

# 白头树化学成分研究

殷帅文<sup>1, 2\*</sup>, 何旭梅<sup>1</sup>, 王斌贵<sup>2</sup>, 肖宜安<sup>1</sup>

(1. 井冈山大学生命科学学院, 江西 吉安 343009; 2. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071)

**摘要:**利用多种层析方法, 从白头树(*Garuga forrestii*)树枝95%的乙醇提取物中分离得到10个化合物, 通过理化性质和波谱分析, 分别鉴定为13 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\alpha$ -羊毛甾-7,24-二烯-1 $\beta$ ,3 $\beta$ -二醇(1)、豆甾-5-烯-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -二醇(2)、豆甾-5-烯-3 $\beta$ ,7 $\beta$ -二醇(3)、豆甾-3 $\beta$ ,6 $\alpha$ -二醇(4)、 $\beta$ -谷甾醇(5)、儿茶素(6)、(Z)阿魏酸二十四烷基酯(7)、(E)阿魏酸二十四烷基酯(8)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸(9)和1-甲氧基-2,3-苯并环戊烷(10)。这些化合物均为该种植物首次报道。

**关键词:**白头树; 橄榄科; 化学成分

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2008)01-0046-05

## Chemical Constituents from the Twigs of *Garuga forrestii*

YIN Shuai-wen<sup>1, 2\*</sup>, HE Xu-mei<sup>1</sup>, WANG Bin-gui<sup>2</sup>, XIAO Yi-an<sup>1</sup>

(1. College of Life Science, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China;

2. Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** Ten compounds were isolated from the 95% ethanol extract of the twigs of *Garuga forrestii*. On the basis of the spectral data, they were characterized to be 13 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\alpha$ -lanosta-7,24-diene-1 $\beta$ ,3 $\beta$ -diol (1), stigmasta-5-ene-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -diol (2), stigmasta-5-ene-3 $\beta$ ,7 $\beta$ -diol (3), stigmastane-3 $\beta$ ,6 $\alpha$ -diol (4),  $\beta$ -sitosterol (5), catechin (6), (Z)-ferulic acid tetracosyl ester (7), (E)-ferulic acid tetracosyl ester (8), 4-hydroxybenzoic-3-methoxy acid (9), and 4-methoxyindane (10). All compounds were isolated from this species for the first time.

**Key words:** *Garuga forrestii*; Burseraceae; Chemical constituent

白头树 (*Garuga forrestii* W. W. Smith) 是橄榄科 (Burseraceae) 白头树属 (又称嘉榄属) 植物。该属植物在我国有 4 种, 分别为多花白头树 (*G. floribunda*)、光叶白头树 (*G. pierrei*)、羽叶白头树 (*G. pinnata*) 和白头树 (*G. forrestii*)。目前该属植物只有羽叶白头树的化学成分有报道<sup>[1]</sup>, 从中分离出羊毛甾烷类的三萜和联苯类化合物。本文系首次报道白头树 (*G. forrestii*) 的化学成分。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

实验材料白头树 (*Garuga forrestii*) 树枝于 2004 年 10-11 月份采集于云南干热河谷地带, 在阴凉

通风处晾干, 粉碎。样品由中国科学院昆明植物研究所彭华研究员鉴定。凭证标本 (C.200410002) 保存于中国科学院海洋研究所标本馆。

### 1.2 仪器

EI-MS 由 HP 5988A GC/MS 型质谱仪测定; NMR 在 Bruker AM-400 型超导核磁共振仪上测定; 柱层析硅胶 (200-300 目) 及薄层层析硅胶 GF<sub>254</sub> (10-40  $\mu$ m) 均为青岛海洋化工厂出品; 薄层 (TLC) 检测用 254 nm 紫外灯, 辅以喷 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-乙醇溶液后加热显色。

### 1.3 提取和分离

将粉碎的白头树树枝 (3100g) 以 95% 乙醇浸

泡提取3次,每次3d,将提取液合并后减压浓缩得浸膏约200g;将此浸膏分散于4L蒸馏水中,依次用石油醚、水饱和的乙酸乙酯和正丁醇萃取3次,分别得到石油醚萃取物22g、乙酸乙酯萃取物94.5g和正丁醇萃取物30g。

石油醚和乙酸乙酯部分经减压柱层析(石油醚-乙酸乙酯洗脱)后分为极性递增的9个部分,Fr.3(5.0g)经硅胶柱层析(石油醚:丙酮=4:1),析出一种白色晶体,用乙酸乙酯重结晶,得到化合物5。Fr.5组分上硅胶柱洗脱,其石油醚:乙酸乙酯=8:1部分得到化合物2和10。Fr.4(1.5g)拌样上硅胶柱用石油醚:乙酸乙酯(15:1)开始梯度洗脱,依次得到化合物6、3和4。Fr.6(2.0g)拌样上硅胶柱用石油醚:丙酮(5:1)开始梯度洗脱,经薄层检测合并浓缩得到粗品I和II,将二者分别拌样上硅胶柱用石油醚:丙酮=6:1洗脱分别得到化合物1和8。Fr.7(1.5g)拌样上硅胶柱用石油醚:丙酮=4:1洗脱,经制备薄层层析(PTLC,氯仿:丙酮=5:1)得到化合物4和7。Fr.8(2.5g)拌样上硅胶柱用石油醚:丙酮=4:1洗脱得到化合物9。

#### 1.4 结构鉴定

**化合物1** 无色针状晶体,  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :76.6(C-1, CH), 37.8(C-2,  $\text{CH}_2$ ), 75.7(C-3, CH), 38.9(C-4, C), 49.5(C-5, CH), 24.1(C-6,  $\text{CH}_2$ ), 117.6(C-7, CH), 145.8(C-8, C), 49.1(C-9, CH), 40.9(C-10, C), 21.3(C-11,  $\text{CH}_2$ ), 34.1(C-12,  $\text{CH}_2$ ), 42.9(C-13, C), 51.1(C-14, C), 34.0(C-15,  $\text{CH}_2$ ), 28.2(C-16,  $\text{CH}_2$ ), 53.1(C-17, CH), 14.3(C-18,  $\text{CH}_3$ ), 7.4(C-19,  $\text{CH}_3$ ), 35.1(C-20, CH), 18.5(C-21,  $\text{CH}_3$ ), 35.0(C-22,  $\text{CH}_2$ ), 25.2(C-23,  $\text{CH}_2$ ), 125.0(C-24, CH), 130.8(C-25, C), 25.7(C-26,  $\text{CH}_3$ ), 17.6(C-27,  $\text{CH}_3$ ), 21.9(C-28,  $\text{CH}_3$ ), 27.1(C-29,  $\text{CH}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :5.23(1H, m, H-7), 5.07(1H, t,  $J=7.0$  Hz, H-24), 3.50(1H, dd,  $J=12.0, 3.8$  Hz, H-1), 3.25(H, dd,  $J=11.0, 4.0$  Hz, H-3), 1.66(3H, s, H-26), 1.58(3H, s, H-27), 0.96(3H, s, H-28), 0.92(3H, s, H-29), 0.88(3H, d,  $J=6.0$  Hz, H-21), 0.84(3H, s, H-30), 0.79(3H, s, H-18), 0.77(3H, s, H-19); EIMS  $m/z$  (rel. int.):442(2.2), 427(6.8), 409(2.6), 391(1.1), 329(1.9), 289(1.1), 271(2.5), 201(5.9), 159(3.6), 145(17), 135(15.6), 119(25.2), 105(37.6),

95(51.1), 81(41.1), 69(51.3), 55(78.1), 41(100)。

**化合物2** 无色针状晶体,  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :36.9(C-1,  $\text{CH}_2$ ), 31.3(C-2,  $\text{CH}_2$ ), 71.3(C-3, CH), 41.9(C-4,  $\text{CH}_2$ ), 143.4(C-5, C), 125.4(C-6, CH), 65.3(C-7, CH), 37.5(C-8, CH), 42.1(C-9, CH), 37.3(C-10, C), 20.7(C-11,  $\text{CH}_2$ ), 39.1(C-12,  $\text{CH}_2$ ), 42.2(C-13, C), 49.4(C-14, CH), 24.2(C-15,  $\text{CH}_2$ ), 29.2(C-16,  $\text{CH}_2$ ), 55.7(C-17, CH), 11.6(C-18,  $\text{CH}_3$ ), 18.9(C-19,  $\text{CH}_3$ ), 36.0(C-20, CH), 18.2(C-21,  $\text{CH}_3$ ), 33.9(C-22,  $\text{CH}_2$ ), 28.9(C-23,  $\text{CH}_2$ ), 45.8(C-24, CH), 29.1(C-25, CH), 18.7(C-26,  $\text{CH}_3$ ), 19.7(C-27,  $\text{CH}_3$ ), 23.0(C-28,  $\text{CH}_2$ ), 11.9(C-29,  $\text{CH}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :5.28(1H, brs, H-6), 3.52(1H, m, H-3), 1.03(3H, s, H-19), 0.91(3H, d,  $J=6.5$  Hz, H-21), 0.84(3H, s, H-26), 0.82(3H, s, H-27), 0.80(3H, t,  $J=6.3$  Hz, H-29), 0.65(3H, s, H-18); EIMS  $m/z$  (rel. int.):430(1), 412(24.6), 398(6.8), 271(1.3), 253(1.6), 175(4.7), 161(9.6), 145(9.5), 107(18.1), 95(24.6), 81(28.0), 69(29.5), 55(52.6), 43(100)。

**化合物3** 无色针状晶体,波谱数据略。

**化合物4** 无色针状晶体,  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :37.3(C-1,  $\text{CH}_2$ ), 32.2(C-2,  $\text{CH}_2$ ), 71.2(C-3, CH), 41.6(C-4,  $\text{CH}_2$ ), 56.2(C-5, CH), 29.7(C-6,  $\text{CH}_2$ ), 69.5(C-7, CH), 34.3(C-8, CH), 53.8(C-9, CH), 36.1(C-10, C), 21.1(C-11,  $\text{CH}_2$ ), 39.8(C-12,  $\text{CH}_2$ ), 42.6(C-13, C), 51.6(C-14, CH), 23.0(C-15,  $\text{CH}_2$ ), 28.2(C-16,  $\text{CH}_2$ ), 56.2(C-17, CH), 11.9(C-18,  $\text{CH}_3$ ), 13.4(C-19,  $\text{CH}_3$ ), 36.3(C-20, CH), 19.0(C-21,  $\text{CH}_3$ ), 33.9(C-22,  $\text{CH}_2$ ), 24.2(C-23,  $\text{CH}_2$ ), 45.8(C-24, CH), 29.1(C-25, CH), 19.8(C-26,  $\text{CH}_3$ ), 18.7(C-27,  $\text{CH}_3$ ), 23.0(C-28,  $\text{CH}_2$ ), 11.9(C-29,  $\text{CH}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :3.57(1H, m, H-3), 3.40(1H, m, H-6), 1.03(3H, s, H-19), 0.91(3H, d,  $J=6.5$  Hz, H-21), 0.84(3H, s, H-26), 0.82(3H, s, H-27), 0.80(3H, t,  $J=6.3$  Hz, H-29), 0.65(3H, s, H-18); EIMS  $m/z$  (rel. int.):432(2.6), 414(3.3), 400(1.2), 273(1.7), 249(3.1), 231(13.6), 213(7.0), 161(5.0), 141(12.5), 123(15.1), 109(16.8), 95(56.8), 81(33.2), 69(36.3), 55(62.4), 43(100)。

**化合物5** 无色针状晶体,波谱数据略。

**化合物6** 黄色固体,  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :

82.0 (C-2, CH), 67.6 (C-3, CH), 28.2 (C-4, CH<sub>2</sub>), 157.1 (C-5, C), 95.4 (C-6, CH), 156.6 (C-7, C), 94.6 (C-8, CH), 156.1 (C-9, C), 99.8 (C-10, C), 131.3 (C-1', C), 115.1 (C-2', CH), 145.1 (C-3', C), 145.0 (C-4', C), 114.7 (C-5', CH), 119.3 (C-6', CH); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.89 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 6.76 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.8 Hz, H-6'), 6.73 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5'), 6.01 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 5.85 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 4.52 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-2), 3.98 (1H, dd, *J* = 7.2, 5.4 Hz, H-3), 2.87 (1H, dd, *J* = 16.2, 5.4 Hz, H-4a), 2.52 (1H, dd, *J* = 15.9, 8.4 Hz, H-4b)。

**化合物 7** 无色针状晶体, <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 123.0 (C-6, CH), 115.6 (C-5, CH), 147.9 (C-4, C), 146.8 (C-3, C), 114.7 (C-2, CH), 127.0 (C-1, C), 144.6 (C-7, CH), 109.3 (C-8, CH), 167.4 (C-9, C), 55.9 (C-10, OCH<sub>3</sub>), 64.6 (C-1', CH<sub>2</sub>), 31.9 (C-2', CH<sub>2</sub>), 29.7–28.8 (C-3'–C-21', CH<sub>2</sub>), 26.0 (C-22', CH<sub>2</sub>), 22.7 (C-23', CH<sub>2</sub>), 14.1 (C-24', CH<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.60 (1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-7), 7.06 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 7.03 (1H, dd, *J* = 1.6, 8.1 Hz, H-6), 6.90 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 6.28 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 6.08 (1H, br s, OH-4), 4.19 (2H, m, H-1'), 3.90 (3H, s, H-10), 0.87 (3H, t, *J* = 6.3 Hz, H-24'); EIMS *m/z* (rel. int.): 530 (4.3), 502 (6.8), 194 (100), 177 (86.8), 150 (22.9), 145 (23.3), 137 (25.1), 117 (10.0), 83 (9.8), 69 (19.1), 57 (38.6), 43 (49.3)。

**化合物 8** 无色针状晶体, <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 123.0 (C-6, CH), 115.6 (C-5, CH), 147.9 (C-4, C), 146.8 (C-3, C), 114.7 (C-2, CH), 127.0 (C-1, C), 144.6 (C-7, CH), 109.3 (C-8, CH), 167.4 (C-9, C), 55.9 (C-10, OCH<sub>3</sub>), 64.6 (C-1', CH<sub>2</sub>), 31.9 (C-2', CH<sub>2</sub>), 29.7–28.8 (C-3'–C-21', CH<sub>2</sub>), 26.0 (C-22', CH<sub>2</sub>), 22.7 (C-23', CH<sub>2</sub>), 14.1 (C-24', CH<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.06 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 7.03 (1H, dd, *J* = 1.6, 8.1 Hz, H-6), 6.90 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 6.78 (1H, d, *J* = 13.9 Hz, H-7), 5.83 (1H, d, *J* = 13.9 Hz, H-8), 4.19 (2H, m, H-1'), 3.90 (3H, s, H-10), 0.87 (3H, t, *J* = 6.3 Hz, H-24'); EIMS *m/z* (rel. int.): 530 (4.3), 502 (6.8), 194 (100), 177 (86.8), 150 (22.9), 145 (23.3), 137 (25.1), 117 (10.0), 83 (9.8), 69 (19.1),

57 (38.6), 43 (49.3)。

**化合物 9** 无色针状晶体, <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 122.2 (C-1, C), 112.8 (C-2, CH), 147.4 (C-3, C), 151.4 (C-4, C), 114.8 (C-5, CH), 124.2 (C-6, CH), 167.1 (C-7, C), 55.6 (C-8, CH<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.59 (1H, dd, *J* = 8.1, 2.1 Hz, H-6), 7.57 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2), 6.90 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 3.89 (3H, s, H-8); EIMS *m/z* (rel. int.): 168 (100), 153 (79.8), 125 (23.3), 97 (40.7), 79 (18.7), 53 (33.7)。

**化合物 10** 无色针状晶体, <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 151.9 (C-1, C), 133.6 (C-2, CH), 129.2 (C-3, CH), 116.1 (C-4, CH), 129.9 (C-5, C), 126.0 (C-6, C), 51.5 (C-7, CH<sub>2</sub>), 34.7 (C-8, CH<sub>2</sub>), 26.2 (C-9, CH<sub>2</sub>), 65.0 (C-10, OCH<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.00 (2H, d, *J* = 1.6 Hz), 6.80 (1H, dd, *J* = 1.6, 8.1 Hz), 3.77 (3H, s), 2.78 (2H, m), 2.48 (1H, m), 2.20 (1H, m), 1.75 (1H, m), 1.67 (1H, m)。

## 2 结果和讨论

**化合物 1** 在 TLC 上 5% 浓硫酸-无水乙醇溶液加热显紫红色。在 <sup>1</sup>H NMR 谱中, 有 2 个连羟基的同碳质子信号: δ 3.50 (1H, dd, *J* = 12.0, 3.8 Hz, H-1) 和 3.25 (1H, dd, *J* = 11.0, 4.0 Hz, H-3); 2 个双键质子信号 δ 5.23 (1H, m, H-7) 和 5.07 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-24); 以及 8 个甲基信号 δ 1.66 (3H, s, H-26)、1.58 (3H, s, H-27)、0.96 (3H, s, H-28)、0.92 (3H, s, H-29)、0.88 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-21)、0.84 (3H, s, H-30)、0.79 (3H, s, H-18) 和 0.77 (3H, s, H-19)。<sup>13</sup>C NMR 和 DEPT 谱图表明该化合物分子中存在 8 个 CH<sub>3</sub>、8 个 CH<sub>2</sub>、8 个 CH、6 个季碳, 其中有 2 个偕氧 CH、2 组双键 δ 145.8 (C, C-8) 和 117.6 (CH, C-7) 以及 δ 130.8 (C, C-25) 和 125.0 (CH, C-24)。根据以上信息可确定该化合物分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, 不饱和度为 6。经文献检索, 该化合物的波谱数据与 13α, 14β, 7α-羊毛甾-7, 24-二烯-1β, 3β-二醇基本吻合<sup>[1]</sup>。

**化合物 2** 在 TLC 上 5% 浓硫酸-无水乙醇溶液加热显蓝色。<sup>1</sup>H NMR 中有 1 个双键的质子信号: δ 5.28 (1H, brs, H-6), 化合物同样显示出甾醇峰型。<sup>13</sup>C NMR 和 DEPT 谱图表明该化合物分子中存在 6 个 CH<sub>3</sub>、10 个 CH<sub>2</sub>、10 个 CH、3 个季碳, 其中有 2 个偕氧 CH, δ 71.3 (CH, C-3) 和 65.3 (CH,

C-7)、1个双键的碳信号 $\delta$  143.4 (C-5, C)和125.4 (C-6, CH)。根据以上信息可确定该化合物分子式为 $C_{29}H_{50}O_2$ , 不饱和度为5。经详细的文献检索, 该化合物的波谱数据与豆甾-5-烯-3 $\beta$ , 7 $\alpha$ -二醇基本吻合<sup>[2]</sup>。

**化合物3** 在TLC上5%浓硫酸-无水乙醇溶液加热显蓝色。<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR和DEPT谱图表明该化合物与化合物2类似, 主要不同之处是在化合物2中C-7的化学位移为65.3, 而在化合物3中C-7的化学位移为73.3。故推测化合物3为化合物2的7-OH差向异构体。经文献检索, 该化合物的波谱数据与豆甾-5-烯-3 $\beta$ , 7 $\beta$ -二醇基本吻合<sup>[2]</sup>。故将其确定为豆甾-5-烯-3 $\beta$ , 7 $\beta$ -二醇。波谱数据略。

**化合物4** 在TLC上5%浓硫酸-无水乙醇溶液加热显蓝色。<sup>1</sup>H NMR中有2个连氧质子信号 $\delta$  3.57 (1H, m, H-3)和3.40 (1H, m, H-6)以及6个甲基信号。<sup>13</sup>C NMR和DEPT谱图表明该化合物分子中存在6个 $CH_3$ 、11个 $CH_2$ 、10个CH和2个季碳, 其中有2个偕氧CH $\delta$  71.2 (CH, C-3)和69.5 (CH, C-7)。根据以上信息可确定该化合物分子式为 $C_{29}H_{52}O_2$ , 不饱和度为4。EIMS谱提示其分子量为432。经详细的文献检索, 该化合物的波谱数据与化合物豆甾-3 $\beta$ , 6 $\alpha$ -二醇基本吻合<sup>[3]</sup>。

**化合物5** 在TLC上5%浓硫酸-无水乙醇溶液加热显紫红色。氢谱提示 $\Delta^5$ -3 $\beta$ -OH甾醇的特征信号 $\delta$  3.52 (1H, m, H-3)和5.35 (1H, brs H-6)。<sup>13</sup>C NMR和DEPT谱图表明该化合物分子中存在6个 $CH_3$ 、11个 $CH_2$ 、9个CH和3个季碳, 其中有1个偕羟基碳和1组双键信号 $\delta$  140.8 (C, C-5)和121.7 (CH, C-6)。根据以上信息可确定该化合物分子式为 $C_{29}H_{50}O$ , 不饱和度为5。经文献检索, 该化合物的波谱数据与 $\beta$ -谷甾醇基本吻合<sup>[4]</sup>。

**化合物6** 在TLC上5%浓硫酸-无水乙醇溶液加热显黄色。<sup>1</sup>H NMR中有苯环质子信号 $\delta$  6.89 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 6.76 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.8$  Hz, H-6'), 6.73 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5'), 6.01 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 5.85 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-6)。<sup>13</sup>C NMR和DEPT谱图表明该化合物分子中存在1个 $CH_2$ 、7个CH和7个季碳, 其中有12个双键碳信号。经过详细的文献检索, 其波谱数据与儿茶素基本吻合, 故将其确定为儿茶素<sup>[5]</sup>。

**化合物7** 254 nm紫外灯下有荧光, 在TLC上5%浓硫酸-无水乙醇溶液加热显蓝黑色。核磁一维谱提示分子中有一个长链脂肪醇和一个阿魏酸, EIMS谱提示其分子量为530, 扣除阿魏酸的分子量, 得知长链脂肪酸为一个24碳的长链脂肪醇。经详细的文献检索, 可确定这是一个在*Hedysarum polybotrys*和*Pygeum africanum*中都有发现的已知化合物(Z)阿魏酸二十四烷基酯<sup>[6-7]</sup>。

**化合物8** 254 nm紫外灯下有荧光, 在TLC上5%浓硫酸-无水乙醇溶液加热显蓝黑色。核磁一维谱中有一个长链脂肪醇信号和一个阿魏酸信号, 除氢谱中7和8位化学位移与耦合常数与化合物7有差别外(化合物7中 $J = 16.2$  Hz, 化合物8中 $J = 13.9$  Hz), 其余波谱数据都一样, EIMS谱同样提示其分子量为530, 根据其耦合常数的差别, 确定阿魏酸上双键为顺式双键而不是反式双键。由上述数据将该化合物的结构鉴定为(E)阿魏酸二十四烷基酯<sup>[67]</sup>。

**化合物9** 254 nm紫外灯下有强烈荧光, 在TLC上有明显脱尾, 5%浓硫酸-无水乙醇溶液加热不显色。<sup>1</sup>H NMR中提示两个苯环邻位偶合质子 $\delta$  7.59 (1H, dd,  $J = 8.1, 2.1$  Hz, H-6)和6.90 (1H, d,  $J = 8.1$ , Hz, H-5), 一个间位偶合质子7.57 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-2)和1个甲氧基质子信号3.89 (3H, s, H-8)。<sup>13</sup>C NMR和DEPT谱图表明该化合物分子中存在1个 $OCH_3$ 、3个CH和4个季碳, 其中有1个羰基信号, 苯环上2个偕氧C。EIMS谱提示其分子量为168。根据以上信息可确定该化合物分子式为 $C_8H_8O_4$ , 不饱和度为5。经详细的文献检索, 该化合物的波谱数据与4-羟基-3-甲氧基苯甲酸基本吻合<sup>[8]</sup>。

**化合物10** 254 nm下有强烈荧光, 在TLC上5%浓硫酸-无水乙醇溶液加热显黑褐色。<sup>1</sup>H NMR中有3个芳环质子信号: $\delta$  7.00 (2H, d,  $J = 1.6$  Hz)和 $\delta$  6.80 (1H, dd,  $J = 1.6, 8.1$  Hz)。1个甲氧基质子信号(3.77), <sup>13</sup>C NMR和DEPT谱图表明该化合物分子中存在1个 $OCH_3$ 、3个 $CH_2$ 、3个CH和3个季碳, 根据以上信息可确定该化合物分子式为 $C_{10}H_{12}O$ , 不饱和度为5。经过详细的文献检索, 该化合物的结构被鉴定为1-甲氧基-2,3-苯并环戊烷<sup>[9]</sup>。

## 参考文献

[1] Venkatraman G, Thombare P S, Sabata B K. Euphane triterpenoid

- from *Garuga pinnata* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32:161-163.
- [2] Greca M D, Monaco P, Previtera L. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53:1430-1435.
- [3] Mao S L(毛士龙), Sang S M(桑圣民), Lao A N(劳爱娜), et al. Steroid constituents from *Euonymus mupinensis* [J]. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2000, 12(5):14-16. (in Chinese)
- [4] Cui S Y(崔书亚), Cheng D L(程东亮), Tian J(田军), et al. The studies of chemical compenents of *Clausena dunniana* [J]. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2001, 13(2):11-13. (in Chinese)
- [5] Zhou Z H(周志宏), Yang C R(杨崇仁). Chemical constituents of crude green tea, the material of Pu-er Tea in Yunnan [J]. *Acta Bot Yunnan*(云南植物研究), 2002, 22(3):343-350.
- [6] Wandji J, Nkengfack A E, Fomum Z T, et al. A new prenylated isoflavone and long chain esters from two *Erythrina* species [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53:1425-1429.
- [7] Mizuno M, Tanaka T, Tamura K I, et al. Flavonoids in the roots of *Euchresta horsfieldii* in Thailand [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(8):2663-2665.
- [8] Scott K N. Carbon-13 nuclear magnetic resonance of biologically important aromatic acids. I. Chemical shifts of benzoic acid and derivatives [J]. *J Amer Chem Soc*, 1972, 94:8564-8568.
- [9] Friedel R A. Infrared spectra of phenols [J]. *J Amer Chem Soc*, 1951, 73:2881-2884.