

• 化学 •

云南沉香茎皮化学成分及其抗炎活性研究

郑立霖^{1,2,3}, 胡栋宝⁴, 杨珺^{2,3}, 韩亚君², 孔清华², 段晓燕², 罗吉凤², 汪云松¹,
杨靖华^{1*}, 王跃虎^{2,3*}

(1. 云南大学 化学科学与工程学院 教育部自然资源药物化学重点实验室 云南省天然产物转化与应用重点实验室, 云南 昆明 650091; 2. 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 植物化学与天然药物重点实验室, 云南 昆明 650201;
3. 云南省东南亚生物多样性保护国际联合实验室, 云南 西双版纳 666100;
4. 玉溪师范学院 化学生物与环境学院, 云南 玉溪 653100)

[摘要] 瑞香科植物云南沉香 *Aquilaria yunnanensis* 的茎皮在民间用于治疗咳嗽,但其活性成分未见报道。该研究对云南沉香茎皮的化学成分进行分离和鉴定,并评价其对脂多糖(LPS)诱导的RAW264.7细胞中一氧化氮(NO)生成的抑制活性,旨在阐明云南沉香茎皮中的抗炎活性成分。通过柱色谱、高效液相色谱和重结晶等方法,从云南沉香茎皮乙醇提取物中分离得到22个化合物,包括1个新的降木脂素[(±)-1]经过对(±)-1进行手性拆分,得到(-)-1和(+)-1,采用电子圆二色谱(ECD)计算,确定了(-)-1和(+)-1的绝对构型分别是(-)-1-(7*R*,8*S*,8'*S*)-4-*O*-(1,3-二羟基丙-2-基)浙贝素和(+)-1-(7*S*,8*R*,8'*R*)-4-*O*-(1,3-二羟基丙-2-基)浙贝素;已知化合物包括(±)-浙贝素(2)、(+)-丁香树脂酚(3)、(+)-表丁香树脂素(4)、苔黑酚(5)、苔色酸(6)、苔色酸甲酯(7)、3,4-二羟基苯甲酸(8)、茶渍酸(9)、巴巴酸(10)、7β-羟基-β-谷甾醇(11)、β-谷甾醇(12)、豆甾醇(13)、过氧化麦角甾醇(14)、茺花素(15)、pilloin(16)、5-羟基-3',4',7-三甲氧基黄酮(17)、(-)-表儿茶素(18)、(-)-表儿茶素没食子酸酯(19)、鸢尾酚酮-2-*O*-α-L-吡喃鼠李糖苷(20)、2,3-二羟基丙基二十二酸酯(21)、1-*O*-亚麻酰基甘油(22)。活性测试结果显示,化合物4和22对NO生成抑制的IC₅₀分别为(32.82±1.04)、(18.50±0.95) μmol·L⁻¹,具有一定的抗炎活性。

[关键词] 瑞香科; 沉香属; 云南沉香; 咳嗽; 抗炎活性

Chemical constituents from stem bark of *Aquilaria yunnanensis* and their anti-inflammatory activities

ZHENG Li-lin^{1,2,3}, HU Dong-bao⁴, YANG Jun^{2,3}, HAN Ya-jun², KONG Qing-hua², DUAN Xiao-yan², LUO Ji-feng²,
WANG Yun-song¹, YANG Jing-hua^{1*}, WANG Yue-hu^{2,3*}

(1. Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resource, Ministry of Education, Yunnan Provincial Center for Research & Development of Natural Products, School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China;
2. Key Laboratory of Economic Plants and Biotechnology, Yunnan Key Laboratory for Wild Plant Resources, State Key Laboratory of Phytochemistry and Natural Medicines, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China;
3. Yunnan International Joint Laboratory of Southeast Asia Biodiversity Conservation, Xishuangbanna 666100, China;
4. School of Chemical Biology and Environment, Yuxi Normal University, Yuxi 653100, China)

[Abstract] The stem bark of *Aquilaria yunnanensis* (Thymelaeaceae) is traditionally used to treat cough and asthma in folk medicine. However, its active components have not been reported. In the present study, the chemical constituents of *A. yunnanensis*

[收稿日期] 2025-06-21

[基金项目] 国家自然科学基金项目(U23A20515, 82160661, 82460685); 云南省科技厅建设面向南亚东南亚科技创新中心专项(202203AP140007)

[通信作者] * 王跃虎, 副研究员, 主要从事民族药物学和民族植物学研究, E-mail: wangyuehu@mail.kib.ac.cn; * 杨靖华, 教授, 主要从事天然药物化学研究, E-mail: yangjh@ynu.edu.cn

[作者简介] 郑立霖, 硕士研究生, E-mail: 136084264@qq.com

stem bark were isolated and identified, and their inhibitory activities against nitric oxide (NO) production in RAW264.7 cells induced by lipopolysaccharide (LPS) were evaluated to clarify the anti-inflammatory components in the stem bark of *A. yunnanensis*. A total of 22 compounds, including a new norlignan [(±)-**1**], were isolated from the ethanolic extract of *A. yunnanensis* stem bark by column chromatography, high-performance liquid chromatography (HPLC), recrystallization, etc. Through chiral separation of (±)-**1**, (−)-**1** and (+)-**1** were obtained. Based on electronic circular dichroism (ECD) calculations, the absolute configurations of (−)-**1** and (+)-**1** were determined to be (−)-(7*R*,8*S*,8′*S*)-4-*O*-(1,3-dihydroxypropan-2-yl) zhebeiresinol and (+)-(7*S*,8*R*,8′*R*)-4-*O*-(1,3-dihydroxypropan-2-yl) zhebeiresinol. The known compounds included (±)-zhebeiresinol (**2**), (+)-syringaresinol (**3**), (+)-episyringaresinol (**4**), orcinol (**5**), orsellinic acid (**6**), methyl orsellinate (**7**), 3,4-dihydroxybenzoic acid (**8**), lecanoric acid (**9**), barbatric acid (**10**), 7β-hydroxy-β-sitosterol (**11**), β-sitosterol (**12**), stigmasterol (**13**), ergosterol peroxide (**14**), genkwanin (**15**), pilloin (**16**), 5-hydroxy-3′,4′,7-trimethoxyflavone (**17**), (−)-epicatechin (**18**), (−)-epicatechin gallate (**19**), tectorigenin 2-*O*-α-L-rhamnopyranoside (**20**), 2,3-dihydroxypropyl docosanoate (**21**), and 1-*O*-linolenoylglycerol (**22**). According to the bioassay testing results, compounds **4** and **22** which inhibited NO production with IC₅₀ values of (32.82±1.04) and (18.50±0.95) μmol·L⁻¹, respectively, exhibited anti-inflammatory activities.

[Key words] Thymelaeaceae; *Aquilaria*; *Aquilaria yunnanensis*; cough and asthma; anti-inflammatory activities

DOI: 10.19540/j.cnki.cjmm.20251104.201

云南沉香 *Aquilaria yunnanensis* S. C. Huang 是瑞香科沉香属植物, 产自云南省西双版纳、临沧等地^[1]。云南沉香茎皮可做造纸原料及人造棉原料, 茎皮药用能温中理气、健脾、益肾, 可治消化不良、胃胀、气痛等; 在云南耿马孟定民间用云南沉香茎皮治疗咳嗽^[1-2]。在目前的文献中, 尚未见关于云南沉香茎皮的化学成分及药理活性研究的报道。

哮喘可能由多种呼吸道炎症性疾病引起, 通常由细菌、病毒或支原体感染导致呼吸道黏膜的炎症^[3-4]。抑制一氧化氮(nitric oxide, NO)生成是作为药物抗炎活性的指标之一。NO 具有广泛而重要的生物学调控功能, 在炎症、肿瘤及心血管系统等方面具有重要作用。当免疫细胞遭受微生物内毒素、炎症介质等刺激时, 会大量生成诱导型一氧化氮合成酶(induced NO synthase, iNOS), 从而产生 NO 进行免疫应答。使用脂多糖(LPS)诱导巨噬细胞(如 RAW264.7 细胞系)产生炎症反应, 模拟体内炎症环境, 可检测抗炎药物对炎症因子的抑制作用^[5]。

云南沉香茎皮在民间被用于治疗哮喘, 为了阐述其物质基础, 探究其是否具有抗炎活性, 对云南沉香茎皮的化学成分进行分离、纯化, 评价化合物对 NO 生成的抑制活性。从云南沉香茎皮中分离并鉴定了 22 个化合物(图 1), 包括 1 个新的降木脂素类成分。

1 材料

V100 型圆二色光谱仪(英国 Applied Photophysics 公司); Jasco P-1020 型全自动数字旋光仪(日本 Jasco 公司); UV2401PC 型紫外-可见分光光度仪

(日本 Shimadzu 公司); DRX-500 MHz、Avance III 600 MHz、Ascend™ 800 MHz 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司, TMS 作为内标); 电喷雾电离质谱(ESI-MS)和高分辨电喷雾电离质谱(HR-ESI-MS)由 Agilent G6230 型质谱仪测定(美国 Agilent 公司); 电子轰击源质谱(EI-MS)由双聚焦质谱仪测定(美国 ThermoFisher Scientific 公司); Agilent UPLC-Q-TOF 液质联用仪(美国 Agilent 公司); Agilent 1200 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司), 配备二极管阵列检测器; YMC-Pack SIL-06 色谱柱(10.0 mm×250 mm, 5.0 μm; 日本 YMC 公司); Ultimate AQ-C₁₈ 色谱柱[7.8 mm×250 mm, 5.0 μm; 月旭科技(上海)股份有限公司]; Agilent Zorbax SB-C₁₈ 色谱柱(9.4 mm×250 mm, 5.0 μm; 美国 Agilent 公司); Agilent Zorbax SB-C₁₈ 色谱柱(4.6 mm×150 mm, 5.0 μm; 美国 Agilent 公司); Chiral CD-Ph 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5.0 μm; 日本 Shiseido 公司); 80~100、200~300、300~400 目正相硅胶(青岛美高集团有限公司); H 硅胶(青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20 凝胶(瑞士 GE Healthcare Bio-Sciences AB 公司); 反相(RP) C₁₈ 硅胶(日本 Fuji Silysia 化学公司); 薄层色谱(TLC)硅胶板(青岛美高化工有限公司), 显色剂为 5% 硫酸-乙醇溶液; 分析纯石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮和甲醇(重庆万盛川东化工有限公司); 色谱纯乙腈、甲醇、正己烷和异丙醇(德国 Merck 公司); 纯净水(杭州娃哈哈集团有限公司)。

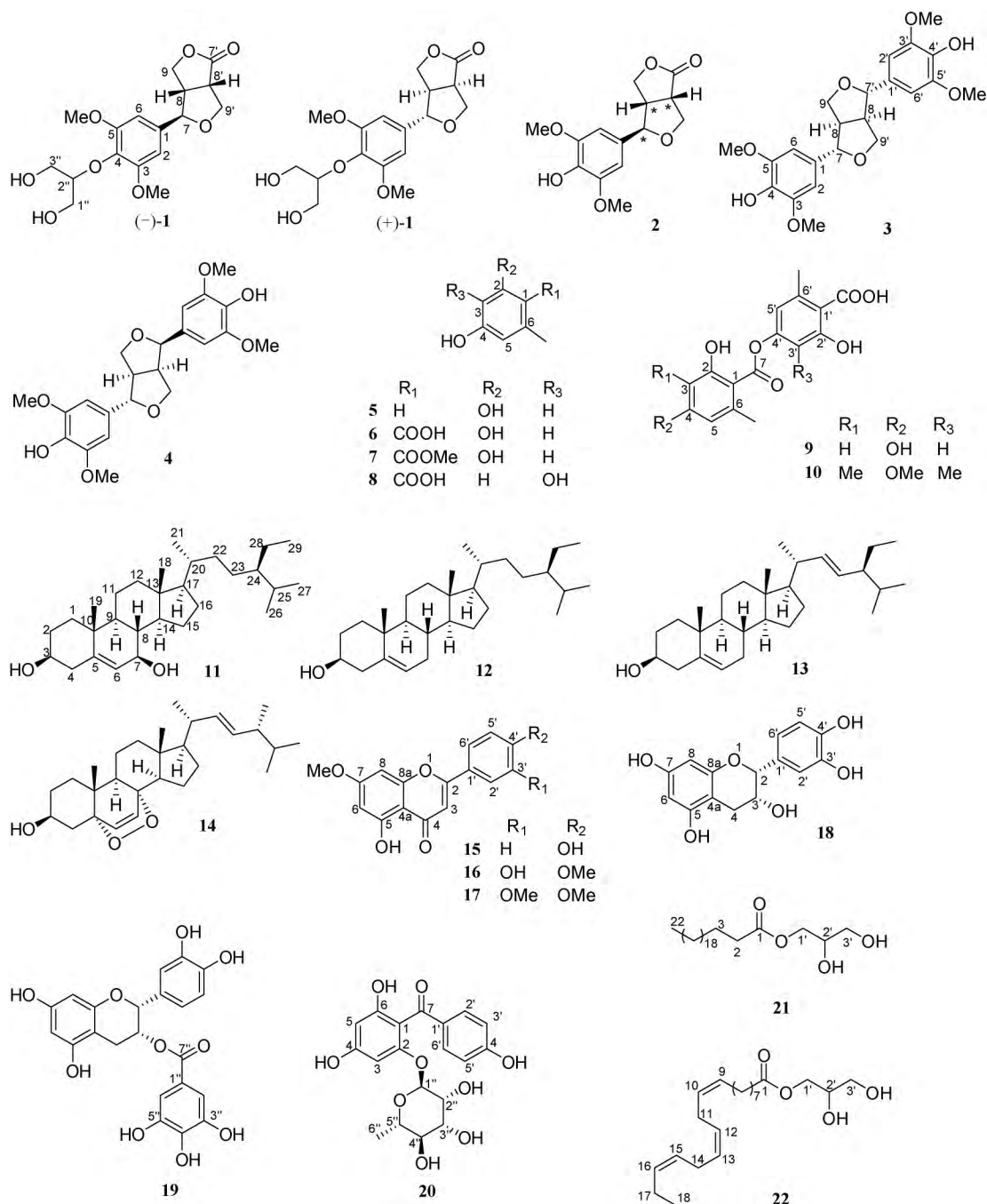


图 1 化合物 1~22 的结构

Fig.1 Structures of compounds 1-22

RAW264.7 小鼠单核巨噬细胞购自中国科学院上海细胞库; DMEM 培养基和胎牛血清购自上海道鹏生物科技有限公司; 格里斯试剂 (Griess reagent)、脂多糖 (LPS) 及对照药物 NG-甲基-L-精氨酸 (NG-mono-methyl-L-arginine L-NMMA) 购自美国 Sigma 公司。

云南沉香茎皮于 2024 年 4 月采自云南省西双

版纳傣族自治州勐海县。植物标本经中国科学院昆明植物研究所杨珺实验师鉴定为云南沉香 *A. yunnanensis* 标本 (No. YJ2024002) 存放于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。

2 方法

2.1 提取分离 将 1.8 kg 干燥的云南沉香茎皮粉

碎,用20 L的90%乙醇溶液,在60℃下超声提取3次,每次1 h,合并提取液,过滤除去滤渣。滤液在60℃条件下减压蒸馏除去溶剂,得到乙醇粗提物(170.0 g)。粗提物用250 mL蒸馏水制备为混悬液,依次加入等体积的石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取分离,在60℃条件下减压蒸馏除去溶剂后,得到石油醚萃取部分(27.3 g, A)、乙酸乙酯萃取部分(21.1 g, B)、正丁醇萃取部分(64.5 g, C)和萃取后剩余的水相部分(52.5 g, D)。

石油醚萃取部分(A)经过100~200目硅胶正相柱色谱(石油醚-乙酸乙酯1:0~0:1)梯度洗脱,得到5个组分(A1~A5)。

A2(4.7 g)经反相(RP) C_{18} 硅胶柱色谱(甲醇-水70:30~100:0)得到4个组分(A2.1~A2.4)。A2.1(2.0 g)经300~400目正相硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯20:1),再经甲醇重结晶后,得到化合物12(33.6 mg)。A2.3(1.1 g)经Sephadex LH-20凝胶柱色谱(MeOH),得到4个组分(A2.3.1~A2.3.4),A2.3.1(36.0 mg)经反相HPLC(SB- C_{18} 柱,9.4 mm×250 mm; 甲醇-水85:15,流速2 mL·min⁻¹)纯化后得到化合物13(2.1 mg, t_R =5.1 min)。A2.3.2(17.1 mg)经正相HPLC(YMC-Pack-SIL-06柱; 正己烷-异丙醇70:30,流速2 mL·min⁻¹)纯化后得到化合物14(11.9 mg, t_R =9.8 min)。

A3(4.0 g)经RP C_{18} 硅胶柱色谱(甲醇-水20:80~100:0)得到6个组分(A3.1~A3.6)。A3.3(143.1 mg)经甲醇重结晶后得到化合物21(10.0 mg)。结晶后的母液经Sephadex LH-20(MeOH)凝胶柱色谱除杂后,经反相HPLC(SB- C_{18} 柱,9.4 mm×250 mm; 甲醇-水85:15,流速2 mL·min⁻¹)纯化后得到化合物22(3.2 mg, t_R =18.7 min)。A3.4(82.4 mg)经Sephadex LH-20(MeOH)凝胶柱色谱除杂后,经正相HPLC(YMC-Pack-SIL-06柱; 正己烷-异丙醇60:40,流速2 mL·min⁻¹)纯化后得到化合物11(2.2 mg, t_R =10.2 min)。

乙酸乙酯萃取部分(B)经过100~200目硅胶正相柱色谱(二氯甲烷-甲醇1:0~0:1)梯度洗脱,并经TLC检测后合并得到8个组分(B1.1~B1.3、B2.1~B2.2、B3、B4、B5)。

B1.1(0.1 g)经甲醇重结晶后得到化合物10(39.5 mg)。B1.2(0.9 g)经RP C_{18} 硅胶柱色谱(甲醇-水10:90~100:0)得到9个组分(B1.2.1~

B1.2.9)。B1.2.2(15.8 mg)用甲醇重结晶后得到化合物7(8.5 mg)。B1.2.6(11.0 mg)用甲醇重结晶后得到化合物17(3.2 mg)。B1.2.7(32.7 mg)经反相HPLC(AQ- C_{18} 柱; 甲醇-水75:25,流速2 mL·min⁻¹)纯化后得到化合物16(3.4 mg, t_R =11.6 min)、15(1.8 mg, t_R =11.0 min)。B1.3(1.3 g)经RP C_{18} 硅胶柱色谱(甲醇-水10:90~100:0)得到7个组分(B1.3.1~B1.3.7)。B1.3.1(487.7 mg)用300~400目硅胶柱正相柱色谱(二氯甲烷-甲醇80:1~30:1),得到4个组分(B1.3.1.1~B1.3.1.4)。B1.3.1.1(157.4 mg)用H 硅胶柱正相柱色谱(石油醚-乙酸乙酯8:1)纯化得到化合物5(9.0 mg)。B1.3.1.2(197.2 mg)用二氯甲烷重结晶后得到化合物6(5.3 mg)。结晶后的母液经Sephadex LH-20(MeOH)凝胶柱色谱除杂后,经反相HPLC(AQ- C_{18} 柱; 甲醇-水40:60,流速2 mL·min⁻¹)纯化后得到化合物2(1.6 mg, t_R =6.7 min)、3(9.0 mg, t_R =27.2 min)、4(4.5 mg, t_R =39.1 min)。

B2.1(3.7 g)经RP C_{18} 硅胶柱色谱(甲醇-水10:90~100:0)得到8个组分(B2.1.1~B2.1.8)。B2.1.2(221.6 mg)经Sephadex LH-20(MeOH)凝胶柱色谱除杂后,经反相HPLC(AQ- C_{18} 柱; 甲醇-水28:72,流速2 mL·min⁻¹)纯化后得到(±)-1(3.4 mg, t_R =17.0 min),再经反相HPLC(Chiral CD-Ph柱; 甲醇-水40:60,流速1 mL·min⁻¹)分离后得到化合物(-)-1(0.3 mg, t_R =21.7 min)和(+)-1(0.8 mg, t_R =25.8 min)。B2.1.3(1.4 g)经Sephadex LH-20(MeOH)凝胶柱色谱后,得到3个组分(B2.1.3.1~B2.1.3.3)。B2.1.3.2(112.9 mg)用300~400目硅胶柱正相柱色谱(二氯甲烷-甲醇15:1)纯化,再经反相HPLC(AQ- C_{18} 柱; 甲醇-水30:70,流速2 mL·min⁻¹)纯化后得到化合物19(3.1 mg, t_R =8.4 min)、8(3.1 mg, t_R =11.0 min)、20(3.5 mg, t_R =18.9 min)。B2.1.4(193.2 mg)经甲醇重结晶后得到化合物9(12.6 mg); 剩余母液蒸干后(33.2 mg)经反相HPLC(AQ- C_{18} 柱; 甲醇-水35:65,流速2 mL·min⁻¹)纯化后得到化合物18(3.7 mg, t_R =7.4 min)。

2.2 ECD 计算

所有DFT和TD-DFT计算均在298 K条件下,在气相中使用Gaussian 09软件完成。构象搜索在分子力学理论水平上使用了MMFF力场进行^[6],选择相对能量在最低能量构象10 kcal·

mol^{-1} 以内的构象,并在 B3LYP/6-311+G^{**} 水平上进行了几何优化。所有最低能量的构象,它们对应于总 Boltzmann 分布的 99%,用于 ECD 光谱计算。每个构象的 Boltzmann 因子基于 Gibbs 自由能计算得出。在 B3LYP/6-311+G^{**} 理论水平上的振动分析未发现虚频,证实所考虑的构象是真正的能量最小值。TD-DFT 用于计算 B3LYP/6-311+G^{**} 水平上偶极速度形式的激发能(以 nm 为单位)和旋转强度 R 。

2.3 抗炎活性 将 RAW264.7 细胞接种至 96 孔板,用 $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ LPS 进行诱导刺激,同时加入待测化合物(终浓度 $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 处理,设置不含药物组和 L-NMMA 阳性药物组作对照。细胞过夜培养后,取培养基检测 NO,在 570 nm 处测定吸光度。在剩余培养基中加入 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-5-(3-carboxymethoxyphenyl)-2-(4-sulphophenyl)-2H-tetrazolium (MTS) 进行细胞存活率检测,排除化合物对细胞的毒性影响,计算 NO 生成抑制率 = $[(\text{非药物处理组 } A_{570 \text{ nm}} - \text{样品组 } A_{570 \text{ nm}}) / \text{非药物处理组 } A_{570 \text{ nm}}] \times 100\%$,按 Reed & Muench 法计算。

3 结构鉴定

化合物(±)-1 白色无定形粉末,ESI-MS m/z 377 $[\text{M}+\text{Na}]^+$,HR-ESI-MS m/z 377.1209 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NaO}_8$, 计算值 377.1207),确定其分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_8$,不饱和度为 7;UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$): 305 (3.09), 274 (3.40), 227 (3.95), 206 (4.53) nm。化合物(±)-1 的 ^1H -NMR 与 ^{13}C -NMR 数据(表 1)显示了 2 个芳香质子信号 [δ_{H} 6.74 (2H, s)], 6 个芳基碳信号 (δ_{C} 154.9 $\times 2$, 137.6, 136.7, 104.3 $\times 2$),说明该化合物含有 1 个 1,2,3,5-四取代的苯环。此外,还有 1 个羰基信号 (δ_{C} 181.0), 2 个甲氧基信号 [δ_{H} 3.87 (6H, s); δ_{C} 56.7 $\times 2$] 4 个连氧亚甲基信号 (δ_{C} 71.9, 71.3, 62.1 $\times 2$) 3 个次甲基信号 (δ_{C} 84.8,

49.8, 47.6), 其中 1 个连氧。与已知的降木脂素浙贝素的 NMR 数据^[7] 对比发现,除了多了 2 个连氧亚甲基信号 (δ_{C} 62.1 $\times 2$) 和 1 个连氧次甲基信号 (δ_{C} 84.8) 外,其余数据与 (±)-浙贝素(2) 基本一致,故确定该化合物的母核结构与 (±)-浙贝素一致,多出的片段推测为甘油片段。

表 1 化合物(±)-1 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据 (methanol- d_4 , 500/125 MHz)

Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound (±)-1 (methanol- d_4 , 500/125 MHz)

No.	δ_{H}	δ_{C}
1	—	137.6, C
2, 6	6.74, s	104.3, CH
3, 5	—	154.9, C
4	—	136.7, C
7	4.74, d (6.4)	87.6, CH
8	3.21, m	49.8, CH
9 β	4.56, dd (9.7, 6.8)	71.9, CH ₂
9 α	4.44, dd (9.7, 2.0)	
7'	—	181.0, C
8'	3.56, m	47.6, CH
9' β	4.33, dd (8.9, 8.4)	71.3, CH ₂
9' α	4.13, dd (8.9, 3.4)	
1'', 3''	3.75, d (4.9)	62.1, CH ₂
2''	4.00, m	84.8, CH
3, 5-OMe	3.87, s	56.7, CH ₃

根据化合物(±)-1 的 ^1H - ^1H COSY 相关(图 2),可以得到 2 个片段: $\text{H}_2-1''/\text{H}-2''/\text{H}_2-3''$ 和 $\text{H}-7/\text{H}-8/(\text{H}_2-9)/\text{H}-8'/\text{H}_2-9'$ 。根据 HMBC 相关(图 2),如 3, 5-OMe 与 C-3 和 C-5 相关, H-6 与 C-4 和 C-7 相关, H-7 与 C-6 相关, H-8 与 C-1 相关, H_2-9 与 C-7' 相关, H_2-9' 与 C-7' 相关,可以推测出化合物(±)-1 存在 (±)-浙贝素的骨架;根据 H-2'' 与 C-4 的 HMBC 相关,推测甘油片段连接在 C-4 位。

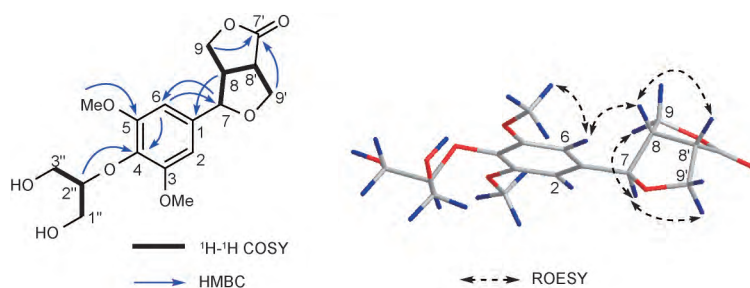


图 2 化合物(±)-1 关键的 2D NMR 相关

Fig.2 Key 2D NMR correlations of compound (±)-1

根据 ROESY 相关(图 2) 和 ^1H -NMR 谱中氢的偶合常数(表 1), 推断化合物(±)-1 的相对构型。通过 H-6/H-8 和 H-8/H-8' 的相关, 推测 H-8 和 H-8', 以及 C-7-C-1 键取向相同, 假定为 β 取向, 则 H-7 为 α 取向。上述 ROESY 相关, 与已知化合物 glaberride I 4-O- β -D-glucopyranoside 的相关类似^[8]。进一步, 将化合物(±)-1 核磁共振氢谱中各氢的偶合常数, 与化合物 2 氢谱中对应位置上各氢的偶合常数进行对比, 发现 2 个化合物对应位置上各氢的偶合常数基本上是一致的, 所以推测化合物(±)-1 的相对构型与化合物 2 是一致的。

将化合物(±)-1 用手性柱进行检测, 发现其是 1 对对映异构体的混合物。在进行手性拆分后, 得到(-)-1 和(+)-1。化合物(-)-1, 白色无定形粉末, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -35° (c 0.03, MeOH); ECD (0.424 mmol $\cdot$ L $^{-1}$, MeOH) λ_{max} ($\Delta\epsilon$): 278 (-0.24), 212 (-3.31) nm。化合物(+)-1, 白色无定形粉末, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ $+11^\circ$ (c 0.08, MeOH); ECD (0.593 mmol $\cdot$ L $^{-1}$, MeOH) λ_{max} ($\Delta\epsilon$): 274 (+0.14), 211 (+2.44) nm。

经过 ECD 计算(图 3), 发现(-)-1 的 ECD 图谱与计算的(7R, 8S, 8'S)-1 的 ECD 图谱一致, (+)-1 的 ECD 图谱与计算的(7S, 8R, 8'R)-1 的 ECD 图谱一致, 从而确定了(-)-1 和(+)-1 的绝对构型, 即(-)-(7R, 8S, 8'S)-4-O-(1, 3-二羟基丙-2-基) 浙贝素和(+)-(7S, 8R, 8'R)-4-O-(1, 3-二羟基丙-2-基) 浙贝素。

化合物 2 白色粉末, ESI-MS m/z 303 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ 。 ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ_{H} : 8.36 (1H, s, 4-OH), 6.63 (2H, s, H-2, 6), 4.63 (1H, d, $J=6.4$ Hz, H-7), 4.48 (1H, dd, $J=9.5, 6.8$ Hz, H-9a), 4.35 (1H, dd, $J=9.5, 1.9$ Hz, H-9b), 4.20 (1H, dd, $J=9.0, 8.6$ Hz, H-9'a), 3.93 (1H, dd, $J=9.0, 3.4$ Hz, H-9'b), 3.75 (6H, s, 3, 5-OMe), 3.58 (1H, m, H-8'), 3.13 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ_{C} : 178.8 (C-7'), 147.9 (C-3, 5), 135.1 (C-4), 130.0 (C-1), 103.6 (C-2, 6), 85.7 (C-7), 70.2 (C-9), 69.4 (C-9'), 56.0 (3, 5-OMe), 47.6 (C-8'), 45.8 (C-8)。通过与文献数据对比^[7], 鉴定该化合物为(±)-浙贝素 [(±)-zhebeiresinol] 其 ECD 谱中无 Cotton 效应, 推测为消旋体, 因化合物量少, 没有进行手性拆分。

化合物 3 白色粉末, ESI-MS m/z 441 $[\text{M} +$

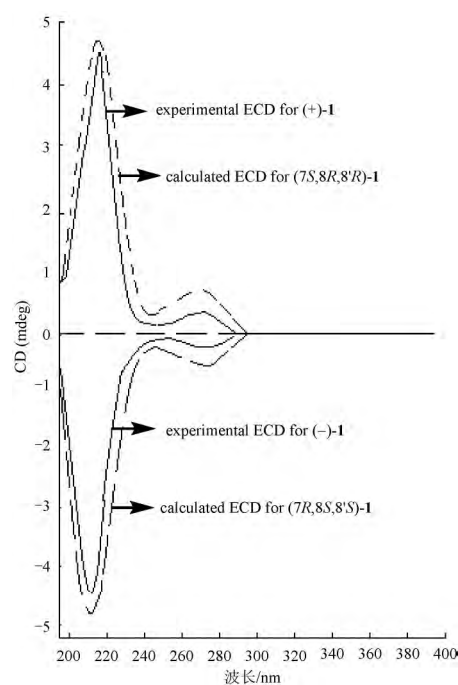


图 3 化合物(-)-1 和(+)-1 的实验 ECD 图以及(-)-(7R, 8S, 8'S)-1 和(+)-(7S, 8R, 8'R)-1 的计算 ECD 图

Fig.3 Experimental ECD spectra for (-)-1 and (+)-1 and calculated ECD spectra for (-)-(7R, 8S, 8'S)-1 and (+)-(7S, 8R, 8'R)-1

$\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ $+10^\circ$ (c 0.2, MeOH)。 ^1H -NMR (methanol- d_4 , 500 MHz) δ_{H} : 6.66 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.72 (2H, d, $J=4.6$ Hz, H-7, 7'), 4.27 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.88 (2H, dd, $J=9.4, 3.4$ Hz, H-9b, 9'b), 3.84 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OMe), 3.14 (2H, m, H-8, 8'), ^{13}C -NMR (methanol- d_4 , 125 MHz) δ_{C} : 149.3 (C-3, 3', 5, 5'), 136.2 (C-4, 4'), 133.1 (C-1, 1'), 104.5 (C-2, 2', 6, 6'), 87.6 (C-7, 7'), 72.8 (C-9, 9'), 56.8 (3, 3', 5, 5'-OMe), 55.5 (C-8, 8')。通过与文献数据进行对比^[9], 鉴定该化合物为(+)-丁香树脂酚 [(+)-syringaresinol]。

化合物 4 白色粉末, ESI-MS m/z 417 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ $+6^\circ$ (c 0.1, MeOH)。 ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ_{H} : 6.60 (2H, s, H-2, 6), 6.58 (2H, s, H-2', 6'), 4.85 (1H, d, $J=5.2$ Hz, H-7'), 4.41 (1H, d, $J=7.1$ Hz, H-7), 4.13 (1H, d, $J=9.4$ Hz, H-9'b), 3.90 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OMe), 3.86 (1H, m, H-9b), 3.83 (1H, m, H-9'a), 3.33 (1H, m, H-9a), 3.31 (1H, m, H-8'), 2.89 (1H, m,

H-8); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ_{C} : 147.1 (C-3, 5), 147.0 (C-3', 5'), 134.4 (C-1), 133.7 (C-4), 132.2 (C-4'), 129.5 (C-1'), 102.8 (C-2, 6), 102.3 (C-2', 6'), 88.0 (C-7), 82.0 (C-7'), 71.0 (C-9'), 69.7 (C-9), 56.4 (3, 3', 5, 5'-OMe), 54.6 (C-8), 50.1 (C-8')。通过与文献数据对比^[10], 鉴定该化合物为(+)-表丁香脂素 [(+)-episyngaresinol]。

化合物5 浅黄色油状, EI-MS m/z 124 [$\text{M}]^+$ (100), 123 (57), 95 (16), 分子式 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (methanol- d_4 , 500 MHz) δ_{H} : 6.11 (2H, m, H-1, 5), 6.06 (1H, t, $J=2.3$ Hz, H-3), 2.17 (3H, s, H₃-6); ^{13}C -NMR (methanol- d_4 , 125 MHz) δ_{C} : 159.3 (C-2, 4), 141.1 (C-6), 108.5 (C-1, 5), 100.7 (C-3), 21.6 (6-Me)。通过与文献数据对比^[11], 鉴定该化合物为荜黑酚 (orcinol)。

化合物6 白色块状结晶(二氯甲烷), ESI-MS m/z 167 [$\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (methanol- d_4 , 500 MHz) δ_{H} : 6.18 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-5), 6.12 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-3), 2.47 (3H, s, 6-Me); ^{13}C -NMR (methanol- d_4 , 125 MHz) δ_{C} : 175.0 (C-7), 167.0 (C-4), 163.7 (C-2), 145.3 (C-6), 112.3 (C-5), 105.4 (C-1), 101.6 (C-3), 24.3 (6-Me)。通过与文献数据对比^[11], 鉴定该化合物为荜色酸 (orsellinic acid)。

化合物7 白色颗粒结晶(甲醇), ESI-MS m/z 181 [$\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (methanol- d_4 , 500 MHz) δ_{H} : 6.19 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-5), 6.15 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-3), 3.88 (3H, s, 7-OMe), 2.43 (3H, s, 6-Me); ^{13}C -NMR (methanol- d_4 , 125 MHz) δ_{C} : 173.4 (C-7), 166.1 (C-4), 163.8 (C-2), 144.5 (C-6), 112.4 (C-5), 105.7 (C-1), 101.7 (C-3), 52.1 (7-OMe), 24.5 (6-Me)。通过与文献数据对比^[12], 鉴定该化合物为荜色酸甲酯 (methyl orsellinate)。

化合物8 白色粉末, ESI-MS m/z 153 [$\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (methanol- d_4 , 500 MHz) δ_{H} : 7.42 (1H, s, H-2), 7.40 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 6.78 (1H, dd, $J=7.9, 0.7$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (methanol- d_4 , 125 MHz) δ_{C} : 170.2 (C-7), 151.5 (C-4), 146.1 (C-3), 123.9 (C-6), 123.1 (C-1), 117.7 (C-2), 115.7 (C-5)。通过与文献数据对比^[13], 鉴定该化合物为3,4-二羟基苯甲酸(3,4-di-

hydroxybenzoic acid)。

化合物9 白色粉末, ESI-MS m/z 317 [$\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$ 。 ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ_{H} : 10.32 (1H, s, 2, 2'-OH), 10.03 (1H, s, 4, 4'-OH), 6.60 (2H, m, H-5, 5'), 6.20 (2H, m, H-3, 3'), 2.35 (3H, s, 6-Me), 2.33 (3H, s, 6'-Me); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ_{C} : 170.7 (C-7'), 167.2 (C-7), 161.2 (C-4), 160.1 (C-2), 158.9 (C-2'), 152.3 (C-4'), 140.4 (C-6), 139.5 (C-6'), 116.7 (C-1'), 114.8 (C-5'), 109.9 (C-5), 108.3 (C-1), 107.4 (C-3'), 100.5 (C-3), 21.4 (6'-Me), 21.0 (6-Me)。通过与文献数据对比^[14], 鉴定该化合物为茶渍酸 (lecanoric acid)。

化合物10 粉白色粉末, ESI-MS m/z 359 [$\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_7$ 。 ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ_{H} : 10.70 (1H, s, 2-OH), 6.68 (1H, s, H-5'), 6.59 (1H, s, H-5), 3.85 (3H, s, 4-OMe), 2.55 (3H, s, 3-Me), 2.46 (3H, s, 3'-Me), 1.99 (3H, s, 6-Me), 1.98 (3H, s, 6'-Me); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ_{C} : 173.2 (C-7'), 168.6 (C-7), 161.3 (C-2), 161.1 (C-2'), 159.4 (C-4), 151.9 (C-4'), 139.0 (C-6), 139.0 (C-6'), 116.1 (C-1), 115.8 (C-1'), 111.5 (C-3'), 110.1 (C-3), 107.1 (C-5'), 106.4 (C-5), 55.8 (4-OMe), 23.1 (3'-Me), 22.8 (3-Me), 9.1 (6'-Me), 8.1 (6-Me)。通过与文献数据对比^[15], 鉴定该化合物为巴巴酸 (barbatic acid)。

化合物11 白色块状结晶(甲醇), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -26^\circ$ (c 0.2, MeOH), ESI-MS m/z 429 [$\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (methanol- d_4 , 500 MHz) δ_{H} : 5.25 (1H, t, $J=1.8$ Hz, H-6), 3.72 (1H, ddd, $J=8.2, 2.0, 2.0$ Hz, H-7), 3.42 (1H, m, H-3), 2.25 (1H, m, H-4), 2.21 (1H, m, H-4), 2.05 (1H, ddd, $J=12.7, 3.5, 3.5$ Hz, H-12), 1.87 (3H, m, H-1, 15, 16), 1.81 (1H, m, H-2), 1.70 (1H, m, H-25), 1.57 (1H, m, H-11), 1.52 (1H, m, H-11), 1.51 (1H, m, H-2), 1.44 (2H, m, H-8, 15), 1.38 (2H, m, H-20, 22), 1.32 (1H, m, H-28), 1.30 (1H, m, H-16), 1.27 (1H, m, H-28), 1.22 (2H, m, H-23), 1.16 (1H, m, H-12), 1.15 (1H, m, H-14), 1.10 (1H, m, H-17), 1.07 (3H, s, H₃-19), 1.06 (1H, m, H-1), 1.05 (1H, m, H-22), 1.04 (1H, m, H-9), 0.96 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H₃-21), 0.95 (1H, m, H-24), 0.87 (3H, t, $J=$

7.4 Hz, H_3 -29), 0.86 (3H, d, J = 6.8 Hz, H_3 -27), 0.84 (3H, d, J = 6.8 Hz, H_3 -26), 0.73 (3H, s, H_3 -18); ^{13}C -NMR (methanol- d_4 , 125 MHz) δ_{C} : 144.1 (C-5), 127.5 (C-6), 73.8 (C-7), 72.1 (C-3), 57.8 (C-14), 56.9 (C-17), 50.1 (C-9), 47.3 (C-24), 44.0 (C-13), 42.6 (C-4), 41.2 (C-8), 41.0 (C-12), 38.2 (C-1), 37.6 (C-10), 37.5 (C-20), 35.1 (C-22), 32.3 (C-2), 30.4 (C-25), 29.7 (C-16), 27.4 (C-15), 27.2 (C-23), 24.2 (C-28), 22.3 (C-11), 20.2 (C-27), 19.5 (C-19), 19.4 (C-21, 26), 12.3 (C-18, 29)。该化合物的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据归属是经过 2D NMR 相关确定的,并通过与文献数据对比^[16] 鉴定该化合物为 7 β -羟基- β -谷甾醇 (7 β -hydroxy- β -sitosterol)。

化合物 12 白色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z 437 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -24° (c 0.2, MeOH)。 ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ_{H} : 5.34 (1H, m, H-6), 3.52 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, s, H_3 -19), 0.91 (3H, d, J = 6.5 Hz, H_3 -21), 0.84 (3H, t, J = 7.6 Hz, H_3 -29), 0.83 (3H, d, J = 6.6 Hz, H_3 -26), 0.81 (3H, d, J = 6.8 Hz, H_3 -27), 0.67 (3H, s, H_3 -18); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ_{C} : 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 56.8 (C-14), 56.1 (C-17), 50.1 (C-9), 45.8 (C-4), 42.3 (C-13), 39.8 (C-12), 37.3 (C-24), 36.5 (C-1), 36.2 (C-10), 34.0 (C-22), 31.9 (C-8), 31.9 (C-20), 31.7 (C-7), 29.2 (C-16), 28.9 (C-2), 28.3 (C-11), 26.1 (C-15), 24.3 (C-23), 23.1 (C-27), 21.1 (C-28), 19.8 (C-19), 19.4 (C-21), 19.0 (C-25), 18.8 (C-29), 12.0 (C-26), 11.9 (C-18)。通过与文献数据对比^[17] 鉴定该化合物为 β -谷甾醇 (β -sitosterol)。

化合物 13 白色粉末, ESI-MS m/z 435 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -48° (c 0.1, MeOH)。 ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ_{H} : 5.35 (1H, dt, J = 5.4, 1.9 Hz, H-5), 5.15 (1H, dd, J = 15.2, 8.6 Hz, H-23), 5.01 (1H, dd, J = 15.1, 8.7 Hz, H-22), 3.52 (1H, tt, J = 11.1, 4.7 Hz, H-3), 1.03~1.00 (6H, m, H_3 -21, 18), 0.84 (3H, d, J = 6.4 Hz, H_3 -29), 0.80 (6H, dd, J = 8.2, 6.8 Hz, H_3 -26, 27), 0.70 (3H, s, H_3 -19); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ_{C} : 140.8 (C-5), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 56.9 (C-14), 56.0 (C-17), 51.3 (C-

9), 50.2 (C-24), 42.3 (C-13), 42.2 (C-4), 40.5 (C-20), 39.7 (C-12), 37.3 (C-11), 36.5 (C-10), 31.9 (C-2), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 31.7 (C-25), 28.9 (C-16), 25.4 (C-28), 24.4 (C-15), 21.2 (C-21), 21.1 (C-11), 21.1 (C-26), 19.4 (C-27), 19.0 (C-19), 12.3 (C-18), 12.1 (C-29)。通过与文献数据对比^[18] 鉴定该化合物为豆甾醇 (stigmasterol)。

化合物 14 白色粉末, ESI-MS m/z 451 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -1° (c 0.3, MeOH)。 ^1H -NMR (pyridine- d_5 , 500 MHz) δ_{H} : 6.52 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-7), 6.31 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 5.26 (1H, dd, J = 15.3, 7.7 Hz, H-23), 5.18 (1H, dd, J = 15.3, 8.3 Hz, H-22), 4.37 (1H, m, H-3), 2.45 (1H, m, H-4), 2.27 (1H, dd, J = 13.7, 11.9 Hz, H-4), 2.16 (1H, m, H-1), 2.07 (1H, m, H-2), 1.99 (1H, m, H-20), 1.86 (1H, m, H-24), 1.84 (2H, m, H-2, 12), 1.70 (1H, m, H-1), 1.67 (1H, m, H-16), 1.66 (1H, m, H-11), 1.64 (1H, m, H-14), 1.60 (1H, m, H-9), 1.47 (1H, m, H-11), 1.45 (1H, m, H-25), 1.42 (1H, m, H-15), 1.31 (1H, m, H-16), 1.13 (1H, m, H-17), 1.12 (1H, m, H-15), 1.11 (1H, m, H-12), 1.02 (3H, d, J = 6.6 Hz, H_3 -21), 0.95 (3H, d, J = 6.8 Hz, H_3 -28), 0.89 (3H, s, H_3 -19), 0.86 (3H, d, J = 6.7 Hz, H-26), 0.85 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-27), 0.77 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (pyridine- d_5 , 125 MHz) δ_{C} : 136.2 (C-6), 136.0 (C-22), 132.3 (C-23), 131.0 (C-7), 82.3 (C-5), 79.3 (C-8), 65.9 (C-3), 56.3 (C-17), 52.2 (C-14), 51.9 (C-9), 44.7 (C-13), 43.1 (C-24), 40.1 (C-20), 39.6 (C-12), 38.3 (C-4), 37.5 (C-10), 35.5 (C-1), 33.4 (C-25), 31.3 (C-2), 29.1 (C-16), 23.7 (C-15), 21.2 (C-11), 21.1 (C-21), 20.2 (C-26), 19.9 (C-27), 18.4 (C-19), 17.9 (C-28), 13.0 (C-18)。该化合物的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据归属是经过 2D NMR 相关确定的,并通过与文献数据对比^[19] 鉴定该化合物为过氧化麦角甾醇 (ergosterol pero-xide)。

化合物 15 黄色粉末, ESI-MS m/z 283 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz) δ_{H} : 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.38 (1H, s, 4'-OH), 7.97 (2H, m, H-2', 6'), 6.92 (2H, m, H-3',

5') 6.84 (1H, s, H-3), 6.76 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-8), 6.37 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-6), 3.86 (3H, s, 7-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ_{C} : 182.0 (C-4), 165.2 (C-7), 164.1 (C-2), 161.3 (C-8a), 161.2 (C-4'), 157.3 (C-5), 128.6 (C-2', 6'), 121.1 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 104.7 (C-4a), 103.0 (C-3), 98.0 (C-6), 92.7 (C-8), 56.1 (7-OMe)。通过与文献数据对比^[20], 鉴定该化合物为芫花素 (genkwanin)。

化合物 16 黄色粉末, ESI-MS m/z 337 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (pyridine- d_5 , 500 MHz) δ_{H} : 7.91 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-2'), 7.59 (1H, dd, $J=8.5, 2.3$ Hz, H-6'), 7.10 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.02 (1H, s, H-3), 6.61 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 6.62 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 3.75 (3H, s, 7-OMe), 3.79 (3H, s, 4'-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (pyridine- d_5 , 125 MHz) δ_{C} : 182.2 (C-4), 165.2 (C-7), 164.1 (C-2), 162.0 (C-5), 157.5 (C-8a), 151.4 (C-4'), 148.0 (C-3'), 123.9 (C-1'), 123.0 (C-4a), 118.2 (C-6'), 113.9 (C-2'), 111.5 (C-5'), 104.2 (C-3), 98.0 (C-6), 92.2 (C-8), 55.3 (7-OMe), 55.2 (4'-OMe)。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据归属是经过 2D NMR 相关确定的, 并通过与文献数据对比^[21] 鉴定该化合物为 pilloin。

化合物 17 浅黄色粉末, ESI-MS m/z 329 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ_{H} : 12.79 (1H, s, 5-OH), 7.52 (1H, dd, $J=8.5, 2.1$ Hz, H-6'), 7.34 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 6.98 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.58 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-8), 6.37 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-6), 3.98 (3H, s, 7-OMe), 3.97 (3H, s, 3'-OMe), 3.89 (3H, s, 4'-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ_{C} : 182.4 (C-4), 165.5 (C-7), 164.0 (C-2), 162.2 (C-5), 157.7 (C-8a), 152.3 (C-4'), 149.3 (C-3'), 123.8 (C-1'), 120.1 (C-6'), 111.2 (C-5'), 108.8 (C-2'), 105.6 (C-4a), 104.7 (C-3), 98.1 (C-6), 92.7 (C-8), 56.1 (5'-OMe), 56.1 (4'-OMe), 55.8 (7-OMe)。通过与文献数据对比^[22], 鉴定该化合物为 5-羟基-3', 4', 7-三甲氧基黄酮 (5-hydroxy-3', 4', 7-trimethoxyflavone)。

化合物 18 白色粉末, ESI-MS m/z 313 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -78^\circ$ (c 0.1, MeOH)。

$^1\text{H-NMR}$ (methanol- d_4 , 500 MHz) δ_{H} : 6.96 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.79 (1H, dd, $J=8.1, 2.0$ Hz, H-6'), 6.75 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-3'), 5.93 (1H, d, $J=2.7$ Hz, H-8), 5.90 (1H, d, $J=2.7$ Hz, H-6), 4.81 (1H, m, H-3), 4.17 (1H, m, H-2), 2.85 (1H, dd, $J=16.7, 4.6$ Hz, H-4a), 2.72 (1H, dd, $J=16.7, 3.1$ Hz, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (methanol- d_4 , 125 MHz) δ_{C} : 158.0 (C-7), 157.7 (C-8a), 157.4 (C-5), 146.0 (C-5'), 145.8 (C-4'), 132.3 (C-1'), 119.4 (C-2'), 115.9 (C-3'), 115.3 (C-6'), 100.1 (C-4a), 96.4 (C-6), 95.9 (C-8), 79.9 (C-3), 67.5 (C-2), 29.3 (C-4)。通过与文献数据对比^[23], 鉴定该化合物为 (-)-表儿茶素 [(-)-epicatechin]。

化合物 19 白色粉末, ESI-MS m/z 465 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -187^\circ$ (c 0.1, MeOH)。 $^1\text{H-NMR}$ (methanol- d_4 , 600 MHz) δ_{H} : 6.94 (3H, m, H-2', 3'', 5''), 6.80 (1H, m, H-6'), 6.69 (1H, m, H-5'), 5.96 (2H, br s, H-6, 8), 5.52 (1H, br s, H-3), 5.03 (1H, br s, H-2), 2.99 (1H, m, H-4a), 2.84 (1H, m, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (methanol- d_4 , 150 MHz) δ_{C} : 167.6 (C-7''), 157.9 (C-7), 157.3 (C-8a), 146.3 (C-3'', 5''), 146.0 (C-3'), 146.0 (C-4'), 139.8 (C-4''), 131.5 (C-1'), 121.5 (C-1''), 119.4 (C-6'), 116.0 (C-5'), 115.1 (C-2'), 110.2 (C-2'', 6''), 99.4 (C-4a), 96.5 (C-6), 95.9 (C-8), 78.7 (C-2), 70.0 (C-3), 26.9 (C-4)。通过与文献数据对比^[24], 鉴定该化合物为 (-)-表儿茶素没食子酸酯 [(-)-epicatechin gallate]。

化合物 20 黄色粉末, ESI-MS m/z 415 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_9$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -3^\circ$ (c 0.1, MeOH)。 $^1\text{H-NMR}$ (methanol- d_4 , 500 MHz) δ_{H} : 7.58 (2H, br d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, br d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.26 (1H, br s, H-3), 5.20 (1H, br s, H-1''), 3.42 (1H, m, H-5''), 3.38 (1H, m, H-2''), 3.27 (1H, t, $J=9.5$ Hz, H-4''), 3.10 (1H, dd, $J=9.5, 3.3$ Hz, H-3''), 1.18 (3H, d, $J=6.2$ Hz, H-3-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (methanol- d_4 , 125 MHz) δ_{C} : 197.6 (C-7), 163.9 (C-4), 163.9 (C-4'), 158.5 (C-2, 6), 132.8 (C-2', 6'), 132.7 (C-1'), 116.3 (C-3', 5'), 109.3 (C-1), 100.5 (C-1''), 98.1 (C-5), 95.8 (C-3), 73.6 (C-4''), 71.9 (C-3''), 71.6 (C-2''), 70.8 (C-5''), 18.0 (C-6'')。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据归属

是经过 2D NMR 相关确定的,并通过与文献数据对比^[25] 鉴定该化合物为鸢尾酚酮-2-O- α -L-吡喃鼠李糖苷(iriflophenone 2-O- α -L-rhamnopyranoside)。

化合物 21 白色粉末,ESI-MS m/z 437 $[M + Na]^+$,分子式 $C_{25}H_{50}O_4$ 。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ_H : 4.21 (1H, dd, $J = 11.7, 4.6$ Hz, H-1'a), 4.15 (1H, dd, $J = 11.7, 6.1$ Hz, H-1'b), 3.93 (1H, m, H-2'), 3.70 (1H, dd, $J = 11.4, 4.0$ Hz, H-3'b), 3.60 (1H, dd, $J = 11.4, 5.8$ Hz, H-3'a), 2.35 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H₂-2), 0.88 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H₃-22); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ_C : 70.3 (C-1), 65.2 (C-2'), 63.3 (C-1'), 34.2 (C-3'), 31.9 (C-2), 29.7 (C-20), 29.4 (C-4' ~ 19'), 24.9 (C-3), 22.7 (C-21), 14.1 (C-22)。通过与文献数据对比^[26], 鉴定该化合物为 2,3-二羟基丙基二十二酸酯(2,3-di-hydroxypropyl docosanoate)。

化合物 22 无色油状,ESI-MS m/z 375 $[M + Na]^+$,分子式 $C_{21}H_{36}O_4$ 。¹H-NMR (methanol- d_4 , 500 MHz) δ_H : 5.42 ~ 5.26 (6H, m, H-9, 10, 12, 13, 15, 16), 4.14 (1H, dd, $J = 11.4, 4.4$ Hz, H-1'a), 4.05 (1H, dd, $J = 11.4, 6.3$ Hz, H-1'b), 0.98 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H₃-18); ¹³C-NMR (methanol- d_4 , 125 MHz) δ_C : 175.5 (C-1), 132.7 (C-9), 131.1 (C-16), 129.2 (C-15), 129.2 (C-10), 128.9 (C-12), 128.2 (C-13), 71.1 (C-2'), 66.5 (C-1'), 64.1 (C-3'), 34.9 (C-2), 30.2 ~ 30.8 (C-4, 5, 6, 7), 28.1 (C-8), 26.5 (C-11), 26.0 (C-14), 23.7 (C-3), 21.5 (C-17), 14.6 (C-18)。通过与文献数据对比^[27], 鉴定该化合物为 1-O-亚麻酰基甘油(1-O-linolenoylglycerol)。

4 抗炎实验结果

通过测试化合物对 LPS 诱导的 RAW264.7 细胞中 NO 生成量的影响,评价了云南沉香茎皮中分离化合物的抗炎活性(表 2)。(+) -表丁香脂素(4)和 1-O-亚麻酰基甘油(22) 具有较好的 NO 生成抑制活性,其 IC₅₀ 分别为(32.82±1.04)、(18.50±0.95) $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 阳性对照为 L-NMMA,其 IC₅₀ 为(44.60±1.00) $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 其余化合物在 50 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度下,抑制率低于 50%,或在该浓度下有细胞毒性。

5 讨论

本研究发现的 2 个活性化合物,前人对其已有较多的生物活性报道。蔡彩虹等^[28] 在钩枝藤 *Ancistrocladus tectorius* (Lour.) Merr. 枝条中以及余丽

表 2 云南沉香茎皮化合物对 NO 生成的抑制效果($\bar{x} \pm s$ $n=3$)

Table 2 Inhibitory effects on NO production by compounds from the stem bark of *Aquilaria yunnanensis* ($\bar{x} \pm s$ $n=3$)

化合物	浓度 / $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	NO 生成抑制率 /%	IC ₅₀ / $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
L-NMMA(阳性对照)	100	69.88±0.76	44.60±1.00
	50	53.13±0.65	
	25	34.18±0.87	
	12.5	17.90±0.98	
	6.25	7.40±0.78	
(-) -4	50	-11.64±2.69	-
(+) -4	50	-12.55±1.31	-
2	50	17.68±2.06	-
3	50	19.13±2.05	-
4	50	73.81±1.45	32.82±1.04
	25	34.59±2.12	
	12.5	15.24±1.85	
	6.25	7.25±2.16	
5	50	6.66±1.78	-
6	50	-10.57±0.32	-
7	50	6.82±1.83	-
8	50	15.07±0.86	-
9	50	-10.37±2.00	-
10	50 ¹⁾	45.25±1.87	-
	25	21.03±3.71	
11	50	1.59±1.34	-
12	50	20.69±3.26	-
13	50	10.49±1.36	-
14	50 ¹⁾	52.70±2.26	-
	25	27.03±0.10	
15	50	23.40±2.79	-
16	50	22.61±1.87	-
17	50	18.27±2.38	-
18	50	12.58±0.67	-
19	50	27.42±0.54	-
20	50	6.60±0.83	-
21	50	-13.11±1.72	-
22	50 ¹⁾	100.14±0.33	18.50±0.95
	25	63.31±1.99	
	12.5	32.67±2.65	
	6.25	12.72±3.60	
	3.125	4.33±1.85	

注: ¹⁾ 该浓度下化合物具有细胞毒性。

等^[29] 对剑叶三宝木 *Trigonostemon xyphophylloides* (Croiz.) L. K. Dai et T. L. Wu 枝条中发现的(+) -表丁香脂素,对金黄色葡萄球菌具有抑制作用。XI Y F 等^[30] 研究发现从菘蓝 *Isatis tinctoria* L. 中分离得到的(+) -表丁香脂素等四氢呋喃类木脂素,对 H₂O₂ 诱导的 SH-SY5Y 细胞损伤中表现出神经保护作用。WANG Y C 等^[31] 从南投菝葜 *Smilax nantoensis* T. Koyama 的代谢物抗氧化活性研究中发现(+) -表丁

香脂素浓度在 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 具有较好的抗氧化活性, 其 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH) 自由基清除率为 $88.20\% \pm 0.35\%$, 大于维生素 C 的 $84.99\% \pm 5.56\%$; 还原力为 2.66 ± 0.21 , 大于丁基羟基茴香醚(butylated hydroxy anisole, BHA) 的 0.73 ± 0.04 。WU X Y 等^[32]对虎耳草科植物独根草 *Oresitrophe rupifraga* Bunge 的化学成分及抗神经炎症活性进行研究, 发现 1-O-亚麻酰基甘油在脂多糖诱导的小鼠 BV-2 小胶质细胞中产生的 NO 有抑制作用, IC_{50} 为 $8.51 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

中医病症上的咳喘跟西医中的支气管炎、喘息性支气管炎、肺炎等肺部炎性疾病相关^[33], 抗炎是治疗策略的选项之一。本研究基于云南沉香茎皮治疗咳喘的民间用途, 对其化学成分进行了分离和鉴定, 并评价了这些化合物的抗炎活性, 在一定程度上揭示了其传统用途的化学物质基础, 为云南沉香茎皮的开发利用提供了理论指导。

[参考文献]

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 第 52(1) 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1999: 290.
- [2] 云南省药材公司. 云南中药资源名录 [M]. 北京: 科学出版社, 1993: 344.
- [3] 姚玥, 吴灏, 张家硕, 等. 咳嗽治疗靶点及其新药研究进展 [J]. 中国新药杂志, 2023, 32(15): 1538.
- [4] BOONPIYATHADA T, CELEBI S Z, SATITSUKSANO A P, et al. Immunologic mechanisms in asthma [J]. Semin Immunol, 2019, 46: 101333.
- [5] 任彩媛, 张向颖, 时红波, 等. 自噬调控脂多糖诱导的巨噬细胞炎症因子水平 [J]. 细胞与分子免疫学杂志, 2017, 33(5): 581.
- [6] ZHOU B D, REN J, LIU X C, et al. Theoretical and experimental study of the absolute configuration of helical structure of (2R,3S)-rubicinone A₂ analog [J]. Tetrahedron, 2013, 69(3): 1189.
- [7] 杨秋霞, 徐方方, 吴云山, 等. 中药肉桂的化学成分研究 [J]. 世界中医药, 2016, 11(12): 2785.
- [8] QIU K, QIU H, XIE Y, et al. Chiral resolution of furofuran lignans and their derivatives from the stems of *Dendrobium 'Sonia'* [J]. Chin J Nat Med, 2024, 22(10): 937.
- [9] 任刚, 罗仇平, 黄慧莲, 等. 畚药半边风化学成分研究 [J]. 中药材, 2012, 35(1): 62.
- [10] 莫小宇, 麦景标. 生藤乙酸乙酯部位化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(20): 61.
- [11] 王立东, 吴少华, 陈有为, 等. 一株印楝植物内生真菌 *Epicoccum* sp. 次生代谢产物的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(6): 916.
- [12] LI X F, JIN H Z, YANG M, et al. A new methyl orsellinate glycoside from the aerial parts of *Rhododendron primulaeflorum* [J]. Chin J Nat Med, 2008, 6(5): 336.
- [13] 先春, 黄志金, 周欣, 等. 虎耳草的化学成分及生物活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(1): 64.
- [14] LOPES T I B, COELHO R G, YOSHIDA N C, et al. Radical-scavenging activity of orsellinates [J]. Chem Pharm Bull, 2008, 56(11): 1551.
- [15] SILVA H A M F, AIRES A L, SOARES C L R, et al. Barbatic acid from *Cladia aggregata* (lichen): cytotoxicity and *in vitro* schistosomicidal evaluation and ultrastructural analysis against adult worms of *Schistosoma mansoni* [J]. Toxicol In Vitro, 2020, 65: 104771.
- [16] ZHANG X, GEOFFROY P, MIESCH M, et al. Gram-scale chromatographic purification of β -sitosterol: synthesis and characterization of β -sitosterol oxides [J]. Steroids, 2005, 70(13): 886.
- [17] 张正付, 边宝林. 茉莉根化学成分的研究(II) [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(8): 237.
- [18] KIM Y S, LI X F, KANG K H, et al. Stigmasterol isolated from marine microalgae *Navicula incerta* induces apoptosis in human hepatoma HepG2 cells [J]. BMB Rep, 2014, 47(8): 433.
- [19] 杨丽婷, 李博术, 张寒翠, 等. 苦蕒化学成分及抗炎活性研究 [J]. 化学试剂, 2023, 45(7): 94.
- [20] 郭嘉铭, 于绍梅, 苏芹婷, 等. 半红树植物玉蕊枝叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(23): 5690.
- [21] 胡敏, 宁嫒, 吴爱芝, 等. 藤紫珠化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(4): 563.
- [22] 姜南辉. 金银花化学成分研究 [J]. 中药材, 2015, 38(2): 315.
- [23] 朱倩, 黄启龙, 张春磊, 等. 大花紫玉盘的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2019, 50(6): 666.
- [24] 易博, 陈涛, 冯世秀, 等. 钩枝藤化学成分研究 [J]. 广西植物, 2013, 33(4): 564.
- [25] HARA H, ISE Y, MORIMOTO N, et al. Laxative effect of agarwood leaves and its mechanism [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2008, 72(2): 335.
- [26] YANG H, JIANG B, HOU A J, et al. Colebroside A, a new diglucoside of fatty acid ester of glycerin from *Clerodendrum colebrookianum* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2000, 2(3): 177.
- [27] ZHAN Z J, YUE J M. New glyceroglycolipid and ceramide from *Premna microphylla* [J]. Lipids, 2003, 38(12): 1299.
- [28] 蔡彩虹, 梅文莉, 左文健, 等. 钩枝藤枝条中抗菌活性成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2013, 21(2): 184.
- [29] 余丽, 梅文莉, 左文健, 等. 剑叶三宝木枝条中的抗菌活性成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2013, 24(3): 591.
- [30] XI Y F, BAI M, ZHANG X, et al. Insight into tetrahydrofuran lignans from *Isatis indigotica* Fortune with neuroprotective and acetylcholinesterase inhibitor activity [J]. Phytochemistry, 2023, 208: 113609.
- [31] WANG Y C, WANG H M D, LIU S L, et al. Metabolites from *Smilax nantoensis* with antioxidant activity [J]. Chem Nat Compd, 2024, 60(2): 320.
- [32] WU X Y, XIONG J, LIU X H, et al. Chemical constituents of the rare cliff plant *Oresitrophe rupifraga* and their antineuroinflammatory activity [J]. Chem Biodivers, 2016, 13(8): 1030.
- [33] 郭晓杰, 尹焕培. 麻杏石甘汤联合中药穴位贴敷对风热型小儿咳嗽的应用效果 [J]. 中国疗养医学, 2023, 32(1): 100.

[责任编辑 张宁宁]