# 瑞香狼毒中一个具有新颖7,8-裂环愈创木烷骨架的倍半萜

应优敏[1], 曹季庚[1], 田 婷[1], 唐 静[1], 王石磊[2*], 单伟光[1*]

(1. 浙江工业大学药学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江树人学院生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310015)

**摘要**: 采用MCI、ODS C-18、Toyopearl HW-40C、硅胶柱色谱等多种方法对瑞香狼毒 (*Stellera chamaejasme* L.) 的化学成分进行分离, 并通过核磁共振波谱、质谱、红外光谱以及量子化学计算等方法开展化合物的结构鉴定。从瑞香狼毒95%乙醇提取物氯仿萃取部位分离获得9个化合物, 分别鉴定为chamaejaslactone A (**1**)、stelleranoid A (**2**)、stelleranoid D (**3**)、stelleranoid E (**4**)、wikstronone A (**5**)、wikstronone C (**6**)、chamaejasmone D (**7**)、daphnauranol A (**8**) 和holosericin B (**9**)。其中, 化合物**1**为首例具有7,8-裂环-愈创木烷骨架的倍半萜。体外生物活性评价结果显示, 化合物**1**对大肠杆菌*β*-葡萄糖醛酸苷酶具有较好的抑制作用, 其$IC_{50}$值为51.79 ± 3.21 μmol·L$^{-1}$。

**关键词**: 瑞香科; 瑞香狼毒; 倍半萜; 愈创木烷; *β*-葡萄糖醛酸苷酶

**中图分类号**: R284 **文献标识码**: A **文章编号**: 0513-4870(2026)08-3123-06

# A sesquiterpenoid with an unprecedented 7,8-*seco*-guaiane skeleton from *Stellera chamaejasme* L.

YING You-min[1], CAO Ji-geng[1], TIAN Ting[1], TANG Jing[1], WANG Shi-lei[2*], SHAN Wei-guang[1*]

(*1. College of Pharmaceutical Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, China*)

**Abstract**: The chemical constituents of *Stellera chamaejasme* L. were separated by comprehensive column chromatography on MCI, ODS C-18, Toyopearl HW-40C, and silica gels. Structures of the isolated compounds were determined by NMR (nuclear magnetic resonance), MS (mass spectrometry), IR (infrared spectroscopy), and quantum chemical calculations. Nine compounds were isolated from the chloroform fraction 95% ethanol extract of the titled plant and identified as chamaejaslactone A (**1**), stelleranoid A (**2**), stelleranoid D (**3**), stelleranoid E (**4**), wikstronone A (**5**), wikstronone C (**6**), chamaejasmone D (**7**), daphnauranol A (**8**), and holosericin B (**9**), respectively. Among them, compound **1** was characterized as the first example of a sesquiterpenoid with an unprecedented 7, 8-*seco*-guaiane skeleton. In the *in vitro* bioassay, compound **1** exhibited moderate inhibitory activity against *Escherichia coli*-originated *β*-glucuronidase with an $IC_{50}$ value of 51.79 ± 3.21 μmol·L$^{-1}$.

**Key words**: Thymelaeaceae; *Stellera chamaejasme*; sesquiterpenoid; guaiane; *β*-glucuronidase

瑞香狼毒 (*Stellera chamaejasme* L.) 为瑞香科 (Thymelaeaceae) 狼毒属 (*Stellera*) 多年生草本植物, 广泛分布于我国东北、西北及西南地区[1]。该植物是我国传统的有毒中药之一, 在民族医药体系中应用历史悠久, 常用于治疗慢性气管炎、结核病及多种皮肤疾病[2]。现代植物化学与药理学研究表明, 瑞香狼毒含有倍半萜、二萜、黄酮、香豆素、木脂素等化学成分, 具有抗肿瘤、抗病毒、抗菌、抗惊厥、抗癫痫、抗炎、免疫调节及杀虫等活性[3]。愈创木烷型倍半萜是瑞香狼毒的特征性成分之一, 其典型结构为5/7并环体系, C-4和C-10位各连有一个甲基, C-7位连有异丙基。该类倍半萜骨架易发生重排, 形成10,11-guaine (如chamaejasmone D[4,5])、1, 12-guiane (如daphnauranols A～D[6,7],

收稿日期: 2026-04-01; 修回日期: 2026-05-14.
基金项目: 浙江省尖兵领雁科技计划项目 (2026C04014).
*通讯作者 E-mail: wangshilei@zjsru.edu.cn; tianranyaowu@zjut.edu.cn
DOI: 10.16438/j.0513-4870.2026-0364

chamaejasnoid C[8], stelleroids G～L[9])、2,3-*seco*-guiane (如 chamaejasnoid A[8])、8,9-*seco*-guiane (如 genkwanoid J[10]) 等多种骨架类型 (图 1)。

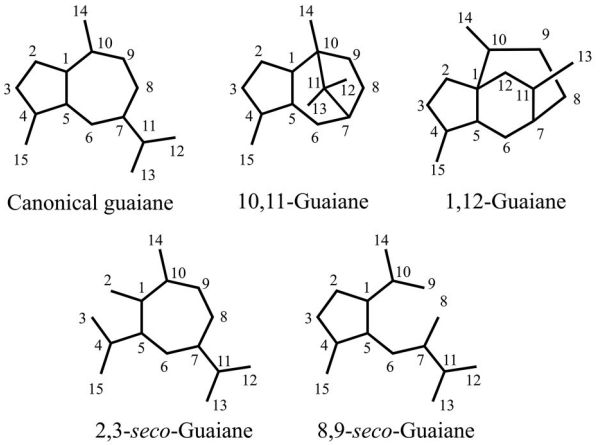



**Figure 1** Skeletons of guaiane-type sesquiterpenoids

本课题组[11]前期从瑞香狼毒中分离获得了一个二芳基戊烷类化合物, 发现其对披碱草的生长有显著抑制作用。为了进一步促进瑞香狼毒资源开发与利用, 本研究对其 95% 乙醇提取物氯仿萃取部位的化学成分进行了研究, 获得了 9 个愈创木烷型倍半萜, 分别鉴定为 chamaejaslactone A (**1**)、stelleranoid A (**2**)[12]、stelleranoid D (**3**)[12]、stelleranoid E (**4**)[12]、wikstronone A (**5**)[13]、wikstronone C (**6**)[13]、chamaejasmone D (**7**)[4]、daphnauranol A (**8**)[6] 和 holosericin B (**9**)[14] (图 2)。其中, chamaejaslactone A (**1**) 为首例具有 7,8-裂环-愈创木烷骨架的倍半萜。

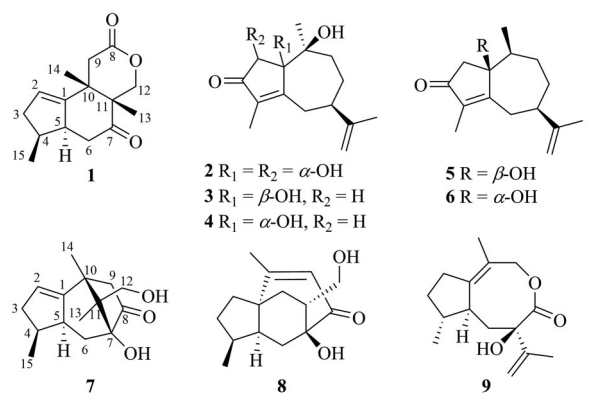



**Figure 2** Chemical structures of compounds **1**−**9**

## 结果与讨论

### 1 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物, $[\alpha]_D^{20}$ −61.8, (*c* 0.07, MeOH); 正离子 HR-ESI-MS 显示准分子离子峰 *m*/*z* 249.149 4 $[M+H]^+$ (计算值 $C_{15}H_{21}O_3^+$, 249.148 5), 提示其分子式为 $C_{15}H_{20}O_3$, 不饱和度为 6。$^1$H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) (表 1) 显示一个双键质子信号 [$\delta_H$ 5.68 (1H, dd, *J* = 4.6, 2.3 Hz)], 一个连氧亚甲基质子信号 [$\delta_H$ 4.88 (1H, d, *J* = 12.0 Hz), 3.94 (1H, d, *J* = 12.0 Hz)], 3 个甲基质子信号 [$\delta_H$ 1.32 (3H, s); $\delta_H$ 1.03 (3H, d, *J* = 7.2 Hz); $\delta_H$ 0.98 (3H, s)]。$^{13}$C NMR 和 DEPT 谱 (表 1) 显示 15 个碳信号, 包括 3 个甲基、4 个亚甲基 (其中一个为含氧亚甲基 $\delta_C$ 70.1)、3 个次甲基碳 (其中一个为烯烃次甲基 $\delta_C$ 126.2) 以及 5 个季碳 (包括一个酮羰基 $\delta_C$ 211.4, 一个内酯羰基 $\delta_C$ 169.3 和一个烯烃季碳 $\delta_C$ 143.3)。化合物 **1** 的核磁数据显示出了愈创木烷型倍半萜的部分特征, 且表明其结构中存在一个三取代双键和两个羰基。对比 chamaejasmone D (**7**) 的核磁数据[4], 结合不饱和度分析, 表明化合物 **1** 为三环愈创木烷型倍半萜。

**Table 1** $^1$H (600 MHz) and $^{13}$C (150 MHz) NMR data for compound **1** in $CDCl_3$

| No. | $\delta_H$ mult. (*J* in Hz) | $\delta_C$ |
|---|---|---|
| 1 | − | 143.3, C |
| 2 | 5.68 (dd, 4.6, 2.3) | 126.2, CH |
| 3 | 2.68 (dddd, 16.5, 8.2, 2.2, 2.2) | 40.6, $CH_2$ |
| | 2.09 (dddd, 16.5, 5.1, 2.5, 2.5) | |
| 4 | 2.58 (m) | 33.7, CH |
| 5 | 3.10 (m) | 44.7, CH |
| 6 | 2.61 (m) | 38.6, $CH_2$ |
| | 2.37 (dd, 13.9, 6.8) | |
| 7 | − | 211.4, C |
| 8 | − | 169.3, C |
| 9 | 2.26 (brd, 17.6) | 40.3, $CH_2$ |
| | 2.50 (brd, 17.6) | |
| 10 | − | 40.7, C |
| 11 | − | 49.8, C |
| 12 | 3.94 (d, 12.0) | 70.1, $CH_2$ |
| | 4.88 (d, 12.0) | |
| 13 | 1.03 (s) | 18.0, $CH_3$ |
| 14 | 1.32 (s) | 19.5, $CH_3$ |
| 15 | 0.98 (d, 7.2) | 17.0, $CH_3$ |

$^1$H-$^1$H COSY 谱 (图 3) 显示 H-2 ($\delta_H$ 5.68)/$H_2$-3/H-4/H-5/$H_2$-6 以及 $H_3$-15/H-4 相关信号, 表明存在=CH(2)-$CH_2$(3)-CH(4)($CH_3$(15))-CH(5)-$CH_2$(6)-结构片段。HMBC 谱 (图 3) 显示 H-5 与 C1、C-2 相关, 表明 C-1 与 C-5 相连, 进而构建出与 chamaejasmone D (**7**) 类似的 4-甲基环戊烯结构单元 (A 环)。此外, 还可观察到 H-2 与 C-10, $H_3$-14 与 C-1、C-10、C-11, $H_3$-13 与 C-10、C-11、C-7, $H_2$-6 与 C-7 ($\delta_C$ 211.4)、C-11 之间的 HMBC 相关信号, 表明 C-1 与 C-10 相连, C-11 与 C-10、C-7 相连, 形成环己酮环 (B 环)。该环通过 C(1)-CH(5) 与 4-甲基环戊烯骈合, 且在 C-10 和 C-11 位分别存在角甲基。进一步分析 HMBC 谱 (图 3) 发现, $H_2$-9 与 C-8、C-10、C-11、C-14 相

关, $H_2$-12 与 C-7、C-8、C-10、C-11、C-13 相关, 提示 C-9 与 C-8、C-10 相连, C-12 与 C-13 相连, 且 C-8 与 C-12 之间形成内酯结构, 由此构建出通过 C(10)-C(11) 与环己酮环骈合的六元内酯环 (C 环)。综合上述数据, 确定了化合物 **1** 的平面结构。

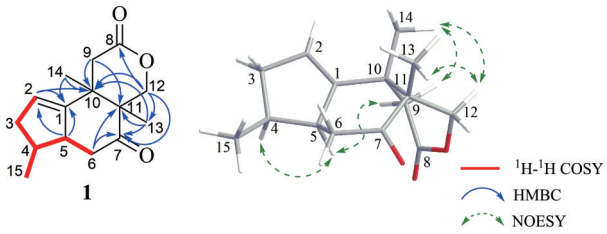



**Figure 3** Key $^1$H-$^1$H COSY, HMBC, and NOESY correlations of **1**

化合物 **1** 的立体构型主要通过生源途径分析、NOESY 谱解析及量子化学计算综合确定。从生源角度分析 (图 4), 化合物 **1** 可由 chamaejasmone D (**7**) 经 Baeyer-Villiger 氧化、水解及内酯化等反应生成, 该过程不涉及 C-4 和 C-5 位构型的变化。据此推测, 化合物 **1** 与 chamaejasmone D (**7**) 在 C-4 和 C-5 位具有相同的相对构型, 即 H-5 与 $H_3$-15 处于反式, 分别为 $\alpha$ 与 $\beta$ 构型。在 NOESY 谱 (图 2) 中, H-5 与 H-4 相关, 而与 $H_3$-15 不相关, 进一步佐证了上述推断。此外, 还可观察到 H-5/$H_\alpha$-9 ($\delta_H$ 2.50)、$H_\beta$-9 ($\delta_H$ 2.26)/$H_3$-14、$H_3$-14/$H_\beta$-12 ($\delta_H$ 3.94)、$H_\beta$-12 ($\delta_H$ 3.94)/$H_3$-13 的 NOESY 相关信号, 提示 $H_3$-13 与 $H_3$-15 均为 $\beta$ 构型。

为了验证 C-10 和 C-11 位的相对构型, 采用量子化学方法分别计算了 (4*S**,5*S**,10*S**,11*R**)-**1**、(4*S**,5*S**,10*S**,11*S**)-**1**、(4*S**,5*S**,10*R**,11*R**)-**1**、(4*S**,5*S**,10*R**,11*S**)-**1** 的 NMR 数据。DP4+分析结果表明, (4*S**,5*S**,10*S**,11*R**)-**1** 的匹配度达 100%, 从而确定化合物 **1** 的相对构型为 4*S**, 5*S**, 10*S**, 11*R**。进一步采用 TDDFT (time-dependent density functional theory) 方法, 在 B3LYP/6-311+G(d,p)/PCM 水平计算了两个潜在对映异构体的 ECD (electronic circular dichroism) 谱图。对比分析发现, (4*S*,5*S*,10*S*,11*R*)-**1** 的计算 ECD 谱图与化合物 **1** 的实测 ECD 曲线一致 (图 5), 由此确定其绝对构型为 4*S*,5*S*,10*S*,11*R*。综上, 确定了化合物 **1** 的结构, 并将其命名为 chamaejaslactone A。

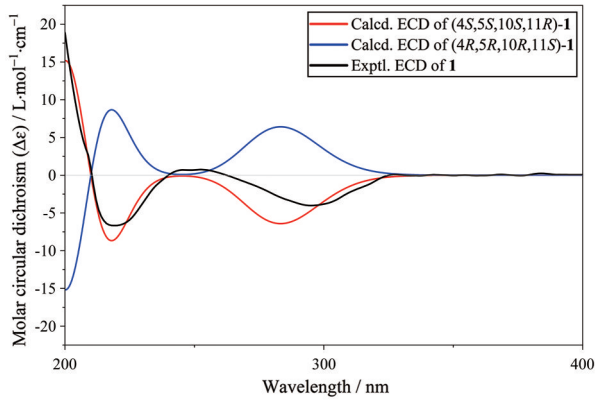



**Figure 5** Experimental and calculated ECD spectra of compound **1**. ECD: Electronic circular dichroism

## 2 *β*-葡萄糖醛酸苷酶抑制活性评价

肠道菌 *β*-葡萄糖醛酸苷酶 (*β*-glucuronidase, GUS) 是肠道微生物产生的一类重要水解酶, 通过水解内源性与外源性化合物的葡萄糖醛酸结合物, 释放出游离苷元, 显著影响药物代谢、肠肝循环及体内激素平衡。靶向抑制肠道菌 GUS, 不仅可减轻化疗药物的胃肠道毒性、预防激素依赖性肿瘤的发生, 也为深入探索菌群–宿主互作机制提供了重要工具[15,16]。因此, 开发结构新颖、高效的新型 GUS 抑制剂具有重要的科学意义和临床转化价值。本文采用 pNPG (*p*-nitrophenyl-*β*-*D*-glucuronide,) 法评价了化合物 **1**～**9** 对大肠杆菌 GUS 的抑制作用。首先, 在 100 μmol·L$^{-1}$浓度下对全部化合物进行了初筛。结果表明, 化合物 **1** 对大肠杆菌 GUS 的抑制率为 75.3%, 而其余化合物的抑制率均低于

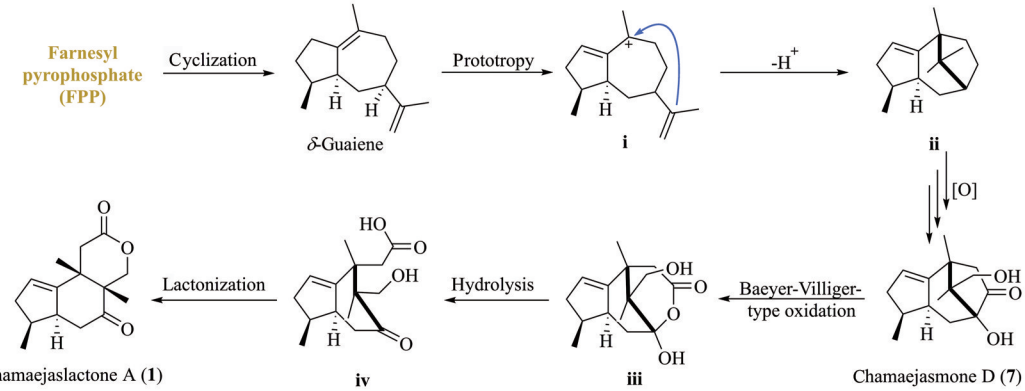



**Figure 4** Proposed biosynthetic pathway for compound **1**

20%。根据筛选策略, 进一步测定了化合物**1**的$IC_{50}$值为51.79 ± 3.21 μmol·L$^{-1}$, 与阳性药*D*-葡萄糖二酸-1,4-内酯 ($IC_{50}$值为50.64 ± 5.03 μmol·L$^{-1}$) 的活性相当。

## 实验部分

J-815型圆二色光谱仪 (日本Jasco公司), Rudolph Research Autopol III自动旋光仪 (美国Rudolph Research Analytical公司), Nicolet 6700傅里叶变化红外光谱仪 (美国Thermo Fisher Scientific公司), Bruker Avance 600核磁共振波谱仪 (德国Bruker公司), Agilent 1260高效液相色谱仪和Agilent 6530 Q-TOF高分辨质谱仪 (美国Agilent公司), LC-2000半制备液相色谱仪 (北京澳诺科技有限公司), SpectraMax Plus 384酶标仪 (上海美谷分子仪器有限公司)。硅胶 (200～300目, 300～400目, 中国青岛海洋化工有限公司), MCI CHP20P吸附树脂 (日本Mitsubishi公司), ODS C-18反相柱层析填料 (日本YMC公司), Toyopearl HW-40C凝胶色谱填料 (日本TOSOH公司), 薄层层析板G60 F-254 (青岛江友硅胶开发有限公司)。柱色谱与高效液相色谱所用溶剂分别为分析纯和色谱纯 (国药集团化学试剂有限公司)。大肠杆菌*β*-葡萄糖醛酸苷酶 (G7396)、4-硝基苯基*β*-*D*-葡糖苷酸 (73677) 均购自美国Sigma公司; *D*-葡萄糖二酸-1,4-内酯 (S49005) 购自上海源叶生物科技有限公司。

本研究所用植物样本于2016年7月采自四川省甘孜藏族自治州甘孜县, 经杭州医学院李元园副教授鉴定为瑞香科植物瑞香狼毒*S. chamaejasme* L.的干燥根, 标本 (ZJUT-2016-RXLD) 保存于浙江工业大学药学院天然药物研究所。

### 1 提取分离

瑞香狼毒10公斤, 以95%乙醇 (30 L) 浸提4次, 每次浸泡4 d。合并提取液, 40 °C减压浓缩得粗提物浸膏 (1 300 g)。将该浸膏以水 (3 L) 悬浮, 等体积氯仿萃取3次; 合并氯仿相, 40 °C减压回收溶剂, 得氯仿萃取物浸膏 (122 g)。

氯仿萃取物浸膏 (122 g) 先经硅胶柱层析分离, 石油醚−乙酸乙酯 (40∶1～1∶1) 梯度洗脱, 以薄层色谱检识合并得8个组分 (A～H)。组分C (13.6 g) 经MCI柱层析分离, 以甲醇−水 (30∶70～100∶0) 梯度洗脱, 得到3个组分C1～C3。组分C1 (298.7 mg) 经硅胶分离, 以石油醚−丙酮 (6∶1) 洗脱, 得化合物**1** (5.0 mg)。组分C2 (163.4 mg) 经硅胶分离, 以石油醚−丙酮 (10∶1) 洗脱, 得化合物**9** (5.2 mg)。组分C3 (99.5 mg) 经ODS C-18柱层析分离, 以甲醇−水 (45∶55～70∶30) 梯度洗脱, 得化合物**7** (79.5 mg)。

组分D (6.0 g) 经MCI柱层析分离, 以甲醇−水 (40∶60～100∶0) 梯度洗脱, 得3个组分D1～D3。组分D1 (121.3 mg) 经ODSC-8柱层析分离, 以甲醇−水 (40∶60～50∶50) 梯度洗脱得化合物**4** (14.5 mg) 和**2** (6.4 mg)。组分D2 (120.1 mg) 先经凝胶Toyopearl HW-40C柱层析纯化, 以甲醇洗脱得两个组分D2A和D2B。组分D2A经ODS C18柱层析分离, 以甲醇−水 (50∶50) 洗脱, 得化合物**3** (8.8 mg)。组分D2B经ODS C18柱层析分离, 以甲醇−水 (40∶60～60∶40) 梯度洗脱, 得化合物**8** (16.0 mg)。组分D3 (319.4 mg) 先经ODS C18柱层析分离, 以甲醇−水 (50∶50～70∶30) 梯度洗脱, 得两个组分D3A和D3B。组分D3B (39.6 mg) 经硅胶柱层析纯化, 以石油醚−丙酮 (8∶1) 洗脱, 得化合物**5** (7.8 mg) 和**6** (14.2 mg)。

### 2 结构鉴定

化合物**1** 无色油状物; $[\alpha]_D^{20}$ −61.8, (*c* 0.07, MeOH); IR (KBr) $\nu_{max}$ 3 362, 1 636, 1 093, 1 009, 925, 621 cm$^{-1}$; HR-ESI-MS *m*/*z* 249.149 4 $[M+H]^+$ (计算值$C_{15}H_{21}O_3^+$, 249.138 5); $^1$H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) 和$^{13}$C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 数据见表1。

化合物**2** 白色无定形粉末; $[\alpha]_D^{20}$ +50 (*c* 0.1, MeOH); $^1$H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) $\delta_H$ 4.77 (1H, brs, H-12a), 4.71 (1H, br s, H-12b), 4.31 (1H, s, H-2), 2.86 (1H, m, H-6a), 2.63 (1H, m, H-7), 2.61 (1H, m, H-6b), 2.36 (1H, ddd, *J* = 14.7, 13.1, 4.1 Hz, H-9a), 1.77 (3H, s, $H_3$-13), 1.75 (1H, m, H-8a), 1.72 (3H, brs, $H_3$-15), 1.70 (1H, m, H-8b), 1.60 (1H, ddd, *J* = 14.7, 13.1, 4.1 Hz, H-9b), 1.37 (3H, s, $H_3$-14); $^{13}$C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) $\delta_C$ 206.0 (C-3), 173.4 (C-5), 151.0 (C-11), 136.8 (C-4), 109.2 (C-12), 81.8 (C-1), 76.0 (C-10), 73.1 (C-2), 42.2 (C-7), 38.3 (C-9), 37.7 (C-6), 31.1 (C-8), 28.1 (C-14), 20.4 (C-13), 8.5 (C-15)。以上数据与文献[12]报道的数据一致, 鉴定该化合物为stelleranoid A。

化合物**3** 无色油状物; $[\alpha]_D^{20}$ −85 (*c* 0.1, MeOH); $^1$H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) $\delta_H$ 4.73 (1H, br s, H-12a), 4.69 (1H, br s, H-12b), 2.70 (1H, t, *J* = 11.9 Hz, H-6b), 2.53 (1H, d, *J* = 18.0 Hz, H-2a), 2.46 (1H, dd, *J* = 12.1, 2.6 Hz, H-6a), 2.36 (1H, d, *J* = 18.0 Hz, H-2b), 2.03 (1H, m, H-7), 2.01 (1H, m, H-9b), 1.89 (1H, m, H-8b), 1.73 (3H, s, $H_3$-13), 1.66 (3H, s, $H_3$-15), 1.56 (1H, m, H-8a), 1.38 (1H, ddd, *J* = 14.9, 9.9, 3.0 Hz, H-9a), 1.21 (3H, s, $H_3$-14); $^{13}$C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) $\delta_C$ 206.5 (C-3), 172.8 (C-5), 149.8 (C-11), 138.0 (C-4), 109.8 (C-12), 81.8 (C-1), 74.5 (C-10), 47.1 (C-7), 46.8 (C-2), 35.4 (C-9), 30.6 (C-6), 27.6 (C-8), 26.0 (C-14), 20.1 (C-13), 7.7

(C-15)。以上数据与文献[12]报道的数据一致, 鉴定该化合物为stelleranoid D。

化合物**4** 白色无定形粉末; $[\alpha]_D^{20}$ +73 (*c* 0.15, MeOH); $^1$H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) $\delta_H$ 4.76 (1H, brs, H-12a), 4.71 (1H, brs, H-12b), 2.98 (1H, dd, *J* = 17.7, 1.0 Hz, H-2a), 2.75 (1H, m, H-6b), 2.70 (1H, m, H-7), 2.61 (1H, m, H-6a), 2.23 (1H, dd, *J* = 17.7, 1.0 Hz, H-2b), 2.20 (1H, m, H-9a), 1.76 (3H, s, $H_3$-13), 1.71 (1H, m, H-8b), 1.68 (1H, m, H-9b) , 1.67 (3H, s, H-15), 1.64 (1H, m, H-8a), 1.38 (3H, s, $H_3$-14); $^{13}$C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) $\delta_C$ 206.1 (C-3), 171.2 (C-5), 150.7 (C-11), 139.8 (C-4), 109.4 (C-12), 84.7 (C-1), 75.3 (C-10), 48.6 (C-2), 42.9 (C-7), 39.7 (C-9), 35.5 (C-6), 29.2 (C-8), 27.6 (C-14), 20.3 (C-13), 8.4 (C-15)。以上数据与文献[12]报道的数据一致, 鉴定该化合物为stelleranoid E。

化合物**5** 无色油状物; $[\alpha]_D^{20}$ +23 (*c* 0.15, MeOH); $^1$H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) $\delta_H$ 4.78 (1H, br s, H-12b), 4.75 (1H, br s, H-12a), 2.70 (1H, td, *J* = 12.2, 2.9 Hz, H-6a), 2.58 (1H, d, *J* = 18.0 Hz, H-2b), 2.53 (1H, m, H-6b), 2.43 (1H, d, *J* = 18.0 Hz, H-2a), 2.42 (1H, m, H-7), 1.82 (1H, m, H-8b), 1.80 (1H, m, H-9a), 1.78 (3H, s, $H_3$-13), 1.73 (3H, d, *J* = 2.9 Hz, H-15), 1.51 (1H, m, H-8a), 1.42 (1H, m, H-10), 1.38 (1H, m, H-9b), 1.09 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, $H_3$-14); $^{13}$C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) $\delta_C$ 205.8 (C-3), 173.8 (C-5), 149.7 (C-11), 137.3 (C-4), 109.5 (C-12), 79.7 (C-1), 51.0 (C-2), 45.9 (C-10), 41.7 (C-7), 30.9 (C-8), 28.0 (C-6), 27.4 (C-9), 20.7 (C-13), 17.6 (C-14), 7.8 (C-15)。以上数据与文献[13]报道的数据一致, 鉴定该化合物为wikstronone A。

化合物**6** 无色油状物; $[\alpha]_D^{20}$ −30 (*c* 0.1, MeOH); $^1$H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) $\delta_H$ 4.75 (1H, br s, H-12a), 4.70 (1H, br s, H-12b), 2.82 (1H, td, *J* = 11.1, 3.9 Hz, H-7), 2.73 (1H, brd, *J* = 19.2 Hz, H-6a), 2.63 (1H, d, *J* = 18.2 Hz, H-2b), 2.52 (1H, dd, *J* = 19.2, 11.6 Hz, H-6b), 2.45 (1H, d, *J* = 18.2 Hz, H-2a), 2.27 (1H, m, H-10), 2.16 (1H, m, H-9a), 1.76 (3H, s, $H_3$-13), 1.69 (1H, m, H-8a), 1.66 (3H, s, $H_3$-15), 1.54 (1H, m, H-9b), 1.53 (1H, m, H-8b), 0.77 (3H, d, *J* = 7.1 Hz, $H_3$-14); $^{13}$C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) $\delta_C$ 205.2 (C-3), 171.3 (C-5), 151.0 (C-11), 138.9 (C-4), 109.2 (C-12), 83.2 (C-1), 51.4 (C-2), 43.0 (C-7), 40.1 (C-10), 35.8 (C-6), 30.9 (C-9), 30.1 (C-8), 20.5 (C-13), 14.6 (C-14), 8.0 (C-15)。以上数据与文献[13]报道的数据一致, 鉴定该化合物为wikstronone C。

化合物**7** 无色油状物; $[\alpha]_D^{20}$ −28 (*c* 0.15, MeOH); $^1$H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) $\delta_H$ 5.28 (1H, d, *J* = 2.8 Hz, H-2), 3.70 (1H, d, *J* = 11.7 Hz, H-12a), 3.65 (1H, d, *J* = 11.7 Hz, H-12b), 2.69 (1H, m, H-5), 2.59 (1H, m, H-3a), 2.52 (1H, d, *J* = 19.2 Hz, H-9a), 2.43 (1H, dd, *J* = 14.6, 7.3 Hz, H-4), 2.14 (1H, d, *J* = 19.2 Hz, H-9b), 2.02 (1H, m, H-3b), 1.96 (1H, m, H-6a), 1.42 (1H, dd, *J* = 12.2, 8.1 Hz, H-6b), 1.24 (3H, s, $H_3$-14), 0.91 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, $H_3$-15), 0.90 (3H, s, $H_3$-13); $^{13}$C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) $\delta_C$: 148.0 (C-1), 119.6 (C-2), 84.5 (C-7), 66.0 (C-12), 49.2 (C-11), 47.1 (C-9), 42.7 (C-5), 41.9 (C-10), 41.1 (C-3), 33.5 (C-4), 33.4 (C-6), 17.6 (C-15), 16.4 (C-14), 12.5 (C-13)。以上数据与文献[4]报道的数据一致, 鉴定该化合物为chamaejasmone D。

化合物**8** 白色无定形粉末; $[\alpha]_D^{20}$ +59 (*c* 0.1, MeOH); $^1$H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) $\delta_H$ 6.14 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-9), 4.72 (1H, s, 7-OH), 3.45 (1H, dd, *J* = 10.8, 8.0 Hz, H-13a), 3.25 (1H, dd, *J* = 10.8, 5.8 Hz, H-13b), 2.30 (1H, m, H-11), 2.24 (1H, m, H-4), 2.06 (2H, m, H-5/H-12a), 2.02 (3H, d, *J* = 1.2 Hz, $H_3$-14), 1.96 (1H, m, H-3a), 1.92 (1H, m, H-6a), 1.86 (1H, m, H-2a), 1.60 (1H, ddd, *J* = 12.5, 6.5, 2.2 Hz, H-2b), 1.51 (1H, dd, *J* = 13.3, 10.6 Hz, H-6b), 1.38 (1H, m, H-3b), 1.21 (1H, dd, *J* = 1.4, 4.3 Hz, H-12b), 1.00 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, $H_3$-15); $^{13}$C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) $\delta_C$ 202.3 (C-8), 174.9 (C-10), 127.4 (C-9), 83.2 (C-7), 65.7 (C-13), 51.9 (C-1), 45.8 (C-5), 43.6 (C-11), 35.1 (C-2), 35.0 (C-4), 33.6 (C-6), 33.3 (C-3), 33.0 (C-12), 23.5 (C-14), 18.8 (C-15)。以上数据与文献[6]报道的数据一致, 鉴定该化合物为daphnauranol A。

化合物**9** 无色油状物; $[\alpha]_D^{20}$ +8.7 (*c* 0.1, MeOH); $^1$H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) $\delta_H$ 4.91 (1H, s, H-13a), 4.73 (1H, s, H-13a), 4.56 (2H, s, $H_2$-9), 2.49 (1H, m, H-5), 2.41 (1H, dd, *J* = 9.7, 13.9 Hz, H-6a), 2.28 (1H, dd, *J* = 14.0, 6.1 Hz, H-6b), 2.24 (1H, m, H-4), 2.02 (3H, s, $H_3$-15), 1.86 (2H, m, H-2a/H-3a), 1.71 (1H, m, H-2b), 1.67 (3H, s, $H_3$-12), 1.55 (1H, m, H-3b), 1.07 (3H, d, *J* = 7.3 Hz, $H_3$-14); $^{13}$C NMR (150 Hz, $CDCl_3$) $\delta_C$ 176.4 (C-8), 156.9 (C-1), 150.0 (C-11), 127.0 (C-10), 109.3 (C-13), 84.7 (C-7), 72.8 (C-9), 45.5 (C-5), 39.8 (C-2), 36.0 (C-4), 32.5 (C-3), 19.64 (C-12), 19.57 (C-6), 17.5 (C-14), 12.6 (C-15)。以上数据与文献[14]报道的数据一致, 鉴定该化合物为holosericin B。

## 3 大肠杆菌GUS抑制活性评价

大肠杆菌GUS抑制活性评价实验步骤参考本课题组前期发表论文中的流程[17]。

## 4 NMR与ECD计算

化合物**1**的NMR与ECD计算分析采用标准工作流程进行。首先, 经MM2 (molecular mechanics 2)力场预优化后, 使用OPLS4 (optimized potentials for liquid simulations 4)力场进行构象搜索, 仅保留玻尔兹曼分布占比大于0.01%的低能构象。随后, 将所有保留构象在B3LYP/6-31G(d,p)水平(气相)下进行优化, 并通过频率计算确认为无虚频的真极小点。接着, 根据吉布斯自由能计算各构象的玻尔兹曼分布。$^{13}$C NMR屏蔽常数在mPW1PW91/6-31G(d,p)/PCM水平下计算, 并以TMS (tetramethylsilane)为参比换算为化学位移; 采用MAD (mean absolute deviation)和DP4+概率评估玻尔兹曼加权后的化学位移。ECD光谱通过TDDFT方法在B3LYP/6-311+G(d,p)/PCM水平下计算, 总光谱由各构象的玻尔兹曼加权生成。

**作者贡献**: 应优敏负责化合物的分离、鉴定和文章撰写; 曹季庚负责药理活性筛选; 田婷参与化合物分离鉴定; 唐静负责NMR与ECD计算; 王石磊对实验中遇到的问题进行指导并负责相关稿件的修改; 单伟光负责项目管理、实验设计、稿件修改等工作。

**利益冲突**: 本文中所有作者声明无任何利益冲突。

## References

[1] Zhou D, Liu LY, Zhou GH, et al. Chemical constituents from *Stellera chamaejasme* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2023, 54: 29-34.

[2] Wurinile, Jimusi, Nashengsang. Anti-inflammatory and anti-swelling active fraction of *Stellera chamaejasme Daphne odora* and its mechanism of action [J]. Chin J New Drugs (中国新药杂志), 2025, 34: 1858-1864.

[3] Li XQ, Rahman K, Zhu JY, et al. Chemical constituents and pharmacological activities of *Stellera chamaejasme* [J]. Curr Pharm Des, 2018, 24: 2825-2838.

[4] Liu LP, Han K, Chen W, et al. Topoisomerase II inhibitors from the roots of *Stellera chamaejasme* L. [J]. Bioorg Med Chem, 2014, 22: 4198-4203.

[5] Lu QR, Wang Y, Tang ZY, et al. Chemical constituents of *Wikstroemia alternifolia* and their neuroprotective activities [J]. Nat Prod Res, 2024, 38: 986-993.

[6] Huang SZ, Li XN, Ma QY, et al. Daphnauranols A-C, new anti-feedant sesquiterpenoids with a 5/6/7 ring system from *Daphne aurantiaca* [J]. Tetrahedron Lett, 2014, 55: 3693-3696.

[7] Ma CT, Eom T, Cho E, et al. Aquilanols A and B, macrocyclic humulene-type sesquiterpenoids from the agarwood of *Aquilaria malaccensis* [J]. J Nat Prod, 2017, 80: 3043-3048.

[8] Wu MB, Shao JQ, Zhu JX, et al. Chamaejasnoids A-E, a 2,3-*seco*-guaiane sesquiterpenoid with a 5/6/7 bridged ring system and related metabolites from *Stellera chamaejasme* L [J]. Fitoterapia, 2022, 158: 105171.

[9] Wei SY, Huang Y, Yao J, et al. Characterization of bridged guaiane-type sesquiterpenoids from *Stellera chamaejasme* and their antifungal activities against phytopathogenic fungi [J]. Bioorg Chem, 2026, 170: 109475.

[10] Ran Q, Zhao WY, Shi SC, et al. Guaiane-type sesquiterpenoids from the roots of *Daphne genkwa* and evaluation of their neuroprotective effects [J]. J Nat Prod, 2019, 82: 1510-1517.

[11] Zhan ZJ, Zhang CH, Ying YM, et al. Application of a diarylpentane compound in herbicides: CA, ZL202010747390 [P]. 2020-11-27.

[12] Pan J, Su JC, Liu YH, et al. Stelleranoids A-M, guaiane-type sesquiterpenoids based on [5, 7] bicyclic system from *Stellera chamaejasme* and their cytotoxic activity [J]. Bioorg Chem, 2021, 115: 105251.

[13] Liu ZH, Dong MY, Chang H, et al. Guaiane type of sesquiterpene with NO inhibitory activity from the root of *Wikstroemia indica* [J]. Bioorg Chem, 2020, 99: 103785.

[14] Ma QY, Chen YY, Huang SZ, et al. Two new guaiane sesquiterpenoids from *Daphne holosericea* (Diels) Hamaya [J]. Molecules, 2014, 19: 14266-14272.

[15] Awolade P, Cele N, Kerru N, et al. Therapeutic significance of *β*-glucuronidase activity and its inhibitors: A review [J]. Eur J Med Chem, 2020, 187: 111921.

[16] Chen ZQ, Tang S, Zhang CX, et al. Research progress on the interactions between gut bacterial *β*-glucuronidases and Chinese herbal medicines [J]. Acta Pharm Sin (药学学报), 2022, 57: 3465-3479.

[17] Yu HF, Cheng YC, Wu CM, et al. Diverse diterpenoids with *α*-glucosidase and *β*-glucuronidase inhibitory activities from *Euphorbia milii* [J]. Phytochemistry, 2022, 196: 113106.