5.48 (1H, s, 4'-OH), 5.42 (1H, s, 4''-OH), 4.42 (1H, d, J = 9.3 Hz, H-3), 4.17 (1H, dd, J = 10.8, 7.6 Hz, Ha-1), 3.85 (1H, dd, J = 10.8, 4.0 Hz, Hb-1), 3.76 (3H, s, 7'-OMe), 3.71 (3H, m, 7''-OMe), 3.43 (1H, m, H-1'''), 3.35 (1H, m, H-1'''), 2.99 (1H, ddd, J = 8.7, 8.7, 4.0 Hz, H-2), 1.22 (3H, dd, J = 7.0, 7.0 Hz, 2'''-OMe); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 146.4

(C-3'), 146.3 (C-3''), 145.0 (C-4'), 144.4 (C-4''), 132.6 (C-1'), 131.5 (C-1''), 120.8 (C-6''), 120.5 (C-6'), 114.3 (C-5''), 113.8 (C-5'), 111.7 (C-2''), 109.4 (C-2'), 88.2 (C-3), 67.2 (C-1), 64.5 (C-1'''), 56.1 (C-7''), 55.1 (C-2), 15.5 (C-2''').以上数据和文献^[8]对照基本一致,故确定化合物**9**为-2,3-bis(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-3-ethoxypropan-1-ol。

化合物 10 白色胶状物,¹H NMR (800 MHz, Methanol-*d*₄) δ : 6.69 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2''), 6.68 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.60 (1H, dd, J = 8.1, 1.8 Hz, H-6'), 6.56 (1H, dd, J = 8.1, 1.8 Hz, H-6''), 6.47 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2'), 6.45 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5''), 4.59 (1H, d, J = 5.3 Hz, H-3), 3.89 (1H, dd, J = 10.7, 7.0 Hz, Ha-1), 3.74 (3H, s, 3'-Me), 3.67 (1H, dd, J = 10.7, 5.3 Hz, Hb-1), 3.63 (3H, s, 3''-Me), 3.34 (1H, dd, J = 9.3, 7.0 Hz, Ha-1'''), 3.26 (3H, s, Hb-1'''), 2.83 (1H, dd, J = 12.3, 7.0 Hz, H-2), 1.11 (3H, t, J = 7.0 Hz, H-2'''); ¹³C NMR (200 MHz, Methanol-*d*₄) δ : 148.6 (C-3''), 148.2 (C-3'), 146.7 (C-4'), 146.1 (C-4''), 134.0 (C-1'), 132.3 (C-1''), 123.4 (C-6''), 121.0 (C-6'), 115.4 (C-5', C-5''), 114.8 (C-2''), 111.8 (C-2'), 82.8 (C-3), 65.1 (C-1'''), 64.5 (C-1), 56.5 (3'-Me), 56.3 (3''-Me), 56.1 (C-2), 15.6 (C-2''').以上数据和文献^[9]对照基本一致,故确定化合物**10**为 β -erythro-2,3-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-ethoxypropan-1-ol。

化合物 11 黄色胶状物,¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.90 ~ 6.88 (4H, m, H-2', H-6', H-2'', H-6''), 6.82 (2H, dd, J = 8.2, 1.3 Hz, H-5', H-5''), 5.62 (2H, brs, 4'-OH, 4''-OH), 4.73 (2H, d, J = 4.1 Hz, H-2, H-6), 4.25 (2H, dd, J = 6.5, 9.1 Hz, Ha-4, Ha-8), 3.91 (6H, s, 3'-OMe, 3''-OMe), 3.87 (2H, dd, J = 9.2, 3.3 Hz, Hb-4, Hb-8), 3.14-3.05 (2H, m, H-1, H-5); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 146.8 (C-4', C-4''), 145.4 (C-3', C-3''), 133.1 (C-1', C-1''), 119.1 (C-6', C-6''), 114.4 (C-5', C-5''), 108.7 (C-2', C-2''), 86.0 (C-2, C-6), 71.8 (C-4, C-8), 56.1 (3'-OMe, 3''-OMe), 54.3 (C-1, C-5)。以上数据和文献^[17]对照基本一致,故确定化合物**11**为松脂醇。

化合物 12 黄色胶状物,¹H NMR (400 MHz,

CDCl₃) δ : 6.58 (4H, s, H-2', H-6', H-2'', H-6''), 5.49 (2H, brs, 4'-OH, 4''-OH), 4.73 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-2, H-6), 4.28-3.90 (4H, m, H-2, H-8), 3.91 (12H, s, 3'-OMe, 5'-OMe, 3''-OMe, 5''-OMe), 3.15-3.04 (2H, m, H-1, H-5); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 147.3 (C-3', C-3'', C-5', C-5''), 134.4 (C-4', C-4''), 132.2 (C-1', C-1''), 102.8 (C-2', C-2''), 86.2 (C-2, C-6), 71.9 (C-4, C-8), 56.5 (3'-OMe, 3''-OMe, 5'-OMe, 5''-OMe), 54.5 (C-1, C-5)。以上数据和文献^[17]对照基本一致,故确定化合物 **12** 为 (+)-丁香脂素。

化合物 13 白色粉末, ¹H NMR (400 MHz, Me₂CO-*d*₆) δ : 7.04 (2H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'', H-2'''), 6.82 (2H, dd, $J = 8.4, 1.5$ Hz, H-6'', H-6'''), 6.77 (4H, brs, H-2, H-6, H-2', H-6'), 6.76 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'', H-5'''), 4.97 (2H, brs, H-7'', H-7'''), 4.76 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-7, H-7'), 4.28 (2H, m, Ha-9, Ha-9'), 4.16 (2H, m, H-8'', H-8'''), 3.91 (2H, m, Hb-9, Hb-9'), 3.85 (12H, s, 3-OMe, 5-OMe, 3'-OMe, 5'-OMe), 3.85 (2H, m, Ha-9'', Ha-9'''), 3.83 (12H, s, 3''-OMe, 5''-OMe, 3'''-OMe, 5'''-OMe), 3.45 (2H, m, Hb-9'', Hb-9'''), 3.14 (2H, s, H-8, H-8'); ¹³C NMR (150 MHz, Me₂CO-*d*₆) δ : 154.2 (C-3, C-5, C-3', C-5'), 148.0 (C-3'', C-3'''), 146.5 (C-4'', C-4'''), 139.0 (C-1, C-1'), 135.7 (C-4, C-4'), 133.8 (C-1'', C-1'''), 120.0 (C-6'', C-6'''), 115.1 (C-5'', C-5'''), 110.9 (C-2'', C-2'''), 104.1 (C-2, C-6, C-2', C-6'), 87.8 (C-8'', C-8'''), 86.5 (C-7, C-7'), 73.4 (C-7'', C-7'''), 72.6 (C-9, C-9'), 61.0 (C-9'', C-9'''), 56.6 (3-OMe, 5-OMe, 3'-OMe, 5'-OMe), 56.2 (3''-OMe, 5''-OMe, 3'''-OMe, 5'''-OMe), 55.4 (C-8, C-8')。以上数据和文献^[18]对照基本一致,故确定化合物 **13** 为 (+)-(7*R*,7'*R*,7''*R*,7'''*R*,8*S*,8'*S*,8''*S*,8'''*S*)-4'',4'''-dihydroxy-3,3',3'',3'''-5,5'-hexamethoxy-7,9':7',9'-diepoxy-4,8'':4',8'''-bisoxy-8,8'-dineolignan-7'',7''',9'',9'''-tetraol。

化合物 14 淡黄色胶状物, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.67 (4H, s, H-2', H-6', H-2'', H-6''), 5.48 (2H, s, 4'-OH, 4''-OH), 4.50 (2H, d, $J = 6.1$ Hz, H-2, H-5), 3.88 (12H, s, 3'-OCH₃, 5'-OCH₃, 3''-OCH₃, 5''-OCH₃), 2.32 (2H, m, H-3, H-4), 1.06 (6H, d, $J = 6.4$ Hz, 3-CH₃, 4-CH₃); ¹³C

NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 147.1 (C-3', C-5', C-3'', C-5''), 134.3 (C-4', C-4''), 133.5 (C-1', C-1''), 103.3 (C-2', C-6', C-2'', C-6''), 87.6 (C-2, C-5), 56.4 (3'-OMe, 5'-OMe, 3''-OMe, 5''-OMe), 44.4 (C-3, C-4), 13.2 (3-Me, 4-Me)。以上数据和文献^[19]对照基本一致,故确定化合物 **14** 为 fragransin B₁。

化合物 15 无色胶状物, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.63 (4H, s, H-2', H-6', H-2'', H-6''), 5.48 (2H, s, 4'-OH, 4''-OH), 4.62 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2, H-5), 3.91 (12H, s, 3'-OCH₃, 5'-OCH₃, 3''-OCH₃, 5''-OCH₃), 1.79 (2H, m, H-3, H-4), 1.06 (6H, d, $J = 5.5$ Hz, 3-CH₃, 4-CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 147.1 (C-3', C-5', C-3'', C-5''), 134.3 (C-4', C-4''), 133.6 (C-1', C-1''), 103.0 (C-2', C-6', C-2'', C-6''), 88.8 (C-2, C-5), 56.5 (3'-OMe, 5'-OMe, 3''-OMe, 5''-OMe), 51.2 (C-3, C-4), 14.0 (3-Me, 4-Me)。以上数据和文献^[19]对照基本一致,故确定化合物 **15** 为 fragransin B₂。

化合物 16 黄色胶状物, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.75 (2H, s, H-2', H-6'), 6.57 (2H, s, H-2'', H-6''), 5.50 (1H, s, 4'-OH), 5.44 (1H, s, 4''-OH), 5.10 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 4.40 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-2), 3.91 (6H, s, 3'-OCH₃, 5'-OCH₃), 3.87 (6H, s, 3''-OCH₃, 5''-OCH₃), 2.23 (1H, m, H-4), 1.78 (1H, m, H-3), 1.09 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, 3-CH₃), 0.68 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, 4-CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 147.2 (C-3', C-5'), 146.9 (C-3'', C-5''), 134.5 (C-4'), 133.9 (C-4''), 132.5 (C-1'), 132.1 (C-1''), 103.9 (C-2', C-6'), 103.4 (C-2'', C-6''), 87.6 (C-2), 83.5 (C-5), 56.4 (3'-OMe, 5'-OMe), 56.4 (3''-OMe, 5''-OMe), 47.9 (C-3), 46.2 (C-4), 15.3 (3-Me), 15.0 (4-Me)。以上数据和文献^[19]对照基本一致,故确定化合物 **16** 为 fragransin B₃。

化合物 17 白色无定形粉末, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.45 (1H, s, H-4), 6.71 (2H, s, H-2', H-6'), 5.71 (1H, s, 4'-OH), 3.92 (6H, s, 3'-OCH₃, 5'-OCH₃), 2.46 (3H, s, H-1), 2.10 (3H, s, 3-Me); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 200.3 (C-2), 147.1 (C-3', C-5'), 140.3 (C-4), 136.2 (C-4'), 135.7 (C-1'), 127.3 (C-3), 107.2 (C-2', C-6'), 56.5 (3'-OMe, 5'-OMe), 25.1 (C-1), 13.2 (3-Me)。

以上数据和文献^[20]对照基本一致,故确定化合物 **17** 为 *sacidumul A*。

化合物 **18** 黄色粉末,¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.51 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-6'), 7.33 (1H, s, H-2'), 6.97 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.80 (1H, s, H-8), 6.60 (1H, s, H-3), 3.99, 3.98, 3.96, 3.92 (15H, s, 5 \times OMe); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 177.4 (C-4), 161.3 (C-2), 157.8 (C-7), 154.7 (C-5), 152.7 (C-9), 151.9 (C-4'), 149.4 (C-3'), 140.5 (C-6), 124.3 (C-1), 119.7 (C-6'), 113.0 (C-10), 111.3 (C-5'), 108.8 (C-2'), 107.5 (C-3), 96.4 (C-8); 5 \times OMe: 62.4, 61.7, 56.5, 56.3, 56.2。以上数据和文献^[21]对照基本一致,故确定化合物 **18** 为 5,6,7,3',4'-五甲氧基黄烷酮。

参考文献

- Zhang P (张平). The research progress of *Clerodendranthus spicatus*. *Chin Wild Plant Res* (中国野生植物资源), 2000, 19:16-19.
- Jiang S (姜帅), Zou DZ (邹德志), Xu JP (徐建平), et al. Investigation and research progress of *Clerodendranthus spicatus* (Thunb.) C. Y. Wu. *Mod Chin Med* (中国现代中药), 2015, 17:980-987.
- Zhao AH (赵爱华), Zhao QS (赵勤实), Li RT (李蓉涛), et al. Chemical constituents from *Clerodendranthus spicatus*. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2004, 26:563-568.
- Chen YL (陈伊蕾), Tan CH (谭昌恒), Tan JJ (谭俊杰), et al. Progress of chemical and pharmacological studies on *Clerodendranthus spicatus*. *Nat Prod Res Rev* (天然产物研究与开发), 2009, 21:885-891.
- Kim KH, Woo KW, Moon E, et al. Identification of antitumor lignans from the seeds of morning glory (*Pharbitis nil*). *J Agric Food Chem*, 2014, 62:7746-7752.
- Wada H, Kido T, Tanaka N, et al. Chemical and chemotaxonomical studies of Ferns. LXXXI. ¹¹ characteristic lignans of blechnaceous ferns. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40:2099-2101.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2009.
- Lee TH, Kuo YC, Wang GJ, et al. Five new phenolics from the roots of *Ficus beecheyana*. *J Nat Prod*, 2002, 65:1497-

1500.

- Jang DS, Park EJ, Kang YH, et al. Phenolic compounds obtained from stems of *Couepia ulei* with the potential to induce quinine reductase. *Arch Pharm Res*, 2004, 27:169-172.
- Zhou CC, Huang XX, Gao PY, et al. Two new compounds from *Crataegus pinnatifida* and their antithrombotic activities. *J Asian Nat Prod Res*, 2014, 16:169-174.
- Park JH, Lee DG, Yeon SW, et al. Isolation of megastigmane sesquiterpenes from the silkworm (*Bombyxmori* L) droppings and their promotion activity on HO-1 and SIRT1. *Arch Pharm Res*, 2011, 4:533-542.
- Zeng Q, Ye J, Ren J, et al. Chemical constituents from *Aphanamixis grandifolia*. *Chem Nat Comp*, 2013, 49:486-492.
- Kistler A, Liechti H, Pichard L, et al. Metabolism and CYP-inducer properties of astaxanthin in man and primary human hepatocytes. *Arch Toxicol*, 2002, 75:665-675.
- Fujimori T, Kasuga R, Kaneko H, et al. A new acetylenic diol, 3-hydroxy-7,8-dehydro- β -ionol, from burley *Nicotiana tabacum*. *Phytochemistry*, 1975, 14:2095.
- Kurokawa M, Hirose T, Sugata Y, et al. 3-hydroxy-5,6-epoxy- β -ionone as germination inhibitory active constituent in *Athyrium yokoscense*. *Nat Prod Lett*, 1998, 12:35-40.
- Park KE, Kim YA, Jung HA, et al. Three norisoprenoids from the brown alga *Sargassum thunbergii*. *J Korean Chem Soc*, 2004, 48:394-398.
- Deyama T. The constituents of *Eucommia ulmoides* Oliv. I. Isolation of (+)-medioresinol di-O- β -D-glucopyranoside. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31:2993-2997.
- Xiong L, Zhu CG, Li YR, et al. Lignans and neolignans from *Sinocalamus affinis* and their absolute configurations. *J Nat Prod*, 2011, 74:1188-1200.
- Hattori M, Hada S, Kawata Y, et al. New 2,5-bis-aryl-3,4-dimethylterahydrofuran lignans from the aril of *Myristica fragrans*. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35:3315-3322.
- Gan LS, Yang SP, Fan CQ, et al. Lignans and their degraded derivatives from *Sarcostemma acidum*. *J Nat Prod*, 2005, 68:221-225.
- Machida K, Osawa K. On the flavonoid constituents from the peels of *Citrus hassaku* HORT. ex TANAKA. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37:1092-1094.