

勐腊毛麝香化学成分研究

马永鹏^{1,2}, 张红霞¹, 孙果¹, 杜芝芝^{1*}

¹中国科学院昆明植物研究所 资源植物与生物技术重点实验室(云南省野生资源植物研发重点实验室), 昆明 650201;

²中国科学院大学, 北京 100049

摘要:综合运用大孔树脂 D101、硅胶、葡聚糖凝胶 LH-20 柱层析以及半制备型高效液相等色谱方法对勐腊毛麝香(*Adenosma buchneroides* Bonati)的全株进行了化学成分分离纯化。从该植物的甲醇及甲醇-水提取物中分离得到 16 个化合物,运用现代波谱技术分别鉴定为:乙酰地黄苷 C(1)、1,3,5-三甲氧基苯(2)、对羟基苯甲酸甲酯(3)、对羟基苯甲醛(4)、对甲氧基苄醇(5)、松柏醛(6)、芥子醛(7)、吲哚-3-甲醛(8)、吲哚-3-甲酸(9)、丁香酚-β-D-葡萄糖苷(10)、丁香树脂醇-4-O-β-D-葡萄糖苷(11)、香芹酚-β-D-葡萄糖苷(12)、menthialofic acid(13)、(8R)-evofolin B(14)、芹菜素(15)、4,4'-二羟基二苄基醚(16)。其中化合物 1 为新化合物,且化合物 1~16 均为首次从毛麝香属植物中分离得到。

关键词:勐腊毛麝香;化学成分;苯丙素;酚酸

中图分类号:TQ284.2

文献标识码:A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2018.8.015

Chemical Constituents from *Adenosma buchneroides*

MA Yong-peng^{1,2}, ZHANG Hong-xia¹, SUN Guo¹, DU Zhi-zhi^{1*}

¹Key Laboratory of Economic Plants and Biotechnology (Yunnan Key Laboratory for Wild Plant Resources), Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China;

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: To investigate the chemical compositions of *Adenosma buchneroides*, the methanol and aqueous methanol extracts were obtained from its whole plant. The combined extracts were isolated and purified using D101 macroporous resin, silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography and semi-preparative HPLC. One new and sixteen known compounds were obtained and their structures were identified, on the basis of modern spectroscopic data and literature data, as acetylmartynoside C (1), 1,3,5-trimethoxybenzene (2), *p*-hydroxybenzoic acid methyl ester (3), *p*-hydroxybenzaldehyde (4), *p*-methoxybenzyl alcohol (5), coniferaldehyde (6), sinapaldehyde (7), indole-3-carboxaldehyde (8), indole-3-carboxylic acid (9), eugenol-β-D-glucopyranoside (10), syringaresinol-4-O-β-D-glucopyranoside (11), carvacrol-β-D-glucopyranoside (12), menthialofic acid (13), (8R)-evofolin B (14), apigenin (15), 4,4'-dihydroxydibenzyl ether (16), respectively. All of these compounds were isolated and identified from the genus *Adenosma* for the first time.

Key words: *Adenosma buchneroides*; chemical constituents; phenylpropanoids; phenolic acids

在我国,玄参科(Scrophulariaceae)毛麝香属(*Adenosma*)植物有 4 种,即毛麝香[*A. glutinosum* (L.) Druce]、球花毛麝香[*A. indianum* (Lour.) Merr.]、卵萼毛麝香[*A. javanicum* (Bl.) Merr.]、凹裂毛麝香(*A. retusilobum* Tsoong et Chin)^[1]。20 世纪 80 年代初,我国民族植物学家裴盛基在西双版纳发现了该属另一物种,即勐腊毛麝香(*A. buchneroides* Bonati)^[2]。该植物为一年生草本,在我国仅分

布于云南省西双版纳的勐腊县,生于海拔 700~900 m 的山中轮歇地。当地傣侬人(哈尼族的一个支系)称这种植物为跳蚤草,他们不仅将其佩戴和铺垫用来驱赶跳蚤、蚊虫,也常将其放入枕头用于治疗头痛、感冒^[3]。目前,国内外仅对该植物的精油进行了初步研究^[3],而非挥发性化学成分的研究仍处于空白。为了从该植物中寻找具有药用价值的生物活性成分,本实验对产自云南西双版纳勐腊县的勐腊毛麝香进行了化学成分研究,从中分离鉴定了 1 个新化合物(1)和 15 个已知化合物,其中苯丙素类化合物 5 个(化合物 1、6~7、10~11),酚酸类化合

物 5 个(化合物 2~5、16),生物碱 2 个(化合物 8~9),单萜类化合物 2 个(化合物 12~13),黄酮类化合物 2 个(化合物 14~15)。化合物 1~16 均为从毛麝香属植物中首次分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV 500/600/800 MHz 型超导核磁共振仪(德国 Bruker 公司);Bruker HCT/Esquire 型质谱仪(德国 Bruker 公司);HP1100 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司);YMC-Pack Pro C₁₈、YMC-Pack ODS-AQ、YMC-Pack CN 半制备型色谱柱(10 mm × 250 mm, 5 μm, 日本 YMC 公司);薄层硅胶和正相硅胶(青岛海洋化工厂);Sephadex LH-20(瑞典 GE 健康医疗公司);大孔吸附树脂 D101(16~60 目,天津兴南允能高分子技术有限公司),工业丙酮、氯仿、甲醇、醋酸乙酯均重蒸。

勐腊毛麝香的干燥全株于 2016 年 11 月采集于中国云南西双版纳勐腊县山中轮歇地。由中国科学院昆明植物研究所裴盛基教授鉴定为勐腊毛麝香(*Adenosma buchneroides* Bonati)。植物标本保存于中国科学院昆明植物研究所标本馆(KUN),标本条形码为 1341141。

2 提取与分离

将阴干的勐腊毛麝香全株 4.5 kg,依次用 100% 甲醇和 60% 甲醇-水浸泡 48 h,共提取 4 次,合并提取液,减压浓缩后分别得到 100% 甲醇粗提物 402.0 g 和 60% 甲醇-水粗提物 173.0 g;将 100% 甲醇粗提物混悬于温水后,用石油醚萃取,回收溶剂后得到石油醚部分 60.1 g;将剩余部分冻干后与 60% 甲醇粗提物合并得 513.0 g,经大孔吸附树脂分离,甲醇-水(0%→100%)为洗脱剂梯度洗脱得到 7 个流分 Fr. 1~7。

其中 50%~70% 甲醇-水洗脱液合并为 Fr. 4 (145.93 g),经正相硅胶柱层析,氯仿-甲醇(99:1→80:20)梯度洗脱后得到 10 个亚流分 Fr. 4.1~Fr. 4.10。Fr. 4.1(1.08 g),经正相硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯(95:5→50:50)梯度洗脱后,经减压正相硅胶柱层析得到化合物 2(4 mg)、6(9 mg);Fr. 4.2(168 mg),经减压正相硅胶柱层析,石油醚-氯仿(65:35→0:100)梯度洗脱后,经减压正相硅胶柱层析得到化合物 7(4 mg);Fr. 4.3(1.17 g),经凝胶柱层析,氯仿-甲醇(50:50)洗脱后,经减压正相硅胶柱

层析得到化合物 3(12 mg)、4(15 mg)、5(41 mg)、8(30 mg)、14(7 mg);Fr. 4.5(3.37 g),经凝胶柱层析,氯仿-甲醇(50:50)洗脱后,经减压正相硅胶柱层析和高效液相色谱制备得到化合物 1(18 mg)、9(10 mg)、13(18 mg)、15(48 mg)、16(2 mg);Fr. 4.6(4.42 g),经正相硅胶柱层析,氯仿-甲醇(96:4→80:20)梯度洗脱后,经减压正相硅胶柱层析和高效液相色谱制备得到化合物 10(6 mg)、11(11 mg)、12(3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无定形白色粉末,易溶于甲醇。 $[\alpha]_D^{21}$ -131.23 (*c* 0.22, MeOH);UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ) 202 (5.07), 230 (4.71) nm;IR (KBr) ν_{\max} 3437, 2960, 2937, 1748, 1631, 1595, 1515, 1431, 1373, 1267, 1154, 1077, 1040, 986 cm^{-1} ;ESI-MS m/z 801 $[M + Na]^+$, m/z 817 $[M + K]^+$;HR-ESI-MS m/z 801.2576 $[M + Na]^+$ (calcd. for C₃₇H₄₆O₁₈Na, 801.2576)。由 HR-ESI-MS 谱中的准分子离子峰 m/z 801.2576 $[M + Na]^+$ 可确定该化合物分子式为 C₃₇H₄₆O₁₈, 不饱和度为 15。初步分析该化合物的¹H NMR 谱,可以发现在低场区存在两组呈现 ABX 耦合体系的芳香区质子信号[δ_H 7.22 (1H, d, *J* = 2.0 Hz), δ_H 7.11 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz), δ_H 6.82 (1H, d, *J* = 8.2 Hz), 和 δ_H 6.81 (1H, d, *J* = 8.2 Hz), δ_H 6.73 (1H, d, *J* = 2.2 Hz), δ_H 6.68 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz)],以及一对呈现 AX 耦合体系的双键质子信号[δ_H 7.70 (1H, d, *J* = 15.9 Hz), 6.41 (1H, d, *J* = 15.9 Hz)],提示该化合物结构中存在二个 1,3,4-三取代的苯环单元和一个反式二取代双键结构单元。另外,在¹H NMR 谱高场区存在两个甲氧基质子信号[δ_H 3.81 (3H, s), δ_H 3.87 (3H, s)],三个单峰甲基质子信号[δ_H 1.65 (3H, s), δ_H 1.90 (3H, s), δ_H 2.08 (3H, s)],和一个裂分为双峰的甲基质子信号[δ_H 1.06 (3H, d, *J* = 6.2 Hz)]。结合¹³C NMR 和 DEPT 谱分析可知,该化合物结构中存在三个乙酰基[δ_C 171.6 (s), δ_C 171.5 (s), δ_C 171.5 (s), δ_C 20.6 (q), δ_C 20.3 (q), δ_C 20.3 (q)]。在¹³C NMR 谱低场区还存在一个受屏蔽的酯羰基碳信号[δ_C 167.9 (s)],说明该酯羰基应与不饱和双键相连。此外,在碳谱 δ_C 95~110 ppm 范围内存在两个糖端基碳信号[δ_C 104.1 (d), δ_C 99.2 (d)],说明该化合物结构中存在两个糖单元。根据¹H NMR 谱

和 ^{13}C NMR 谱中的关键信号,可推测这两个糖单元分别为葡萄糖基[δ_{H} 4.37 (1H,d, $J = 7.8$ Hz) 和 δ_{C} 104.1 (d)、 δ_{C} 62.3 (t)]和鼠李糖基[δ_{H} 5.37 (1H,d, $J = 1.8$ Hz)、 δ_{H} 1.06 (3H,d, $J = 6.2$ Hz) 和 δ_{C} 99.2 (d)、 δ_{C} 67.8 (d)、 δ_{C} 18.0 (q)]。基于以上分析,可以发现该化合物与已知化合物 acetylmartynoside B^[4]的核磁氢和碳谱特征比较类似,区别仅在

于化合物 **1** 多了一个乙酰基。根据 HMBC 谱中 δ_{H} 5.33 (H-2'')/ δ_{C} 171.5 (2''-OCOCH₃) 相关,可以推测该乙酰基连接在鼠李糖的 C-2''位上。化合物的核磁氢谱和碳谱信号归属由 HSQC、 ^1H - ^1H COSY、HMBC 谱确定。综上所述,该化合物的结构被鉴定为 2'',3'',4''-tri-*O*-acetylmartynoside,命名为乙酰地黄苷 C (acetylmartynoside C,图 1)。

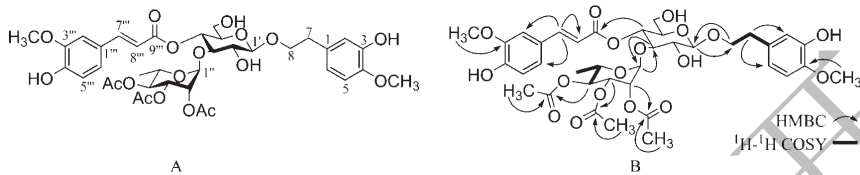


图 1 化合物 **1** 的结构 (A) 和关键 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 相关 (B)

Fig. 1 Chemical structure (A), key ^1H - ^1H COSY and HMBC correlations (B) of compound **1**

表 1 化合物 **1** 的核磁共振氢谱 (500 MHz) 和碳谱 (125 MHz) 数据 (氘代甲醇)

Table 1 ^1H NMR (500 MHz) and ^{13}C NMR (125 MHz) data of compound **1** (δ in ppm and J in Hz, CD₃OD)

No.	δ_{H}	δ_{C}
1		132.9, s
2	6.73 (1H, d, $J = 2.2$ Hz)	117.0, d
3		147.3, s
4		147.5, s
5	6.81 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)	112.8, d
6	6.68 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz)	121.2, d
7	2.82 (2H, m)	36.5, t
8	Ha: 4.05 (1H, ddd, $J = 9.7, 8.0, 6.8$ Hz) Hb: 3.72 (1H, ddd, $J = 9.7, 8.1, 6.9$ Hz)	72.2, t
4-OCH ₃	3.81 (3H, s)	56.5, q
1'	4.37 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	104.1, d
2'	3.49 (1H, dd, $J = 9.2, 7.8$ Hz)	76.2, d
3'	3.89 (1H, m)	80.0, d
4'	5.02 (1H, d, $J = 9.5$ Hz)	70.2, d
5'	3.57 (1H, m)	75.9, d
6'	Ha: 3.65 (1H, m) Hb: 3.55 (1H, m)	62.3, t
1''	5.37 (1H, d, $J = 1.8$ Hz)	99.2, d
2''	5.33 (1H, dd, $J = 3.4, 1.8$ Hz)	71.0, d
3''	5.06 (1H, dd, $J = 10.3, 3.4$ Hz)	70.7, d
4''	4.90 (1H, d, $J = 10.3$ Hz)	72.0, d
5''	3.91 (1H, m)	67.8, d
6''	1.06 (3H, d, $J = 6.2$ Hz)	18.0, q
2''-OCOCH ₃		171.5, s
2''-OCOCH ₃	1.90 (3H, s)	20.6, q

续表 1 (Continued Tab. 1)

No.	δ_{H}	δ_{C}
3''-OCOCH ₃		171.5, s
3''-OCOCH ₃	2.08 (3H, s)	20.6, q
4''-OCOCH ₃		171.6, s
4''-OCOCH ₃	1.65 (3H, s)	20.3, q
1'''		127.5, s
2'''	7.22 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	111.9, d
3'''		149.5, s
4'''		151.0, s
5'''	6.82 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)	116.6, d
6'''	7.11 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz)	124.4, d
7'''	7.70 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)	148.1, d
8'''	6.41 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)	114.7, d
9'''		167.9, s
3'''-OCH ₃	3.87 (3H, s)	56.5, q

化合物 2 黄色粉末;易溶于丙酮,分子式为 C₉H₁₂O₃。¹H NMR (CD₃COCD₃, 500 MHz) δ : 5.90 (3H, s, H-2, 4, 6), 3.83 (9H, s, 1, 3, 5-OCH₃); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 125 MHz) δ : 158.5 (C-1, 3, 5), 107.9 (C-2, 4, 6), 56.9 (1, 3, 5-OCH₃)。以上数据与文献^[5]中报道的数据基本一致,故鉴定其为 1,3,5-三甲氧基苯。

化合物 3 白色针晶;易溶于丙酮,分子式为 C₈H₈O₃。¹H NMR (CD₃COCD₃, 500 MHz) δ : 9.22 (1H, s, -OH), 7.88 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.91 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 3.82 (3H, s, -OCH₃); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 125 MHz) δ : 167.0 (C-7), 162.7 (C-4), 132.4 (C-2, 6), 122.4 (C-1), 116.0 (C-3, 5), 51.9 (-OCH₃)。以上数据与文献^[6]中报道的数据基本一致,故鉴定其为对羟基苯甲酸甲酯。

化合物 4 白色无定形粉末;易溶于丙酮,分子式为 C₇H₆O₂。¹H NMR (CD₃COCD₃, 500 MHz) δ : 9.85 (1H, s, -CHO), 9.47 (1H, s, -OH), 7.80 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2, 6), 7.01 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3, 5); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 125 MHz) δ : 191.0 (-CHO), 163.9 (C-4), 132.8 (C-2, 6), 130.5 (C-1), 116.7 (C-3, 5)。以上数据与文献^[7]中报道的数据基本一致,故鉴定其为对羟基苯甲醛。

化合物 5 无色油状;易溶于丙酮,分子式为 C₈H₁₀O₂。¹H NMR (CD₃COCD₃, 500 MHz) δ : 8.33

(1H, s, 7-OH), 7.16 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 4.31 (2H, s, H-7a, 7b), 3.26 (3H, s, -OCH₃); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 125 MHz) δ : 157.7 (C-4), 130.3 (C-1), 130.1 (C-2, 6), 115.8 (C-3, 5), 74.7 (C-7), 57.6 (-OCH₃)。以上数据与文献^[8]中报道的数据基本一致,故鉴定其为对甲氧基苯醇。

化合物 6 黄色油状;易溶于丙酮,分子式为 C₁₀H₁₀O₃。¹H NMR (CD₃COCD₃, 500 MHz) δ : 9.64 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-9), 8.34 (1H, s, -OH), 7.57 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.39 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.21 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6), 6.92 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.66 (1H, dd, $J = 15.8, 7.7$ Hz, H-8), 3.93 (3H, s, -OCH₃); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 125 MHz) δ : 194.0 (C-9), 154.1 (C-7), 151.0 (C-4), 149.0 (C-3), 127.6 (C-1), 127.2 (C-8), 124.9 (C-6), 116.3 (C-5), 111.6 (C-2), 56.5 (-OCH₃)。以上数据与文献^[9]中报道的数据基本一致,故鉴定其为松柏醛。

化合物 7 黄色油状;易溶于丙酮,分子式为 C₁₁H₁₂O₄。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 9.65 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-9), 7.38 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 6.81 (2H, s, H-2, 6), 6.61 (1H, dd, $J = 15.7, 7.7$ Hz, H-8), 5.90 (1H, s, -OH), 3.94 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 193.6 (C-9), 153.3 (C-7), 147.4 (C-3, 5), 138.1 (C-4),

126.9 (C-8), 125.7 (C-1), 105.7 (C-2, 6), 56.5 (3,5-OCH₃)。以上数据与文献^[10]中报道的数据基本一致,故鉴定其为芥子醛。

化合物 8 白色针晶;易溶于丙酮。ESI-MS m/z 144 [M-H]⁻, 分子式为 C₉H₇NO。¹H NMR (CD₃COCD₃, 500 MHz) δ : 11.18 (1H, br s, -NH), 10.02 (1H, s, -CHO), 8.27 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-4), 8.19 (1H, d, J = 3.1 Hz, H-2), 7.53 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-7), 7.27 (1H, m, H-5), 7.23 (1H, m, H-6); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 125 MHz) δ : 185.4 (-CHO), 138.3 (C-7a), 138.1 (C-2), 125.5 (C-3a), 124.5 (C-4), 123.0 (C-5), 122.2 (C-6), 120.1 (C-3), 113.0 (C-7)。以上数据与文献^[11]中报道的数据基本一致,故鉴定其为吡啶-3-甲脞。

化合物 9 黄色油状;易溶于丙酮,分子式为 C₉H₇NO₂。¹H NMR (CD₃COCD₃, 600 MHz) δ : 10.93 (1H, s, -NH), 8.15 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-4), 8.04 (1H, d, J = 2.9 Hz, H-2), 7.51 (1H, d, J = 7.1 Hz, H-7), 7.21 (1H, m, H-6), 7.17 (1H, m, H-5); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 150 MHz) δ : 166.4 (-COOH), 137.8 (C-2), 133.0 (C-7a), 127.6 (C-3a), 123.5 (C-6), 122.2 (C-5), 122.1 (C-4), 113.0 (C-7), 108.8 (C-3)。以上数据与文献^[12]中报道的数据基本一致,故鉴定其为吡啶-3-甲酸。

化合物 10 白色无定形粉末;易溶于丙酮,分子式为 C₁₆H₂₂O₇。¹H NMR (CD₃COCD₃, 800 MHz) δ : 7.09 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6), 6.85 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.70 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-5), 5.96 (1H, ddt, J = 17.0, 10.0, 6.8 Hz, H-8), 5.08 (1H, dd, J = 17.0, 1.8 Hz, H-9a), 5.01 (1H, dd, J = 10.1, 1.8 Hz, H-9b), 4.86 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 3.82 (3H, s, -OCH₃), 3.70 (2H, m, H-6'a, 6'b), 3.50 (1H, m, H-3'), 3.46 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-2'), 3.44 (2H, m, H-7a, 7b), 3.33 (2H, m, H-4', 5'); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 200 MHz) δ : 150.9 (C-3), 146.4 (C-4), 138.9 (C-8), 135.8 (C-1), 121.7 (C-6), 118.5 (C-5), 115.9 (C-9), 114.3 (C-2), 103.1 (C-1'), 78.1 (C-3'), 78.0 (C-5'), 74.9 (C-2'), 71.5 (C-4'), 62.8 (C-6'), 56.6 (-OCH₃), 40.5 (C-7)。以上数据与文献^[13]中报道的数据基本一致,故鉴定其为丁香酚- β -D-葡萄糖苷。

化合物 11 白色无定形粉末;易溶于甲醇。ESI-MS m/z : 603 [M + Na]⁺, 分子式为 C₂₈H₃₆

O₁₃。¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 6.72 (2H, s, H-2, H-6), 6.65 (2H, s, H-2', H-6'), 4.86 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 4.76 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-7), 4.72 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-7'), 4.28 (1H, dd, J = 9.1, 6.8 Hz, H-9'a), 3.91 (1H, dd, J = 9.1, 2.6 Hz, H-9'b), 3.85 (6H, s, 3,5-OCH₃), 3.84 (6H, s, 3',5'-OCH₃), 3.77 (1H, dd, J = 12.0, 2.4 Hz, H-6''a), 3.66 (1H, dd, J = 12.0, 5.2 Hz, H-6''b), 3.48 (1H, td, J = 7.4, 2.5 Hz, H-2''), 3.42 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-3''), 3.41 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-4''), 3.20 (1H, ddd, J = 7.5, 5.2, 2.5 Hz, H-5''), 3.13 (2H, m, H-8, H-8'); ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 154.5 (C-3, 5), 149.4 (C-3',5'), 139.6 (C-1), 136.3 (C-4'), 135.6 (C-4), 133.1 (C-1'), 105.4 (C-1''), 104.9 (C-2,6), 104.6 (C-2',6'), 87.7 (C-7'), 87.3 (C-7), 78.4 (C-5''), 77.9 (C-3''), 75.8 (C-2''), 73.0 (C-9'), 72.9 (C-9), 71.4 (C-4''), 62.7 (C-6''), 57.1 (3',5'-OCH₃), 56.9 (3,5-OCH₃), 55.8 (C-8'), 55.6 (C-8)。以上数据与文献^[14]中报道的数据基本一致,故鉴定其为丁香树脂醇-4- β -D-葡萄糖苷。

化合物 12 白色无定形粉末;易溶于丙酮,分子式为 C₁₆H₂₄O₆。¹H NMR (CD₃COCD₃, 500 MHz) δ : 7.03 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-6), 7.02 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-3), 6.78 (1H, dd, J = 7.6, 1.7 Hz, H-5), 4.93 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-1'), 3.89 (1H, m, H-6'b), 3.71 (1H, m, H-6'a), 3.52 (2H, m, H-2', 3'), 3.50 (1H, m, H-4'), 3.46 (1H, m, H-5'), 2.83 (1H, m, H-8), 2.19 (3H, s, H-7), 1.20 (6H, d, J = 6.9 Hz, H-9, 10); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 125 MHz) δ : 156.9 (C-2), 148.6 (C-4), 131.1 (C-6), 125.3 (C-1), 120.6 (C-5), 114.1 (C-3), 102.3 (C-1'), 78.3 (C-3'), 77.8 (C-5'), 74.9 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.8 (C-6'), 34.8 (C-8), 24.5 (C-10), 24.4 (C-9), 16.1 (C-7)。以上数据与文献^[15]中报道的数据基本一致,故鉴定其为香芹酚- β -D-葡萄糖苷。

化合物 13 无色油状;易溶于丙酮。ESI-MS m/z : 183 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₀H₁₆O₃。¹H NMR (CD₃COCD₃, 500 MHz) δ : 6.79 (1H, tq, J = 7.6, 1.5 Hz, H-3), 5.95 (1H, dd, J = 17.3, 10.7 Hz, H-7), 5.25 (1H, dd, J = 17.3, 1.9 Hz, H-8b), 5.00 (1H, dd, J = 10.7, 1.9 Hz, H-8a), 2.28 (2H, m, H-4a, 4b), 1.79 (3H, d, J = 1.3 Hz, H-9), 1.62 (2H, m, H-

5a,5b), 1.27 (3H, s, H-10); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 169.2 (C-1), 146.5 (C-7), 143.5 (C-3), 128.1 (C-2), 111.8 (C-8), 72.7 (C-6), 41.7 (C-5), 28.5 (C-10), 24.2 (C-4), 12.4 (C-9)。以上数据与文献^[16]中报道的数据基本一致,故鉴定其为 menthiafoliac acid。

化合物 14 黄色油状;易溶于丙酮,分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6$ 。 ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 7.65 (1H, dd, $J=8.3, 2.0$ Hz, H-6), 7.58 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.99 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.83 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 6.79 (1H, dd, $J=8.2, 1.9$ Hz, H-6'), 6.73 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 4.80 (1H, dt, $J=8.5, 4.8$ Hz, H-8), 4.24 (1H, m, H-9a), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃), 3.81 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.70 (1H, m, H-9b); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 198.2 (C-7), 152.3 (C-4), 148.6 (C-3'), 148.3 (C-3), 146.8 (C-4'), 130.6 (C-1), 130.0 (C-1'), 124.7 (C-6), 122.0 (C-6'), 116.1 (C-5'), 115.4 (C-5), 112.8 (C-2'), 112.3 (C-2), 65.7 (C-9), 56.4 (3'-OCH₃), 56.3 (3-OCH₃), 55.9 (C-8)。以上数据与文献^[17]中报道的数据基本一致,故鉴定其为 (8R)-evofolin B。

化合物 15 黄色无定形粉末;易溶于丙酮,分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 13.02 (1H, s, 5-OH), 9.66 (1H, s, 7-OH), 9.25 (1H, s, 4'-OH), 7.94 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.02 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.63 (1H, s, H-3), 6.53 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.25 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 182.2 (C-4), 164.2 (C-2), 164.0 (C-7), 162.5 (C-9), 161.0 (C-4'), 157.9 (C-5), 128.4 (C-2', 6'), 122.4 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 104.5 (C-10), 103.2 (C-3), 98.8 (C-8), 93.8 (C-6)。以上数据与文献^[18]中报道的数据基本一致,故鉴定其为芹菜素。

化合物 16 无色晶体;易溶于丙酮,分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ 。 ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 7.17 (4H, d, $J=8.5$ Hz, H-2, 2', 6, 6'), 6.80 (4H, d, $J=8.5$ Hz, H-3, 3', 5, 5'), 4.39 (4H, s, H-7a, 7b, 7'a, 7'b); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 157.8 (C-4, 4'), 130.6 (C-1, 1'), 130.2 (C-2, 2', 6, 6'), 115.9 (C-3, 3', 5, 5'), 72.1 (C-7, 7')。以上数据与文献^[19]中报道的数据基本一致,故鉴定其为 4,4'-二

羟基二苄基醚。

参考文献

- 1 Editorial Committee of the Administration Bureau of Chinese Plant Medicine (中国科学院中国植物志编委会). Chinese flora (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1979, 67: 99.
- 2 Shen PQ, Sun HD, Pei SJ. Ethnobotany of fleagrass (*Adenosma buchneroides* Bonati), a traditional cultivated plant of the Hani people, Xishuangbanna, Yunnan, China [C]. Ethnobiology: implications and applications: proceedings of the first international congress of ethnobiology, 1990, 1: 305-309.
- 3 Xu Y (许勇), Cheng BQ (程必强), Yu Z (余珍), et al. A preliminary study on the new perfume plant *Adenosma buchneroides* Bonati [C]. The 7th proceedings of the seminar on fragrance and flavor China (第七届中国香料香精学术研讨会), 2008.
- 4 Leit'o SG, Kaplan MAC, Monache FD. Phenylpropanoid glucosides from *Aegiphila obducta* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57: 1703-1707.
- 5 Huang Y (黄鹰), Chang RJ (常睿洁), Zhang WD (张卫东), et al. Chemical constituents from *Tsoongiodendron odoratum* Chun [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2012, 24: 176-178.
- 6 Li YR (李艳茸), Li C (李春), Yang LX (杨立新). Chemical constituents from whole plants of *Aconitum tanguticum* (III) [J]. *Chin J Chin Mat Med* (中国中药杂志), 2014, 39: 1163-1167.
- 7 Zhao GJ (赵贵钧), Zhang CX (张崇禧), Wu ZJ (吴志军), et al. Chemical constituent analysis of EtOAc fraction of *Tithonia diversifolia* (HEMSL.) A. Gray [J]. *Acad J Second Mil Univ* (第二军医大学学报), 2010, 31: 189-192.
- 8 Duan XH (段小花), Li ZL (李资磊), Yang DS (杨大松), et al. Study on the chemical constituents of *gastrodia elata* [J]. *J Chin Med Mat* (中药材), 2013, 36: 1608-1611.
- 9 Liao JH, Hu XJ, Yuan CM, et al. Chemical constituents from the fruits of *Capparis masakai* [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2014, 26: 1780-1784.
- 10 Zhang XP (张修朋), Qin H (秦辉), Yang F (杨芳), et al. Chemical constituents of *Jasminum giraldii* and their antioxidant activity [J]. *Chin J Chin Mat Med* (中国中药杂志), 2014, 39: 2029-2033.
- 11 Yang T (杨涛), Cheng XM (程雪梅), Yu FS (于富生), et al. The chemical constituents of *Capparis spinosa* L. fruits [J]. *Nor Pharm J* (西北药学杂志), 2010, 25(4): 260-263.