

· 基础研究 ·

八角枫的化学成分研究[△]

岳跃栋, 付小彬, 孙国栋*

聊城市人民医院, 山东 聊城 252000

[摘要] 目的: 研究八角枫科八角枫属植物八角枫 *Alangium chinense* (Lour.) Harms 的化学成分。方法: 采用各种柱色谱及半制备液相色谱分离纯化, 经波谱数据鉴定化合物结构。结果: 从八角枫根的正丁醇萃取物中分离得到 21 个化合物, 其结构分别鉴定为 (+)-异落叶松树脂醇-3 α -O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (1)、(+)-南烛树脂醇-3 α -O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、(7S,8R)-川素馨木脂苷 (3)、枇杷苷 (4)、(6R,9R)-大柱香波龙烷-4-烯-9-醇-3-酮-O- β -D-(6'-O- β -D-呋喃糖基)吡喃葡萄糖苷 (5)、马钱酸 (6)、(1S,4S)-7-羟基去氢白菖烯 (7)、(1R,4S)-7-羟基去氢白菖烯 (8)、八角枫碱 (9)、尿嘧啶 (10)、尿苷 (11)、胸苷 (12)、5-羟基-2-羟甲基吡啶 (13)、2,6-去氧果糖嗪 (14)、3,4'-O- β -D-二甲基逆没食子酸 (15)、3'-O- β -D-甲基-3,4-亚甲二氧基鞣花酸-4'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (16)、水杨醇 (17)、香草醛 (18)、没食子酸 (19)、没食子酸甲酯 (20)、没食子酸乙酯 (21)。结论: 化合物 1~6 为首次在八角枫属中分离得到。

[关键词] 八角枫; 八角枫属; 化学成分; 木脂素; 生物碱

[中图分类号] R284 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2022)05-0805-07

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20210902003

Chemical Constituents of *Alangium chinense*

YUE Yue-dong, FU Xiao-bin, SUN Guo-dong*

Liaocheng People's Hospital, Liaocheng 252000, China

[Abstract] **Objective:** To study the constituents of *Alangium chinense* (Lour.) Harms. **Methods:** The compounds were isolated and purified by column chromatography and semi-preparative high performance liquid chromatography (HPLC), and their chemical structures were identified by spectral techniques. **Results:** A total of 21 compounds were isolated from the roots of *A. chinense* and identified as (+)-isolariciresinol 3 α -O- β -D-glucopyranoside (1), (+)-lyoniresinol 3 α -O- β -D-glucopyranoside (2), (7S,8R)-urolignoside (3), (6R,7E,9R)-9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one-9-O- β -D-(6'-O- β -D-apiofuranosyl)glucopyranoside (4), (6R,9R)-megastigman-4-en-9-ol-3-one-O- β -D-(6'-O- β -D-apiofuranosyl)glucopyranoside (5), loganin acid (6), (1S,4S)-7-hydroxycalamenene (7), (1R,4S)-7-hydroxycalamenene (8), anabasine (9), uracil (10), uridine (11), thymidine (12), 2-hydroxymethyl-5-hydroxypyridine (13), 2,6-deoxyfructosazine (14), 3,4'-O- β -D-dimethyllellagic acid (15), 3'-O- β -D-methyl-3,4-methylenedioxyellagic acid 4'-O- β -D-glucopyranoside (16), salicylic alcohol (17), vanillin (18), gallic acid (19), gallicin (20), ethyl gallate (21). **Conclusion:** Compounds 1-6 were isolated from *Alangium* for the first time.

[Keywords] *Alangium chinense* (Lour.) Harms; *Alangium*; constituents; lignans; alkaloids

八角枫科八角枫属植物八角枫 *Alangium chinense* (Lour.) Harms 又名华瓜木, 为落叶乔木或灌木, 在中国主要分布于河南、广西、湖北等黄河流域以南各省, 在东南亚和非洲东部各国也有分布^[1]。中药八角枫又名白龙须、白金条、白筋条, 始

载于《简易草药》, 并且收载于《中华人民共和国药典》1977年版和《湖北省中药材质量标准》2009年版^[2], 常以八角枫属植物瓜木 *A. platanifolium* 或华瓜木 *A. chinense* 的叶、花、侧根、须根及根皮入药, 根须多者为优^[3]。八角枫的干燥侧根及须根用于治疗

[△] [基金项目] 医学科技发展基金项目 (HS202008)

* [通信作者] 孙国栋, 副主任药师, 研究方向: 天然药物化学; Tel: 0635-8271750, E-mail: sgd6565@126.com

类风湿性关节炎等；作为贵州苗族药，其疗效确切，广泛用于治疗类风湿性关节炎、心力衰竭、跌打损伤等^[4]。本研究对八角枫化学成分进行分离与鉴定，从八角枫根乙醇提取物的正丁醇部位共分离得到21个化合物，包括3个木脂素类化合物（1~3）、2个紫罗兰酮类化合物（4、5）、3个萜类化合物（6~8）、6个生物碱及含氮杂环类化合物（9~14）和7个其他类化合物（15~21）。其中，化合物1~6为首次在八角枫属中分离得到。

1 材料

1.1 试药

八角枫的根（块根和须根）于2013年7月采集于湖北省武汉市，经华中科技大学陈家春教授鉴定为八角枫科八角枫属植物八角枫 *Alangium chinense* (Lour.) Harms 的根，标本存放于科技大学同济医学院药学院生药学研究室（标本号：A13001）。

正相薄层色谱（TLC）硅胶板和柱色谱用正相硅胶（中国青岛海洋化工有限公司）； C_{18} 反向硅胶板（德国Merck公司）；Sephadex LH-20、Toyopearl HW-40型凝胶（日本TOSOH Corporation公司）；氘代试剂（Cambridge Isotope Lab）；乙醇、石油醚、二氯甲烷、三氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇、乙腈（上海国药集团化学试剂有限公司）；纯净水（娃哈哈集团有限公司）。

1.2 仪器

X-5型控温型显微熔点仪（北京泰克仪器有限公司）；CARY-50型紫外光谱仪、VERTEX70型红外光谱仪、AV-400型超导核磁共振仪（德国Bruker公司）；6250 Q-TOF LC-MS型质谱仪、Technologies 1260型高相液相色谱仪（美国Agilent公司）；EZ purifier型中压液相色谱仪（苏州利穗科技有限公司）；L-2310型半制备高效液相色谱仪（日本Hitachi公司）。

2 提取与分离

将八角枫的块根及须根（15.0 kg）剪切成2~3 cm的小段，分别用90%、50%乙醇于60℃下加热回流提取2次（100 L×2次），每次提取3 h。将提取液合并后减压回收乙醇，得到八角枫根的乙醇浸膏1.5 kg（提取率约为10%）。用蒸馏水10 L对八角枫的乙醇

浸膏（1.2 kg）进行分散，依次用石油醚（10 L×4次）、乙酸乙酯（10 L×4次）和正丁醇（10 L×4次）萃取，得到石油醚部位（60 g）、乙酸乙酯部位（130 g）、正丁醇部位（220 g）和水部位。正丁醇部位用甲醇和水溶解，用AB-8型大孔树脂300 g拌样。通过AB-8型大孔树脂柱色谱，用乙醇-水（0:100→100:0）梯度洗脱，得到A~E共5个组分。

组分A（80 g）用甲醇溶解后滤过，除去不溶性沉淀，滤液通过Toyopearl HW-40C型凝胶反复分离，甲醇洗脱，得到5个组分（A1~A5）。A2（23.8 g）通过正相硅胶柱色谱（三氯甲烷-甲醇，10:1→1:1）分离，合并相同流分后得到6个组分（A2a~A2f）。A2c（4.7 g）经Sephadex LH-20型凝胶（甲醇）和正相硅胶柱色谱（三氯甲烷-甲醇，6:1）分离，经半制备HPLC（甲醇-水，40:60）纯化得到化合物1（25 mg）和2（30 mg）；A2e（5.6 g）经Sephadex LH-20型凝胶（甲醇）和聚酰胺柱色谱（甲醇-水，0:100→100:0）分离，最后经Sephadex LH-20型凝胶（甲醇）纯化得到化合物3（20 mg）。A4（21.7 g）通过聚酰胺柱色谱（甲醇-水，0:100→100:0）分离后得到5个组分（A4a~A4e），A4c（5.6 g）经Sephadex LH-20型凝胶（甲醇）和Toyopearl HW-40C型凝胶（甲醇）分离，最后依次经半制备HPLC（甲醇-水，50:50）和半制备HPLC（甲醇-水，40:60）纯化得到化合物4（15 mg）和5（8 mg）。

组分B（43 g）通过硅胶柱色谱（三氯甲烷-甲醇，100:0→1:1）梯度洗脱，合并流分得到7个组分（B1~B7）。B3（7.3 g）用Sephadex LH-20型凝胶（甲醇）分离得到4个组分（B3a~B3d），其中B3c（2.4 g）用甲醇溶解后有大量的黄色沉淀析出（该沉淀较轻），沉淀用甲醇洗涤3次后得到化合物16（300 mg）。B5（10.5 g）通过聚酰胺色谱（甲醇-水，0:100→100:0）分离得到5个组分（B5a~B5e）。B5b（2.3 g）经Sephadex LH-20型凝胶（甲醇）和Toyopearl HW-40C型凝胶（甲醇）反复分离和纯化得到化合物6（20 mg）；A5c（2.7 g）经Sephadex LH-20型凝胶（甲醇）和Toyopearl HW-40C型凝胶（甲醇）反复分离，最后经半制备HPLC（甲醇-水，50:50）纯化得化合物11（15 mg）和12（10 mg）。

组分C（23 g）通过硅胶柱色谱（三氯甲烷-甲醇，100:0→1:1）分离后得到6个组分（C1~C6）。C3（4.8 g）用甲醇溶解后有大量的黄色沉淀析出，

用甲醇多次洗涤后得到黄白无定形粉末,即化合物**15** (320 mg); C3的滤液用薄层色谱检测后,发现具有碘化铋钾显色为红色的点,用Sephadex LH-20型凝胶(甲醇)和Toyopearl HW-40C型凝胶(甲醇)反复纯化得到化合物**9** (650 mg)。

组分D (35 g)通过硅胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇, 100:0~1:1)分离后得到7个组分(D1~D7)。D2 (7.3 g)通过硅胶柱色谱(石油醚-丙酮, 20:1)分离后,流分放置后有大量的白色片状固体析出,经核磁鉴定为 β -谷甾醇(800 mg)。D3 (5.7 g)经Sephadex LH-20型凝胶(二氯甲烷-甲醇, 1:1)和Toyopearl HW-40C型凝胶(二氯甲烷-甲醇, 1:1)反复分离,经半制备HPLC(甲醇-水, 80:20)纯化得到化合物**7** (8 mg)和**8** (6 mg)。D4 (6.5 g)通过硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯, 100:0→1:1)分离得到6个组分(D4a~D4f), D4b (1.2 g)经Sephadex LH-20型凝胶(二氯甲烷-甲醇, 1:1)分离,最后经Toyopearl HW-40F型凝胶(二氯甲烷-甲醇, 1:1)纯化得到化合物**10** (30 mg); D4c (2.3 g)通过Sephadex LH-20型凝胶(二氯甲烷-甲醇, 1:1)和Toyopearl HW-40C型凝胶(二氯甲烷-甲醇, 1:1)分离纯化得到化合物**13** (20 mg)和**14** (35 mg)。

组分E (20 g)通过硅胶柱色谱(石油醚-丙酮, 100:0→1:1)后共得到5个流分(E1~E5)。E2组分(2.8 g)经Sephadex LH-20型凝胶(二氯甲烷-甲醇, 1:1)和Toyopearl HW-40C型凝胶(二氯甲烷-甲醇, 1:1)分离和纯化,得到化合物**17** (30 mg)和**18** (10 mg)。E3组分(4.3 g)由Sephadex LH-20型凝胶(二氯甲烷-甲醇, 1:1)分离得到5个组分(E3a~E3e), E3b组分(1.3 g)通过硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯, 50:1)等度洗脱,得到化合物**20** (35 mg); E3d (800 mg)用Sephadex LH-20型凝胶(二氯甲烷-甲醇, 1:1)和Toyopearl HW-40C型凝胶(二氯甲烷-甲醇, 1:1)纯化,得到化合物**19** (25 mg)和化合物**21** (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色无定形粉末,分子式为 $C_{26}H_{34}O_{11}$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.79 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-2'), 6.74 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.65 (1H, s, H-8), 6.64 (1H, dd, $J=8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 6.18 (1H, s, H-5), 4.12 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1''), 4.08

(1H, d, $J=10.0$ Hz, H-4), 4.07 (1H, dd, $J=10.0, 3.2$ Hz, Ha-3a), 3.84 (1H, dd, $J=12.0, 5.6$ Hz, Ha-2a), 3.80 (3H, s, OMe), 3.78 (3H, s, OMe), 3.66 (1H, dd, $J=12.0, 5.6$ Hz, Hb-2a), 3.28 (1H, d, $J=10.0$ Hz, Hb-3a), 2.83 (2H, m, H_2 -1), 2.08 (1H, m, H-2), 1.86 (1H, tt, $J=10.0, 3.2$ Hz, H-3)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 148.9 (C-3'), 147.1 (C-7), 145.8 (C-4'), 145.1 (C-6), 138.7 (C-1'), 134.4 (C-10), 129.1 (C-9), 123.1 (C-6'), 117.4 (C-5), 116.1 (C-5'), 114.3 (C-2'), 112.4 (C-8), 105.2 (C-1''), 78.1 (C-3''), 77.9 (C-5''), 75.2 (C-2''), 71.6 (C-4''), 69.5 (C-3a), 65.2 (C-2a), 62.8 (C-6''), 56.5 (OMe), 56.4 (OMe), 47.9 (C-4), 45.9 (C-3), 39.5 (C-2), 33.9 (C-1)。以上数据与参考文献对照基本一致^[5],故鉴定化合物**1**为(+)-异落叶松树脂醇-3 α -O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物**2**: 白色无定形粉末,分子式为 $C_{28}H_{38}O_{13}$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.58 (1H, s, H-8), 6.43 (2H, s, H-2', 6'), 4.42 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-4), 4.28 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1''), 3.90 (1H, dd, $J=10.0, 3.2$ Hz, Ha-3a), 3.85 (3H, s, 7-OMe), 3.74 (6H, s, 3', 5'-OMe), 3.65 (1H, dd, $J=11.2, 4.8$ Hz, Ha-2a), 3.55 (1H, dd, $J=11.2, 4.8$ Hz, Hb-2a), 3.34 (3H, s, 5-OMe), 3.24 (1H, dd, $J=10.0, 3.2$ Hz, Hb-3a), 2.65 (2H, m, H_2 -1), 2.07 (1H, m, H-2), 1.71 (1H, tt, $J=10.0, 3.2$ Hz, H-3)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 149.0 (C-3', 5'), 148.5 (C-5), 147.6 (C-7), 139.4 (C-1'), 138.9 (C-6), 134.4 (C-4'), 130.2 (C-9), 126.4 (C-10), 107.8 (C-8), 106.7 (C-2', 6'), 104.8 (C-1''), 78.2 (C-3''), 77.9 (C-5''), 75.2 (C-2''), 71.6 (C-4''), 71.4 (C-3a), 66.2 (C-2a), 62.8 (C-6''), 60.2 (5-OMe), 56.8 (3', 5'-OMe), 56.6 (7-OMe), 46.7 (C-3), 42.8 (C-4), 40.6 (C-2), 33.8 (C-1)。以上数据与参考文献对照基本一致^[6],故鉴定化合物**2**为(+)-南烛树脂醇-3 α -O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物**3**: 白色无定形粉末,分子式为 $C_{26}H_{34}O_{11}$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.14 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 7.0 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, H-6), 6.73 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-6'), 6.71 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-2'), 5.55 (1H, d, $J=5.6$ Hz, H-7), 4.88 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''), 3.86 (3H, s, 3'-MeO), 3.83 (3H, s, 3-MeO), 3.57 (2H, t, $J=6.0$ Hz, H_2 -9'), 2.63 (2H, t, $J=7.6$ Hz, H_2 -7'), 1.81

(2H, m, H₂-8')。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 150.9 (C-3), 147.6 (C-4), 147.5 (C-4'), 145.3 (C-3'), 138.3 (C-1), 137.1 (C-1'), 129.6 (C-5'), 119.4 (C-6), 118.0 (C-5), 117.9 (C-2'), 114.1 (C-6'), 111.1 (C-2), 102.7 (C-1''), 88.5 (C-7), 78.2 (C-3''), 77.8 (C-5''), 74.9 (C-2''), 71.3 (C-4''), 65.1 (C-9), 62.8 (C-6''), 62.2 (C-9'), 56.7 (OMe), 56.6 (OMe), 55.7 (C-8), 35.8 (C-8'), 32.9 (C-7')。以上数据与参考文献对照基本一致^[7], 故鉴定化合物**3**为(7*S*,8*R*)-川素馨木脂苷。

化合物**4**: 白色无定形粉末, 分子式为C₂₄H₃₈O₁₁。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 5.88 (1H, s, H-4), 5.77 (1H, dd, *J*=15.2, 6.4 Hz, H-8), 5.65 (1H, dd, *J*=15.2, 6.4 Hz, H-7), 5.01 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-1''), 4.35 (1H, m, H-9), 4.34 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-1'), 2.70 (1H, d, *J*=8.8 Hz, H-6), 2.45 (1H, d, *J*=16.8 Hz, Ha-2), 2.05 (1H, d, *J*=16.8 Hz, Hb-2), 1.95 (1H, d, *J*=0.8 Hz, H-13), 1.29 (3H, d, *J*=6.4 Hz, H-10), 1.04 (3H, s, H-12), 1.02 (3H, s, H-11)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 202.2 (C-3), 166.0 (C-5), 138.1 (C-7), 129.1 (C-8), 126.1 (C-4), 110.9 (C-1''), 102.6 (C-1'), 80.5 (C-3''), 78.0 (C-3'), 77.9 (C-2''), 77.3 (C-5'), 77.0 (C-9), 75.2 (C-2'), 75.0 (C-4''), 71.4 (C-4'), 68.5 (C-6'), 65.5 (C-5''), 56.7 (C-6), 48.3 (C-2), 37.1 (C-1), 28.1 (C-11), 27.7 (C-12), 23.8 (C-13), 21.1 (C-10)。以上数据与参考文献对照基本一致^[8-9], 故鉴定化合物**4**为枇杷苷。

化合物**5**: 白色无定形粉末, 分子式为C₂₄H₄₀O₁₁。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 5.88 (1H, s, H-4), 5.02 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-1''), 4.30 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-1'), 3.83 (1H, m, H-9), 2.48 (1H, d, *J*=17.2 Hz, Ha-2), 2.06 (1H, d, *J*=0.8 Hz, H-13), 2.00 (1H, m, Ha-7), 1.99 (1H, m, H-6), 1.97 (1H, d, *J*=17.2 Hz, Hb-2), 1.62 (2H, m, H₂-8), 1.51 (1H, m, Hb-7), 1.18 (3H, d, *J*=6.4 Hz, H-10), 1.10 (3H, s, H-12), 1.01 (3H, s, H-11)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 202.6 (C-3), 170.3 (C-5), 125.4 (C-4), 111.0 (C-1''), 102.3 (C-1'), 80.5 (C-3''), 78.1 (C-3'), 77.9 (C-2''), 77.0 (C-5'), 75.8 (C-9), 75.1 (C-2'), 75.0 (C-4''), 71.9 (C-4'), 68.7 (C-6'), 65.7 (C-5''), 52.4 (C-6), 48.1 (C-2), 37.8 (C-8), 37.4 (C-1), 29.1 (C-11), 27.6 (C-12), 26.9 (C-7), 25.1 (C-13), 20.1 (C-10)。以上数

据与参考文献对照基本一致^[10], 鉴定化合物**5**为(6*R*,9*R*)-大柱香波龙烷-4-烯-9-醇-3-酮-*O*-β-*D*-(6'-*O*-β-*D*-呋喃芹糖基)吡喃葡萄糖苷。

化合物**6**: 无色针状结晶(甲醇), 分子式为C₁₆H₂₄O₁₀。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.33 (1H, s, H-3), 5.23 (1H, d, *J*=4.4 Hz, H-1), 4.62 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-1'), 4.01 (1H, m, H-7), 3.06 (1H, dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, H-5), 2.20 (1H, m, Ha-6), 1.99 (1H, m, H-9), 1.84 (1H, m, H-8), 1.63 (1H, m, Hb-6), 1.06 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-10)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 171.4 (C-11), 151.7 (C-3), 114.6 (C-4), 100.0 (C-1'), 97.6 (C-1), 78.3 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.1 (C-7), 74.7 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.7 (C-6'), 46.5 (C-9), 42.7 (C-6), 42.1 (C-8), 32.2 (C-5), 13.4 (C-10)。以上数据与参考文献对照基本一致^[11], 故鉴定化合物**6**为马钱酸。

化合物**7**: 无色油状物, 分子式为C₁₅H₂₂O。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.86 (1H, s, H-5), 6.51 (1H, s, H-8), 2.73 (1H, m, H-1), 2.50 (1H, m, H-4), 2.19 (1H, m, H-10), 2.12 (3H, s, H-13), 1.77 (1H, m, Ha-2), 1.73 (1H, m, Ha-3), 1.62 (1H, m, Hb-2), 1.60 (1H, m, Hb-3), 1.21 (3H, d, *J*=7.2 Hz, H-9), 1.01 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-12), 0.75 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-11)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 154.0 (C-7), 142.3 (C-8a), 131.5 (C-4s), 131.3 (C-5), 122.7 (C-6), 115.1 (C-8), 44.3 (C-4), 34.0 (C-1), 32.4 (C-10), 29.9 (C-2), 23.7 (C-9), 21.7 (C-12), 20.9 (C-3), 17.9 (C-11), 16.1 (C-13)。以上数据与参考文献对照基本一致^[12], 故鉴定化合物**7**为(1*S*,4*S*)-7-羟基去氢白菖烯。

化合物**8**: 无色油状物, 分子式为C₁₅H₂₂O。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.86 (1H, s, H-5), 6.61 (1H, s, H-8), 2.66 (1H, m, H-1), 2.60 (1H, m, H-4), 2.18 (1H, m, H-10), 2.12 (3H, s, H-13), 1.93 (1H, m, Ha-2), 1.81 (1H, m, Ha-3), 1.54 (1H, m, Hb-3), 1.30 (1H, m, Hb-2), 1.21 (3H, d, *J*=7.2 Hz, H-9), 0.98 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-12), 0.69 (3H, d, *J*=6.8 Hz, H-11)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 153.9 (C-7), 142.5 (C-8a), 131.7 (C-4s), 131.2 (C-5), 122.5 (C-6), 113.7 (C-8), 44.4 (C-4), 33.9 (C-1), 33.1 (C-10), 32.1 (C-2), 22.8 (C-9), 22.7 (C-3), 21.6 (C-12), 17.6 (C-11), 16.0 (C-13)。以上数据与参考文献对照基本一致^[13], 故鉴定化合物**8**为(1*R*,4*S*)-7-羟基去氢白菖烯。

化合物**9**: 无色油状物, 分子式为 $C_{10}H_{14}N_2$ 。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 149.0 (C-2), 148.8 (C-4), 142.1 (C-1), 136.6 (C-6), 125.2 (C-5), 60.6 (C-1'), 48.2 (C-3'), 35.1 (C-3'), 26.3 (C-4'), 26.1 (C-5')。化合物**9**碘化铋钾显色为红色, 用3种展开剂展开后比移值(Rf)与八角枫碱对照品一致^[14], 鉴定化合物**9**为八角枫碱。

化合物**10**: 淡黄色固体, 分子式为 $C_4H_4N_2O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 10.93 (2H, s, H-NH), 7.38 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-6), 5.44 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-5)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 164.4 (C-4), 151.6 (C-2), 142.3 (C-6), 100.2 (C-5)。以上数据与参考文献一致^[15], 故鉴定化合物**10**为尿嘧啶。

化合物**11**: 无色针状结晶(甲醇), 分子式为 $C_9H_{12}N_2O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.01 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6), 5.90 (1H, d, $J=4.4$ Hz, H-1'), 5.70 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 4.18 (1H, m, H-2'), 4.15 (1H, m, H-3'), 4.15 (1H, m, H-4'), 3.84 (1H, dd, $J=12.0, 2.4$ Hz, Ha-5'), 3.73 (1H, dd, $J=12.0, 2.4$ Hz, Hb-5')。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 166.2 (C-4), 152.5 (C-2), 142.7 (C-6), 102.6 (C-5), 90.7 (C-1'), 86.3 (C-4'), 75.7 (C-2'), 71.3 (C-3'), 62.3 (C-5')。以上数据与参考文献对照基本一致^[16], 故鉴定化合物**11**为尿昔。

化合物**12**: 无色针状结晶(甲醇), 分子式为 $C_{10}H_{14}N_2O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.82 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-6), 6.28 (1H, t, $J=6.8$ Hz, H-1'), 4.40 (1H, m, H-3'), 3.90 (1H, m, H-4'), 3.80 (1H, dd, $J=12.0, 3.2$ Hz, Ha-5'), 3.73 (1H, dd, $J=12.0, 3.2$ Hz, Hb-5'), 2.23 (2H, m, H₂-2'), 1.88 (3H, d, $J=1.2$ Hz, H-7)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 166.4 (C-4), 152.4 (C-2), 138.2 (C-6), 111.5 (C-5), 88.8 (C-4'), 86.2 (C-1'), 72.2 (C-3'), 62.8 (C-5'), 41.2 (C-2'), 12.4 (C-7)。以上数据与参考文献对照基本一致^[17], 故鉴定化合物**12**为胸苷。

化合物**13**: 淡黄色固体, 分子式为 $C_6H_7NO_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 8.01 (1H, d, $J=2.8$ Hz, H-2), 7.36 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 7.23 (1H, dd, $J=8.4, 2.8$ Hz, H-4), 4.59 (2H, s, H-7)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 154.9 (C-3), 152.2 (C-6), 137.3 (C-2), 125.1 (C-4), 123.3 (C-5), 65.2 (C-7)。以上数据与参考文献对照基本一致^[18], 故鉴定化合

物**13**为5-羟基-2-羟甲基吡啶。

化合物**14**: 无色针状结晶(甲醇), 分子式为 $C_9H_{12}N_2O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.62 (1H, s, H-3), 8.39 (1H, s, H-5), 5.34 (1H, m, H-1'), 4.10 (1H, m, H-2''), 4.02 (1H, m, H-2'), 4.01 (1H, m, Ha-4'), 3.98 (1H, m, Ha-4''), 3.96 (1H, m, H-4'), 3.83 (1H, m, Hb-4''), 3.82 (1H, m, H-3''), 3.80 (1H, m, Hb-4'), 3.36 (1H, m, Ha-1''), 3.15 (1H, m, Hb-1'')。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 155.8 (C-2), 153.3 (C-6), 143.3 (C-5), 142.3 (C-3), 75.0 (C-3''), 73.8 (C-2'), 71.4 (C-1'), 71.3 (C-2''), 71.2 (C-3'), 63.6 (C-4'), 63.3 (C-4''), 38.4 (C-1'')。以上数据与参考文献对照基本一致^[19], 故鉴定化合物**14**为2,6-去氧果糖嗉。

化合物**15**: 白色无定形粉末, 分子式为 $C_{28}H_{38}O_{13}$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 7.47 (1H, s, H-5), 7.45 (1H, s, H-5'), 4.04 (3H, s, MeO-3), 3.96 (3H, s, MeO-4')。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 158.7 (C-7), 158.6 (C-7'), 152.4 (C-4), 149.9 (C-4'), 141.6 (C-2), 140.7 (C-2'), 140.0 (C-3), 135.6 (C-3'), 113.5 (C-6'), 112.7 (C-6), 111.5 (C-1), 111.3 (C-5), 106.7 (C-1'), 106.6 (C-5'), 60.9 (3-OMe), 56.5 (4'-OMe)。以上数据与参考文献对照基本一致^[20], 故鉴定化合物**15**为3,4'-*O*- β -*D*-二甲基没食子酸。

化合物**16**: 白色无定形粉末, 分子式为 $C_{28}H_{38}O_{13}$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 7.83 (1H, s, H-5'), 7.51 (1H, s, H-5), 6.40 (2H, s, H₂-8), 5.07 (1H, d, $J=5.2$ Hz, H-1''), 4.10 (3H, s, MeO-3)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 158.1 (C-7), 157.4 (C-7'), 152.0 (C-4'), 150.6 (C-4), 141.8 (C-3'), 141.3 (C-2'), 138.3 (C-3), 131.4 (C-2), 115.4 (C-1), 113.5 (C-1'), 112.5 (C-5'), 112.4 (C-6'), 111.7 (C-6), 104.5 (C-8), 104.0 (C-5), 101.4 (C-1''), 77.3 (C-3''), 76.5 (C-5''), 73.3 (C-2''), 69.5 (C-4''), 61.7 (3'-OMe), 60.6 (C-6'')。以上数据与参考文献^[21]对照基本一致, 故鉴定化合物**16**为3'-*O*- β -*D*-甲基-3,4-亚甲二氧基鞣花酸-4'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物**17**: 无色针状结晶(甲醇), 分子式为 $C_7H_8O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.24 (1H, dd, $J=7.6, 1.6$ Hz, H-6), 7.08 (1H, t, $J=7.6$ Hz, H-4), 6.80 (1H, t, $J=7.6$ Hz, H-5), 6.76 (1H, dd, $J=7.6, 1.6$ Hz, H-3), 4.65 (2H, s, H₂-7)。 ^{13}C -NMR (100 MHz,

CD₃OD) δ : 156.2 (C-2), 129.4 (C-6), 129.3 (C-4), 128.5 (C-1), 120.4 (C-5), 115.9 (C-3), 61.1 (C-7)。以上数据与参考文献对照基本一致^[22], 故鉴定化合物**17**为水杨醇。

化合物**18**: 无色针状结晶(甲醇), 分子式为C₈H₈O₃。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.73 (1H, s, H-7), 7.43 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-2), 7.42 (1H, dd, $J=8.4, 1.6$ Hz, H-6), 6.93 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 3.91 (3H, s, OMe)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 192.9 (C-7), 154.7 (C-4), 149.6 (C-3), 130.6 (C-1), 127.9 (C-6), 116.3 (C-5), 111.2 (C-2), 56.4 (OMe)。以上数据与参考文献对照基本一致^[23], 故鉴定化合物**18**为香草醛。

化合物**19**: 无色针状结晶(甲醇), 分子式为C₇H₆O₅。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.06 (2H, s, H-2, 6)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 170.5 (C-7), 146.4 (C-3, 5), 139.5 (C-4), 122.1 (C-1), 110.3 (C-2, 6)。以上数据与参考文献对照基本一致^[24], 故鉴定化合物**19**为没食子酸。

化合物**20**: 无色针状结晶(甲醇), 分子式为C₈H₈O₅。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.04 (2H, s, H-2, 6), 3.81 (3H, s, OMe)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 169.1 (C-7), 146.6 (C-3, 5), 140.2 (C-4), 121.1 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 52.2 (OMe)。以上数据与参考文献对照基本一致^[24], 故鉴定化合物**20**为没食子酸甲酯。

化合物**21**: 无色针状结晶(甲醇), 分子式为C₉H₁₀O₅。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.05 (2H, s, H-2, 6), 4.27 (2H, q, $J=7.2$ Hz, H-8), 1.34 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-9)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 168.6 (C-7), 146.5 (C-3, 5), 139.7 (C-4), 121.8 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 61.7 (C-8), 14.9 (C-9)。以上数据与参考文献对照基本一致^[24], 故鉴定化合物**21**为没食子酸乙酯。

4 讨论

本研究在八角枫根乙醇提取物的正丁醇部位分离得到21个化合物, 其中化合物**1~6**为首次在八角枫属中分离得到, 丰富了八角枫属的化学成分, 为其后续的药理活性研究提供了参考。

参考文献

- [1] 孙建云, 李吉宁, 陈银平, 等. 八角枫大孢子发生和雌配子体发育[J]. 西北植物学报, 2000, 20(3): 472-475.
- [2] 刘毅, 徐廷婷, 赵波, 等. 苗药八角枫的药学研究进展[J]. 微量元素与健康研究, 2012, 29(1): 57-60.
- [3] 苏爱诚. 八角枫临床应用简述[J]. 中国民族医药杂志, 2004, 10(增1): 160-161.
- [4] 熊南茜, 查俊. 苗药八角枫的研究进展[J]. 科协论坛(下半月), 2013(8): 108-109.
- [5] OTSUKA H, HIRATA E, SHINZATO T, et al. Isolation of lignan glucosides and neolignan sulfate from the leaves of *Glochidion zeylanicum* (gaertn) A. Juss [J]. Chem Pharm Bull (Tokyo), 2000, 48(7): 1084-1086.
- [6] KANCHANAPOOM T, KASAI R, YAMASAKI K. Lignan and phenylpropanoid glycosides from *Fernandoa adenophylla* [J]. Phytochemistry, 2001, 57(8): 1245-1248.
- [7] MATSUDA N, SATO H, YAOITA Y, et al. Studies on the constituents of *Viburnum* species. part XIII. isolation and absolute structures of the neolignan glycosides with the enantiometric aglycones from the leaves of *Viburnum awabuki* K. KOCH [J]. Chem Pharm Bull, 1996, 44(5): 1122-1123.
- [8] WU Q L, WANG M F, SIMON J E, et al. Studies on the chemical constituents of loquat leaves (*Eriobotrya japonica*) [J]. Oriental Foods and Herbs, 2003, 22: 292-306.
- [9] 刘锐, 刘永彬, 李茂, 等. 治咳川贝枇杷滴丸提取物中化学成分分离[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(9): 74-79.
- [10] CAI W H, MATSUNAMI K, OTSUKA H, et al. A glycerol α -D-glucuronide and a megastigmane glycoside from the leaves of *Guettarda speciosa* L [J]. J Nat Med, 2011, 65(2): 364-369.
- [11] 杨紫刚, 丁鲲, 许刚, 等. 续断化学成分研究[J]. 中药材, 2012, 35(11): 1789-1792.
- [12] PEREIRA A Q, CHAVES F C M, PINTO S C, et al. Isolation and identification of *cis*-7-hydroxycalamenene from the essential oil of *Croton cajucara* Benth [J]. J Essent Oil Res, 2011, 23(2): 20-23.
- [13] BOHLMANN F, ZDERO C, JAKUPOVIC J, et al. Eremophilane derivatives and other constituents from *Senecio* species [J]. Phytochemistry, 1985, 24(6): 1249-1261.
- [14] FUJII T. Structure and synthesis of benzoquinolizidine alkaloids isolated from *Alangium lamarcki* [J]. Yakugaku Zasshi J Pharm Soc Japan, 1983, 103(3): 257-272.
- [15] TIAN X R, TANG H F, LI Y S, et al. Studies on the chemical constituents from marine bryozoan *Cryptosula pallasiana* [J]. Rec Nat Prod, 2015, 9(4): 628-632.

- [16] SIERZPUTOWSKA-GRACZ H, SOCHACKA E, MALKIEWICZ A, et al. Chemistry and structure of modified uridines in the anticodon, wobble position of transfer RNA are determined by thiolation [J]. *J Am Chem Soc*, 1987, 109(23):7171-7177.
- [17] KAPUSTINA I I, MAKAR'EVA T N, KALINOVSKII A I, et al. Polyhydroxysteroids and thymidine from the sea pen *pavonaria finmarchica* [J]. *Chem Nat Compd*, 2003, 39(1):50-51.
- [18] DEADY L W, PAYNE M. A synthesis of 6- and 4-hydroxymethyl derivatives of pyridin-3-ols [J]. *Aust J Chem*, 1983, 36(12):2565.
- [19] TSUCHIDA H, KOMOTO M, MIZUNO S. Isolation and identification of polyhydroxyalkylpyrazines in soy sauce [J]. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 1990, 37(2):154-161.
- [20] ZHANG F, FU T J, PENG S L, et al. Two new triterpenoids from the roots of *Sanguisorba officinalis* L [J]. *J Integr Plant Biol*, 2005, 47(2):251-256.
- [21] LI X C, ELSOHLY H N, HUFFORD C D, et al. NMR assignments of ellagic acid derivatives [J]. *Magn Reson Chem*, 1999, 37(11):856-859.
- [22] 张树军,常海波,吕伟强,等. 早柳落叶化学成分研究[J]. *林产化学与工业*, 2013, 33(1):97-101.
- [23] 石宝俊,俞桂新,王崢涛. 林荫千里光的化学成分[J]. *中国药科大学学报*, 2010, 41(1):26-28.
- [24] 马广恩,申雅维,鲁学照,等. 栲树抗菌有效成分的研究[J]. *中草药*, 1998, 29(2):84-85.

(收稿日期: 2021-09-02 编辑: 田苗)