

## 金桂花中的一个新单萜化合物

俞雅芮, 刘梦影, 黄 娇, 黄 静\*

(四川大学华西药学院, 四川 成都 610041)

**摘要:** 为了解和掌握金桂花中的化学成分, 并为其开发利用奠定基础, 对金桂干花进行了化学成分研究。金桂干花的95%乙醇提取物, 经硅胶、聚酰胺和反相制备高效液相等色谱方法分离纯化, 得到了1个新单萜类化合物以及7个已知单萜、降倍半萜和苯乙醇类化合物。其化学结构经高分辨质谱、一维核磁共振( $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR和DEPT)、二维核磁共振(HSQC、HMBC、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY和NOESY)、红外光谱以及紫外光谱等波谱技术, 并结合其理化性质确定为: (*R,E*)-2-(5-亚乙基-2-氧代四氢-2*H*-吡喃-4-基) 丙烯酸甲酯 [methyl (*R,E*)-2-(5-ethylidene-2-oxotetrahydro-2*H*-pyran-4-yl) acrylate, **1**]、(*R,E*)-2,6-二甲基-辛-3,7-二烯-2,6-二醇 (**2**)、(*6R*)-2,6-二甲基-辛-7-烯-2,3,6-三醇 (**3**)、2,4,4-三甲基-3-(3-氧代丁基)-环己-2-烯-1-酮 (**4**)、(*S*)-2,4,4-三甲基-3-(3-羟基丁基)-环己-2-烯-1-酮 (**5**)、(*R,E*)-2,4,4-三甲基-3-(3-羟基丁基-1-烯-1-基)-环己-2-烯-1-酮 (**6**)、(*S,E*)-3,5,5-三甲基-4-羟基-4-(3-氧代丁基-1-烯-1-基)-环己-2-烯-1-酮 (**7**) 和对乙酰氧基苯乙醇 (**8**)。化合物**1**为新化合物; 其余化合物均为首次从金桂植物中分离得到。

**关键词:** 木犀科; 桂花; 金桂; 化学成分; 单萜

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870(2022)04-1080-05

## A new monoterpene from *Osmanthus fragrans* var. *thunbergii*

YU Ya-rui, LIU Meng-ying, HUANG Jiao, HUANG Jing\*

(West China School of Pharmacy, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

**Abstract:** In order to study the chemical composition of *Osmanthus fragrans* var. *thunbergii*, the chemical constituents of the dried flower of *O. fragrans* var. *thunbergii* were studied. From the 95% ethanol extract of the dried flower, a new monoterpene (**1**), along with seven known monoterpenes, sesquiterpenes and phenethyl alcohols (**2–8**), was isolated and purified by silica gel, polyamide, and preparative reversed-phase HPLC chromatography methods. Their structures were identified by 1D-NMR ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, DEPT), 2D-NMR (HSQC, HMBC,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY, NOESY), HR-ESI-MS, IR, UV, and its physical and chemical properties as: methyl (*R,E*)-2-(5-ethylidene-2-oxotetrahydro-2*H*-pyran-4-yl) acrylate (**1**), (*R,E*)-2,6-dimethyloct-3,7-dien-2,6-diol (**2**), (*6R*)-2,6-dimethyloct-7-en-2,3,6-triol (**3**), 2,4,4-trimethyl-3-(3-oxobutyl)-cyclohex-2-en-1-one (**4**), (*S*)-2,4,4-trimethyl-3-(3-hydroxybutyl)-cyclohex-2-en-1-one (**5**), (*R,E*)-2,4,4-trimethyl-3-(3-hydroxybut-1-en-1-yl)-cyclohex-2-en-1-one (**6**), (*S,E*)-3,5,5-trimethyl-4-hydroxy-4-(3-oxobut-1-en-1-yl)-cyclohex-2-en-1-one (**7**), and 2-*p*-acetoxyphenylethanol (**8**). **1** is a new compound, **2–8** were isolated from the plant of *Osmanthus fragrans* var. *thunbergii* for the first time.

**Key words:** Oleaceae; *Osmanthus fragrans*; *Osmanthus fragrans* var. *thunbergii*; chemical constituent; monoterpene

桂花 (*Osmanthus fragrans*), 别称岩桂、木犀, 为木犀科 (Oleaceae) 木犀属 (*Osmanthus*) 植物, 广泛分布在

我国长江流域及其以南地区, 资源十分丰富。桂花作为我国传统十大名花之一, 具有良好的观赏价值。除此之外, 由于其花香浓郁, 也常被作为天然香料用于制作食品与化妆品。桂花在自然选择和人工选择的双重作用下, 形成了众多品种。以花色和开花季节作为划

收稿日期: 2021-09-29; 修回日期: 2021-11-09.

\*通讯作者 Tel: 86-28-85503045, E-mail: huangj\_pharm@scu.edu.cn

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2021-1418

分的依据, 桂花被分为金桂、银桂、丹桂和四季桂四大品种群<sup>[1]</sup>。桂花具有良好的药用价值。《本草纲目》中记载: 桂花生津、避臭、化痰、治疗风火牙痛。现代研究发现, 桂花中含有木脂素类、三萜类、苯乙醇类、环烯醚萜类等类型的化学成分<sup>[2-4]</sup>, 其中桂花乙醇提取物具有抗炎、抗氧化、降血糖等生物活性<sup>[5-7]</sup>。

金桂 (*Osmanthus fragrans* var. *thunbergii*) 为金桂品种群的代表品种, 是桂花的一个变种, 其花的颜色为金黄色, 浓至柠檬黄。本课题组前期对不同品种的桂花进行了比较系统的化学成分研究以及药理活性测定, 发现了一些具有良好生物活性的化合物<sup>[8-10]</sup>。鉴于金桂具有丰富的资源, 为了进一步了解其化学成分, 并为其开发利用奠定基础, 本课题组对金桂开展了较为系统的化学成分研究。结果从金桂干花 95% 乙醇提取物中分离得到 8 个化合物, 经 1D、2D-NMR、HR-ESI-MS、IR、UV 等波谱技术结合其理化性质分别鉴定为: (*R,E*)-2-(5-亚乙基-2-氧代四氢-2*H*-吡喃-4-基) 丙烯酸甲酯 [methyl (*R,E*)-2-(5-ethylidene-2-oxotetrahydro-2*H*-pyran-4-yl) acrylate, **1**]、(*R,E*)-2,6-二甲基-辛-3,7-二烯-2,6-二醇 (**2**)、(*6R*)-2,6-二甲基-辛-7-烯-2,3,6-三醇 (**3**)、2,4,4-三甲基-3-(3-氧代丁基)-环己-2-烯-1-酮 (**4**)、(*S*)-2,4,4-三甲基-3-(3-羟基丁基)-环己-2-烯-1-酮 (**5**)、(*R,E*)-2,4,4-三甲基-3-(3-羟基丁基-1-烯-1-基)-环己-2-烯-1-酮 (**6**)、(*S,E*)-3,5,5-三甲基-4-羟基-4-(3-氧代丁-1-烯-1-基)-环己-2-烯-1-酮 (**7**) 和对乙酰氧基苯乙醇 (**8**)。其中化合物 **1** 为新化合物, 其余化合物均为首次从金桂植物中分离得到 (图 1)。

## 结果与讨论

化合物 **1**: 无色油状液体, 薄层喷以 10% 硫酸乙醇

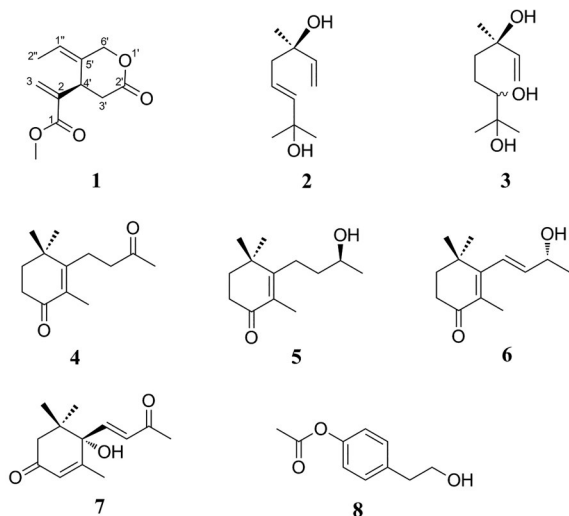


Figure 1 The structures of compounds 1-8

溶液, 加热不显色; 薄层喷以碱性高锰酸钾, 显黄色;  $[\alpha]_D^{25} + 30.3$  ( $c$  0.320,  $\text{CHCl}_3$ );  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}/\text{nm}$  ( $\log \epsilon$ ): 203 (3.76); 红外光谱  $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}/\text{cm}^{-1}$ : 2 925 ( $-\text{CH}_2-$ )、1 744 ( $\text{C}=\text{O}$ )、1 439 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 提示 **1** 中有亚甲基、羰基、双键。HR-ESI-MS 给出其准分子离子峰  $m/z$  211.096 8  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (计算值 211.097 0, 分子式  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4$ ), 确定 **1** 的分子式为  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , 不饱和度为 5。

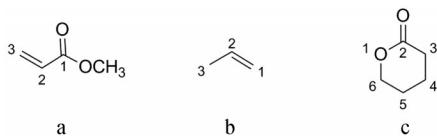
**1** 的  $^1\text{H}$  NMR 谱 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 数据展示了 14 组氢信号。其中  $\delta_{\text{H}}$  6.30 (1H, s)、5.68 (1H, s) 和 5.75 (1H, dd,  $J = 8.2, 7.0$  Hz) 为烯氢信号;  $\delta_{\text{H}}$  3.78 (3H, s) 为甲氧基氢信号,  $\delta_{\text{H}}$  1.54 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz) 为与次甲基相连的甲基信号;  $\delta_{\text{H}}$  2.73 (1H, dd,  $J = 15.3, 6.7$  Hz) 和 2.83 (1H, dd,  $J = 15.3, 6.7$  Hz) 为同碳偶合的脂肪亚甲基氢信号;  $\delta_{\text{H}}$  4.63 (1H, d,  $J = 12.8$  Hz) 和 4.86 (1H, d,  $J = 12.8$  Hz) 为与吸电子基团相连的同碳偶合的脂肪亚甲基氢信号,  $\delta_{\text{H}}$  3.94 (1H, t,  $J = 6.7$  Hz) 为脂肪次甲基氢信号。

**1** 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱 (DEPT 谱) 显示了 11 个碳信号, 其中  $\delta_{\text{C}}$  172.2 (C) 和 166.4 (C) 为 2 个酯羰基碳信号, 提示 **1** 中有 2 个酯基;  $\delta_{\text{C}}$  140.3 (C)、131.5 (C)、127.0 (CH) 和 126.5 (CH) 为 4 个烯碳信号, 提示 **1** 中有 2 个双键;  $\delta_{\text{C}}$  52.3 ( $\text{CH}_3$ ) 为 1 个甲氧基碳信号,  $\delta_{\text{C}}$  72.7 ( $\text{CH}_2$ ) 为与吸电子基团相连的亚甲基信号,  $\delta_{\text{C}}$  35.9 ( $\text{CH}_2$ ) 为 1 个脂肪亚甲基信号,  $\delta_{\text{C}}$  36.1 (CH) 为 1 个脂肪次甲基碳信号和  $\delta_{\text{C}}$  14.1 ( $\text{CH}_3$ ) 为 1 个脂肪甲基碳信号。以上信息并结合 **1** 的不饱和度, 推测 **1** 可能为含有 1 个单环的单萜类化合物。

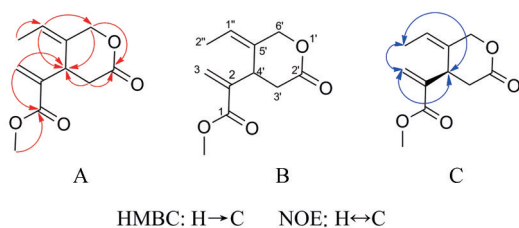
**1** 的 HSQC 谱显示,  $\delta_{\text{H}}$  6.30 (1H, s) 和 5.68 (1H, s) 均与  $\delta_{\text{C}}$  127.0 (CH) 相关, 提示  $\delta_{\text{H}}$  6.30 和 5.68 为烯碳  $\delta_{\text{C}}$  127.0 上的两个末端烯氢;  $\delta_{\text{H}}$  2.73 (1H, dd,  $J = 15.3, 6.7$  Hz) 和 2.83 (1H, dd,  $J = 15.3, 6.7$  Hz) 与  $\delta_{\text{C}}$  35.9 ( $\text{CH}_2$ ) 相关, 证实  $\delta_{\text{H}}$  2.73 和 2.83 为脂肪亚甲基  $\delta_{\text{C}}$  35.9 上两个氢原子;  $\delta_{\text{H}}$  4.63 (1H, d,  $J = 12.8$  Hz) 和 4.86 (1H, d,  $J = 12.8$  Hz) 与  $\delta_{\text{C}}$  72.7 ( $\text{CH}_2$ ) 相关, 证实  $\delta_{\text{H}}$  4.63 和 4.86 为与吸电子基相连的脂肪亚甲基  $\delta_{\text{C}}$  72.7 上两个氢原子。

**1** 的 HMBC 谱 (图 2A) 显示, 末端烯氢信号  $\delta_{\text{H}}$  6.30 (1H, s) 和 5.68 (1H, s), 以及甲氧基氢信号  $\delta_{\text{H}}$  3.78 (3H, s), 均与酯羰基  $\delta_{\text{C}}$  166.4 存在远程相关, 提示 **1** 的结构中存在一个丙烯酸甲酯片段 (a 片段); 脂肪甲基氢信号  $\delta_{\text{H}}$  1.54 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz) 与  $\delta_{\text{C}}$  131.5 (C) 和 126.5 (CH) 存在远程相关, 且与烯氢  $\delta_{\text{H}}$  5.75 (1H, dd,  $J = 8.2, 7.0$  Hz) 相互偶合, 提示 **1** 结构中存在一个丙烯基片段 (b 片段);  $\delta_{\text{H}}$  2.73 (1H, dd,  $J = 15.3, 6.7$  Hz) 和 2.83 (1H, dd,  $J = 15.3, 6.7$  Hz) 以及  $\delta_{\text{H}}$  4.63 (1H, d,  $J = 12.8$  Hz) 和 4.86 (1H, d,  $J = 12.8$  Hz) 均与  $\delta_{\text{C}}$  172.2 (C)、131.5 (C) 和

36.1 (CH) 存在远程相关;  $\delta_{\text{H}}$  3.94 (1H, t,  $J = 6.7$  Hz) 与  $\delta_{\text{C}}$  172.2 (C)、131.5 (C)、72.7 (CH<sub>2</sub>) 和 35.9 (CH<sub>2</sub>) 存在远程相关, 提示 **1** 结构中可能存在一个氧代四氢吡喃环片段 (c 片段)。



a 片段的 H-3 [ $\delta_{\text{H}}$  6.30, 5.68 (1H each, s)] 与 c 片段的 C-4 ( $\delta_{\text{C}}$  36.1) 存在远程相关, c 片段的 H-4 ( $\delta_{\text{H}}$  3.94) 与 a 片段的 C-2 ( $\delta_{\text{C}}$  140.3) 和 C-3 ( $\delta_{\text{C}}$  127.0) 存在远程相关, c 片段的 H-3 ( $\delta_{\text{H}}$  2.73 和 2.83) 与 a 片段的 C-2 ( $\delta_{\text{C}}$  140.3) 存在远程相关, 证明 a 片段 (丙烯酸甲酯) 的 C-2 与 c 片段的 C-4 相连; b 片段 H-2 ( $\delta_{\text{H}}$  5.75) 与 b 片段的 C-1 ( $\delta_{\text{C}}$  131.5), c 片段的 C-4 ( $\delta_{\text{C}}$  36.1) 和 C-6 ( $\delta_{\text{C}}$  72.7) 存在远程相关, 同时, 结合 **1** 的分子式, 证明 b 片段的 C-1 和 c 片段的 C-5 为同一原子; b 片段 H-3 ( $\delta_{\text{H}}$  1.54) 与 c 片段的 C-5 ( $\delta_{\text{C}}$  131.5) (即 b 片段 C-1) 存在远程相关, 进一步证明 b 片段和 c 片段共有—个碳原子。至此, **1** 的平面结构确定为 2-(5-乙基-2-氧代四氢-2H-吡喃-4-基) 丙烯酸甲酯 [methyl-2-(5-ethylidene-2-oxotetrahydro-2H-pyran-4-yl) acrylate] (图 2B)。



**Figure 2** The key HMBC correlations (A), the planar construction (B) and the key NOE correlations (C) of **1**

**1** 的 NOEDS 谱 1 显示, 当照射 H-2" ( $\delta_{\text{H}}$  1.54) 时, H-4' ( $\delta_{\text{H}}$  3.94) 和 H-3 ( $\delta_{\text{H}}$  5.68, 6.30) 信号分别产生了增益, 说明 H-2" 与 H-4' 和 H-3 之间存在 NOE 相关关系, 即证明甲基与 C-4' 和  $\Delta^3$  处于同侧, 故确定双键  $\Delta^{5(1')}$  为顺式 (*E*) 构型; **1** 的 NOEDS 谱 2 显示, 当照射 H-4' ( $\delta_{\text{H}}$  3.94) 时, H-3 ( $\delta_{\text{H}}$  5.68) 信号产生了增益, 即 H-4' 与 H-3 之间存在 NOE 相关关系, 加之, NOEDS 谱 1 中也显示了 H-2" 和 H-3 信号之间存在 NOE 相关关系, 证明 a 片段 (丙烯酸甲酯) 应取代在 c 片段 (氧代四氢吡喃环) 的环上方, 即 C-4' 的绝对构型为 *R*-构型。

综上所述, 最终确定 **1** 为 methyl (*R,E*)-2-(5-ethylidene-2-oxotetrahydro-2H-pyran-4-yl) acrylate (图 2C), 为一新化合物, 并命名为金桂素 (osthunin)。根据 **1** 的

<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMR、HSQC 以及 HMBC 谱, 将 **1** 的 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C 信号全部进行了归属 (表 1)。

**Table 1** <sup>1</sup>H (400 MHz) and <sup>13</sup>C NMR (100 MHz) data of **1** in CDCl<sub>3</sub>

Position	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$ ( <i>J</i> in Hz)
1	166.4	—
2	140.3	—
3	127.0	5.68 (s) 6.30 (s)
1'	—	—
2'	172.2	—
3'	35.9	2.73 (dd, 15.3, 6.7) 2.83 (dd, 15.3, 6.7)
4'	36.1	3.94 (t, 6.7)
5'	131.5	—
6'	72.7	4.63 (d, 12.8) 4.86 (d, 12.8)
1"	126.5	5.75 (dd, 8.2, 7.0)
2"	14.1	1.54 (d, 7.0)
CH <sub>3</sub> O-	52.3	3.78 (s)

## 实验部分

Bruker AV-400 核磁共振仪 (Varian Corporation, USA); 静电场轨道阱质谱 (Thermo Fisher Scientific, USA); Nicolet 6700 红外分光光度计 (Thermo Electron Co., USA); UV-3600 紫外分光光度计 (Shimadzu, Kyoto, Japan); GL-3000 制备高效液相色谱仪 (Gelai Precision Instruments Co., Ltd., Chengdu China); 薄层色谱硅胶 GF<sub>254</sub>; 柱色谱用硅胶 G (青岛海洋化工有限公司, 300~400 目、200~100 目); 柱色谱聚酰胺 (江苏长丰化工有限公司); MCI CHP-20P (75~150  $\mu\text{m}$ , 日本 Mitsubishi 公司); 其余试剂为分析纯; 金桂干燥花朵, 2019 年 8 月采自四川省成都市都江堰市, 经四川大学华西药学院天然药物学系黄静教授鉴定为金桂 *Osmanthus fragrans* var. *thunbergii*, 凭证标本 (GH20190901) 保存于四川大学华西药学院天然药物学系 (药学科教大楼 808 室)。

### 1 提取与分离

金桂干燥花朵 19 kg, 用 95% 乙醇 (40 L) 连续回流 2 h, 提取 2 次, 过滤, 滤液减压回收乙醇, 得到约为原体积 1/6 的浓缩液 (7 L)。浓缩液中加入等体积的水, 搅拌均匀后静置, 过滤, 得到滤液和沉淀 (940 g), 滤液进一步浓缩得到棕黑色浸膏 (397.6 g)。浸膏 (397.6 g) 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (20:1~0:1) 梯度洗脱, 得到 5 个部分 (Frs. 1~5)。Fr. 1 (64 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-乙酸乙酯 (10:1~0:1) 梯度洗脱, 得到 6 个部分 (Frs. 1-1~1-6)。将 Fr. 1-2 (10 g) 经聚酰胺柱色谱分离, 水、10%~90% 乙醇梯度洗脱, 得到 4 个部分 (Frs. 1-2-1~1-2-4)。Fr. 1-2-1 (1.5 g) 经硅胶柱色

谱、反相制备高效液相色谱分离得到化合物 **1** (47 mg)、**2** (52 mg)、**4** (20 mg) 和 **6** (7 mg)。Fr.1-2-2 (310 mg) 经反复硅胶柱色谱分离得到化合物 **8** (144 mg)。Fr.1-3 (6.3 g) 经聚酰胺色谱分离, 水、10%~50% 乙醇梯度洗脱, 得到 4 个部分 (Frs.1-3-1~1-3-4)。Fr.1-3-1 (1.4 g) 经反复硅胶柱色谱、反相制备高效液相色谱分离得到化合物 **5** (150 mg) 和 **7** (19 mg)。Fr.1-5 (7 g) 经聚酰胺色谱分离, 水、10%~50% 乙醇梯度洗脱, 得到 3 个部分 (Frs.1-5-1~1-5-3)。Fr.1-5-1 (1.2 g) 经反复硅胶柱色谱分离得到化合物 **3** (49 mg)。

## 2 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状液体, 薄层喷以 10% 硫酸乙醇溶液, 加热不显色; 薄层喷以碱性高锰酸钾, 显黄色;  $[\alpha]_D^{25} +30.3$  ( $c$  0.320,  $\text{CHCl}_3$ );  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}/\text{nm}$  (log $\epsilon$ ): 203 (3.76); 红外光谱  $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}/\text{cm}^{-1}$ : 2 925 ( $-\text{CH}_2-$ ), 1 744 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1 439 ( $\text{C}=\text{C}$ )。HR-ESI-MS:  $m/z$  211.096 8  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (计算值 211.097 0, 分子式  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4$ ),  $\Omega = 5$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 和  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 数据见表 1。

化合物 **2** [(*R,E*)-2,6-二甲基-辛-3,7-二烯-2,6-二醇]: 无色油状液体, 薄层喷以 10% 硫酸乙醇溶液, 加热显褐色。EI-MS:  $m/z$  171  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  5.91 (1H, dd,  $J = 17.3, 10.7$  Hz, 7-H), 5.70 (1H, d,  $J = 15.7$  Hz, 3-H), 5.61 (1H, dt,  $J = 15.7, 7.0$  Hz, 4-H), 5.20 (1H, d,  $J = 17.3$  Hz, 8 $\alpha$ -H), 5.05 (1H, d,  $J = 10.7$  Hz, 8 $\beta$ -H), 2.25 (2H, m, 5-H), 1.31 (6H, s, 1-, 1'-H), 1.27 (3H, s, 1''-H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  144.8 (C-7), 142.7 (C-3), 121.8 (C-4), 112.2 (C-8), 72.9 (C-6), 70.9 (C-2), 45.1 (C-5), 30.0 (C-1), 29.9 (C-1'), 27.5 (C-1'')。

化合物 **3** [(6*R*)-2,6-二甲基-辛-7-烯-2,3,6-三醇]: 无色油状液体, 薄层喷以 10% 硫酸乙醇溶液, 加热显褐色。EI-MS:  $m/z$  189  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  5.90 (1H, m, 7-H), 5.23 (1H, d,  $J = 17.4$  Hz, 8 $\alpha$ -H), 5.04 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz, 8 $\beta$ -H), 3.35 (1H, m, 3-H), 1.82 (1H, dt,  $J = 14.2, 7.4$  Hz, 5 $\alpha$ -H), 1.68 (1H, dt,  $J = 14.2, 7.4$  Hz, 5 $\beta$ -H), 1.56 (1H, m, 4 $\alpha$ -H), 1.41 (1H, m, 4 $\beta$ -H), 1.31 (3H, s, 1''-H), 1.20 (3H, s, 1-H), 1.15 (3H, s, 1'-H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  144.9 (C-7), 112.4 (C-8), 79.3 (C-3), 73.3 (C-2), 73.3 (C-6), 39.5 (C-5), 29.0 (C-1''), 26.6 (C-1'), 26.0 (C-4), 23.4 (C-1)。

化合物 **4** [2,4,4-三甲基-3-(3-氧代丁基)-环己-2-烯-1-酮]: 无色油状液体, 薄层喷以 10% 硫酸乙醇溶液, 加热显黄色。ESI-MS:  $m/z$  209.2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  2.56 (2H, m, 2''-H), 2.46 (4H, m, 6-, 1''-H), 2.17 (3H, s, 4''-H), 1.79 (2H, t,  $J = 6.8$  Hz, 5-H), 1.72 (3H, s, 1'-H), 1.14 (6H, s, 1'''-, 2'''-H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,

$\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  207.1 (C-3''), 198.8 (C-1), 163.5 (C-3), 131.4 (C-2), 42.4 (C-2''), 37.4 (C-5), 36.6 (C-4), 34.3 (C-6), 29.9 (C-4''), 26.8 (C-1'''), 26.8 (C-2'''), 24.2 (C-1''), 11.6 (C-1')。

化合物 **5** [(*S*)-2,4,4-三甲基-3-(3-羟基丁基)-环己-2-烯-1-酮]: 无色油状液体, 薄层喷以 10% 硫酸乙醇溶液, 加热显黄色。ESI-MS:  $m/z$  211.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  3.85 (1H, m, 3''-H), 2.44 (2H, dd,  $J = 7.5, 6.3$  Hz, 6-H), 2.39 (1H, m, 5 $\beta$ -H), 2.19 (1H, m, 5 $\alpha$ -H), 1.78 (2H, dd,  $J = 7.5, 6.3$  Hz, 1''-H), 1.75 (3H, s, 1'-H), 1.56 (2H, m, 2''-H), 1.23 (3H, d,  $J = 6.1$  Hz, 4''-H), 1.15 (3H, s, 2'''-H), 1.15 (3H, s, 1'''-H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  199.2 (C-1), 165.0 (C-3), 130.9 (C-2), 68.5 (C-3''), 38.0 (C-2''), 37.5 (C-1''), 36.5 (C-4), 34.3 (C-6), 27.0 (C-2'''), 27.0 (C-1'''), 27.0 (C-5), 23.6 (C-4''), 11.6 (C-1')。

化合物 **6** [(*R,E*)-2,4,4-三甲基-3-(3-羟基丁基-1-烯-1-基)-环己-2-烯-1-酮]: 无色油状液体, 薄层喷以 10% 硫酸乙醇溶液, 加热显浅黄色。ESI-MS:  $m/z$  209.2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  6.21 (1H, dt,  $J = 16.5, 1.2$  Hz, 1''-H), 5.69 (1H, dd,  $J = 16.2, 5.7$  Hz, 2''-H), 4.45 (1H, m, 3''-H), 2.50 (2H, dd,  $J = 7.5, 6.2$  Hz, 6-H), 1.83 (2H, dd,  $J = 7.5, 6.2$  Hz, 5-H), 1.79 (3H, d,  $J = 1.1$  Hz, 1'-H), 1.35 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz, 4''-H), 1.14 (3H, s, 1'''-H), 1.14 (3H, s, 2'''-H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  199.6 (C-1), 160.8 (C-3), 140.6 (C-2''), 130.1 (C-2), 125.3 (C-1''), 68.8 (C-3''), 37.4 (C-6), 35.6 (C-4), 34.4 (C-5), 27.4 (C-1'''), 27.4 (C-2'''), 23.7 (C-4''), 13.5 (C-1')。

化合物 **7** [(*S,E*)-3,5,5-三甲基-4-羟基-4-(3-氧代丁-1-烯-1-基)-环己-2-烯-1-酮]: 无色油状液体, 薄层喷以 10% 硫酸乙醇溶液, 加热显黄色。ESI-MS:  $m/z$  223.2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  6.83 (1H, d,  $J = 15.7$  Hz, 1''-H), 6.45 (1H, d,  $J = 15.7$  Hz, 2''-H), 5.94 (1H, s, 2-H), 2.48 (1H, d,  $J = 17.2$  Hz, 6 $\alpha$ -H), 2.31 (1H, d,  $J = 17.2$  Hz, 6 $\beta$ -H), 2.29 (3H, s, 4''-H), 1.87 (3H, d,  $J = 1.5$  Hz, 1'-H), 1.09 (3H, s, 1'''-H), 1.01 (3H, s, 2'''-H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  197.8 (C-1), 197.4 (C-3''), 161.0 (C-3), 145.4 (C-1''), 130.5 (C-2''), 127.8 (C-2), 79.3 (C-4), 49.7 (C-6), 41.6 (C-5), 28.4 (C-4''), 24.5 (C-2'''), 23.1 (C-1'''), 18.9 (C-1')。

化合物 **8** (对乙酰氧基苯乙醇): 无色油状液体, 薄层喷以 10% 硫酸乙醇溶液, 加热显浅黄色, EI-MS:  $m/z$  179  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{H}}$  7.06 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, 2-, 6-H), 6.78 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, 3-, 5-H), 4.24 (2H, t,  $J = 7.1$  Hz, 8-H), 2.86 (2H, t,  $J = 7.1$  Hz, 7-H), 2.05 (3H, s, 2'-H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  171.8

(C-1'), 154.7 (C-4), 130.1 (C-2), 130.1 (C-6), 129.6 (C-1), 115.5 (C-3), 115.5 (C-5), 65.6 (C-8), 34.3 (C-7), 21.1 (C-2')。

化合物**2**~**8**: 分别与文献对比, 最终分别确定为 (*R,E*)-2,6-二甲基-辛-3,7-二烯-2,6-二醇 (**2**)<sup>[11]</sup>、(*6R*)-2,6-二甲基-辛-7-烯-2,3,6-三醇 (**3**)<sup>[12]</sup>、2,4,4-三甲基-3-(3-氧代丁基)-环己-2-烯-1-酮 (**4**)<sup>[13]</sup>、(*S*)-2,4,4-三甲基-3-(3-羟基丁基)-环己-2-烯-1-酮 (**5**)<sup>[14]</sup>、(*R,E*)-2,4,4-三甲基-3-(3-羟基丁基)-1-烯-1-基)-环己-2-烯-1-酮 (**6**)<sup>[15]</sup>、(*S,E*)-3,5,5-三甲基-4-羟基-4-(3-氧代丁基-1-烯-1-基)-环己-2-烯-1-酮 (**7**)<sup>[16]</sup>和对乙酰氧基苯乙醇 (**8**)<sup>[17]</sup>。

**作者贡献:** 俞雅芮负责实验设计、实验实施以及文章的撰写, 刘梦影、黄娇参与数据分析, 黄静负责文章的审阅和提出论文写作的建议, 并最终定稿。

**利益冲突:** 作者声明无利益冲突。

## References

- [1] Zang DK, Xiang QB, Liu YL, et al. The studying history and the application to international cultivar registration authority of sweet osmanthus [J]. J Plant Resour Environ (植物资源与环境学报), 2003, 12: 49-53.
- [2] Liu J, Nakamura S, Xu B, et al. Chemical structures of constituents from the flowers of *Osmanthus fragrans* var. *aurantiacus* [J]. J Nat Med, 2015, 69: 135-141.
- [3] Machida K, Yamauchi M, Kurashina E, et al. Four new lignan glycosides from *Osmanthus fragrans* var. *aurantiacus* [J]. Helv Chim Acta, 2010, 93: 2164-2175.
- [4] Yin W, Song ZR, Liu JQ, et al. Chemical constituents of *Osmanthus fragrans* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2015, 40: 679-685.
- [5] Jeong DE, Shim SY, Lee M. Anti-inflammatory activity of phenylpropyl triterpenoids from *Osmanthus fragrans* var. *aurantiacus* leaves [J]. Int Immunopharmacol, 2020, 86: 1-7.
- [6] Xue TT, Zang HY, Li J, et al. Antioxidant activity of volatile oil from *Osmanthus fragrans in vitro* [J]. China Condiment (中国调味品), 2014, 39: 18-20.
- [7] Yang JY, Park JH, Chung N, et al. Inhibitory potential of constituents from *Osmanthus fragrans* and structural analogues against advanced glycation end products,  $\alpha$ -amylase,  $\alpha$ -glucosidase, and oxidative stress [J]. Sci Rep, 2017, 7: 45746.
- [8] Huang M, Liu M, Xu HR, et al. Studies on the chemical components of the roots of *Osmanthus fragrans* 'Rixianggui' (II) [J]. Chin J Synth Chem (合成化学), 2013, 21: 689-691.
- [9] Jiang HY, Zhong SY, Wu LP, et al. A new sesquiterpene glycoside from *Osmanthus fragrans* var. *aurantiacus* [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2019, 54: 2277-2281.
- [10] Li SY, Bai XM, Zhou FJ, et al. Study on the analgesic and anti-inflammation effects of a new component from the roots of *Osmanthus fragrans* 'rixianggui' [J]. Pharmacol Clin Chin Mater Med (中药药理与临床), 2016, 32: 38-41.
- [11] Tsankova E, Mustakerova E, Todorova M. Acyclic terpenoids from *Achillea depressa* Janka [J]. C R Acad Bulg Sci, 2003, 56: 51-54.
- [12] Detlef M. Linalool and cineole type glucosides from *Cunila spicata* [J]. Phytochemistry, 1995, 39: 1115-1118.
- [13] Lucimar P, Anita JM. Microbial monooxygenases applied to fragrance compounds [J]. J Mol Catal B Enzym, 2007, 44: 78-86.
- [14] Francisco AM, Rodney L, Rosa MV, et al. Bioactive apocarotenoids from *Tectona grandis* [J]. Phytochemistry, 2008, 69: 2708-2715.
- [15] Takahiro M, Seikou N, Souichi N, et al. Neolignan and megastigmane glucosides from the aerial parts of *Isodon japonicus* with cell protective effects on BaP-induced cytotoxicity [J]. Phytochemistry, 2017, 137: 101-108.
- [16] Wanda K, Klaudia M, Edward S. Norisoprenoids from aerial parts of *Cichorium pumilum* [J]. Biochem System Ecol, 2004, 32: 343-346.
- [17] Deepika S, Raghubind K. A new phenolic compound from the flowers of *Jasminum multiflorum* [J]. Chem Nat Compounds, 2014, 50: 48-49.