

疏花卫矛化学成分的研究

王盈盈¹, 刘寿柏², 王昊¹, 钟惠民^{1*}

(1. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所, 海南省黎药资源天然产物研究与利用重点实验室, 海口 571101)

摘要: 从疏花卫矛 (*Euonymus laxiflorus* Champ. ex Benth.) 树皮的乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 通过波谱分析 (NMR、MS、IR 等), 鉴定其结构分别为: 羽扇豆醇 (1)、木栓酮 (2)、羽扇豆酮 (3)、3-羟基-4-甲氧基苯甲醛 (4)、东莨菪内酯 (5)、(+)-松脂醇 (6)、(-)-Isoyatein (7)、4-羟基-3-甲氧基肉桂醛 (8)、京尼平苷酸 (9)、胆甾醇 (10)、(8*R*,8'*R*,9*R*)-cubebin (11)、(8*R*,8'*R*,9*S*)-cubebin (12)、4-羟基-3,5-二甲氧基肉桂醛 (13)、二十六碳酸 (14)。化合物 1~14 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 疏花卫矛; 萜类; 芳香醛; 木脂素

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2012.06.010

Chemical Constituents from Barks of *Euonymus laxiflorus* Champ. ex Benth.

WANG Ying-ying¹, LIU Shou-bai², WANG Hao¹, ZHONG Hui-min^{1*}

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Hainan Key Laboratory for Research and Development of Natural Products from Li Folk Medicine, Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China)

Abstract: Fourteen compounds were isolated from ethanol extract of *Euonymus laxiflorus* Champ. ex Benth. barks. On the basis of spectral data (NMR, MS, IR, etc.), they were identified as lupeol (1), friedelin (2), lupine ketone (3), 3-hydroxy-4-methoxy-benzaldehyde (4), scopoletin (5), (+)-pinoresinol (6), (-)-isoyatein (7), coniferylaldehyde (8), geniposidic acid (9), cholesterol (10), (8*R*,8'*R*,9*R*)-cubebin (11), (8*R*,8'*R*,9*S*)-cubebin (12), 3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde (13), hexacosanic acid (14). All of compounds were isolated from the plant of *E. laxiflorus* for the first time.

Key words: *Euonymus laxiflorus*; Terpenoids; Aromatic aldehyde; Lignan

疏花卫矛(*Euonymus laxiflorus* Champ. ex Benth.) 为卫矛科(Celastraceae)卫矛属植物^[1]。疏花卫矛分布于珠江流域及西南等地。生长于山上、山腰及路旁密林中,根及树皮入药。主治风湿痹痛,腰膝酸软,体虚脱肛,跌打伤折,外伤出血,慢性肝炎^[2]。卫矛属植物化学成分类型丰富,包括倍半萜类、黄酮类、三萜类、甾体和强心苷类等化合物;其药理活性主要表现在抗肿瘤、抗血栓、降糖、降血脂、抗炎、镇

痛、抗艾滋病、免疫抑制以及昆虫拒食和杀虫作用等^[3]。本文对其树皮的化学成分进行研究,从中分离得到 14 个化合物,本文报道其分离方法、结构鉴定,为疏花卫矛的开发利用提供科学参考。

1 材料和方法

1.1 材料

疏花卫矛(*Euonymus laxiflorus* Champ. ex Benth.)

收稿日期: 2012-02-17

接受日期: 2012-03-26

作者简介: 王盈盈(1986~),女,硕士研究生,研究方向为天然产物化学。E-mail: ym86_87@163.com

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: zhonghuimin@qust.edu.cn

树皮于2011年1月采自海南省昌江黎族自治县,由中国热带农业科学院热带生物技术研究所刘寿柏博士鉴定,凭证标本(CN2011019)存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。

1.2 仪器和试剂

Bruker Avance 500 型超导核磁共振仪(TMS 为内标);Agilent Technology 5975C 质谱仪;SGW X-4 型显微熔点仪(上海精密仪器有限公司)(温度未校正);Buchi653 型中压制备色谱仪(瑞士 Buchi 公司);E-52 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);SHB-3 型循环水多用真空泵(上海亚荣盛华仪器厂)。柱层析硅胶(200~300 目)和薄层层析硅胶(GF254)(青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20、C18 (Merck 公司),聚酰胺(上海摩速科学器材公司),中性氧化铝(100~200 目,上海陆都化学试剂厂),其它化学试剂均为分析纯。

1.3 样品提取与分离

疏花卫矛树皮晒干后加工成粗粉(2.5 kg),用95%乙醇水浴加热回流浸提4次,每次3~4 h,合并提取液,减压浓缩至无乙醇味后得褐色浸膏。将浸膏以去离子水分散,分别用石油醚(60℃~90℃)、乙酸乙酯、正丁醇各萃取3次,得石油醚部分(15.0 g)、乙酸乙酯部分(22.6 g)和正丁醇部分(25.0 g)。乙酸乙酯部分(22.6 g)经硅胶柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(100:1~0:1)梯度洗脱,得到12个组分(Fr.1~Fr.12)。Fr.2 (135.0 mg)经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮(1:0~10:1)梯度洗脱,得到5个组分(Fr.2.1~Fr.2.5)。Fr.2.2 (47.0 mg)经反复中性氧化铝柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(60:1)洗脱得到化合物**1** (26.0 mg);Fr.2.4 (29.1 mg)经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮(50:1)洗脱得到化合物**4** (23.0 mg);Fr.3 (257.0 mg)经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(50:1~8:1)梯度洗脱,得到3个组分(Fr.3.1~Fr.3.3)。Fr.3.1 (32.5 mg)经反复硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(50:1)洗脱得到化合物**2** (18.0 mg);Fr.3.2 (72.0 mg)经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮(45:1)洗脱得到化合物**3** (48.6 mg);Fr.3.3 (36.0 mg)经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(40:1)洗脱得到化合物**14** (22.0 mg);Fr.4 (568.0 mg)经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(70:1~10:1)梯度洗脱,得到8个组分(Fr.4.1~Fr.4.8)。

Fr.4.2 (22.0 mg)经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(60:1)洗脱得到化合物**8** (5.0 mg);Fr.4.3 (31.0 mg)经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(50:1)洗脱得到化合物**13** (3.0 mg);Fr.4.5 (83.0 mg)经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮(9:1)洗脱得到化合物**5** (33.0 mg);Fr.4.7 (122.0 mg)经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(4:1)洗脱得到化合物**11** (55.0 mg)和**12** (33.0 mg);Fr.5 (1.6 g)经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(20:1~0:1)梯度洗脱,得到4个组分(Fr.5.1~Fr.5.4)。Fr.5.1 (36.5 mg)经凝胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(3:1~1:1)洗脱得到化合物**6** (4.2 mg)和**7** (3.8 mg);Fr.5.3 (975.0 mg)经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮(1:3)洗脱得到化合物**10** (763.0 mg);Fr.9 (1.2 g)经中压柱色谱,以二氯甲烷-甲醇-水(10:1~5:1)梯度洗脱,得到6个组分(Fr.9.1~Fr.9.6)。Fr.9.5 (98.0 mg)经凝胶柱色谱以甲醇洗脱后经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇-水(6:1:0.1)洗脱得到化合物**9** (27.0 mg)。

1.4 结构鉴定

羽扇豆醇(lupeol, **1**) 针状结晶(石油醚), $C_{30}H_{50}O$; EI-MS m/z : 426 $[M]^+$; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 4.68 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-29), 4.56 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-29), 3.20 (1H, dd, $J = 11.1, 5.0$ Hz, H-3), 1.68 (3H, s, H-30), 1.05 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, H-27), 0.83 (3H, s, H-25), 0.79 (3H, s, H-28), 0.76 (3H, s, H-24); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 38.8 (C-1), 29.7 (C-2), 79.1 (C-3), 38.9 (C-4), 55.4 (C-5), 18.4 (C-6), 34.3 (C-7), 40.9 (C-8), 50.5 (C-9), 37.2 (C-10), 21.0 (C-11), 25.2 (C-12), 38.1 (C-13), 42.1 (C-14), 27.5 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.4 (C-18), 48.0 (C-19), 150.9 (C-20), 29.9 (C-21), 40.1 (C-22), 28.0 (C-23), 15.4 (C-24), 16.2 (C-25), 16.0 (C-26), 14.6 (C-27), 18.1 (C-28), 109.4 (C-29), 19.3 (C-30)。波谱数据与文献[4]报道一致,故鉴定为羽扇豆醇。

木栓酮(friedelin, **2**) 针状结晶(石油醚), $C_{30}H_{50}O$; EI-MS m/z : 426 $[M]^+$; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 2.38 (1H, m, H-4), 1.18 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-30), 0.96 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-29), 0.89 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-23), 0.88 (3H, s, H-25), 0.73 (3H, s, H-24); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 22.4 (C-1), 41.6 (C-2), 213.1

(C-3), 58.3 (C-4), 42.2 (C-5), 41.4 (C-6), 18.3 (C-7), 53.2 (C-8), 37.5 (C-9), 59.6 (C-10), 35.7 (C-11), 30.6 (C-12), 39.8 (C-13), 38.4 (C-14), 32.5 (C-15), 36.1 (C-16), 30.0 (C-17), 42.9 (C-18), 35.4 (C-19), 28.2 (C-20), 32.9 (C-21), 39.4 (C-22), 6.8 (C-23), 14.8 (C-24), 18.0 (C-25), 20.3 (C-26), 18.7 (C-27), 32.1 (C-28), 35.1 (C-29), 31.9 (C-30)。波谱数据与文献[5]报道一致,故鉴定为木栓酮。

羽扇豆酮 (lupine ketone, 3) 白色晶体(石油醚), $C_{30}H_{48}O$; EI-MS m/z : 424 $[M]^+$; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 4.68 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-29), 4.56 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-29), 1.67 (3H, s, H-30), 1.09 (6H, s, H-23, 26), 1.02 (3H, s, H-24), 0.95 (3H, s, H-27), 0.93 (3H, s, H-25), 0.79 (3H, s, H-28); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 39.6 (C-1), 34.2 (C-2), 218.0 (C-3), 47.4 (C-4), 54.9 (C-5), 19.7 (C-6), 33.6 (C-7), 40.8 (C-8), 49.8 (C-9), 36.9 (C-10), 21.5 (C-11), 25.2 (C-12), 38.2 (C-13), 42.9 (C-14), 27.5 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.3 (C-18), 47.9 (C-19), 150.8 (C-20), 29.9 (C-21), 40.0 (C-22), 26.7 (C-23), 21.1 (C-24), 16.0 (C-25), 15.6 (C-26), 14.5 (C-27), 18.0 (C-28), 109.5 (C-29), 19.3 (C-30)。波谱数据与文献[6]基本一致,故鉴定其为羽扇豆酮。

4-羟基-3-甲氧基-苯甲醛(4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde, 4) 白色针状晶体(氯仿), $C_8H_8O_3$; ESI-MS m/z : 151 $[M]^-$; 1H NMR (500 MHz, CD_3COCD_3): δ 9.83 (1H, s, -CHO), 8.73 (1H, s, -OH), 7.47 (1H, dd, $J = 6.5, 1.5$ Hz, H-3), 7.45 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 7.02 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-4), 3.97 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3COCD_3): δ 129.9 (C-1), 115.1 (C-2), 148.1 (C-3), 152.7 (C-4), 110.2 (C-5), 126.1 (C-6), 190.2 (C-7), 55.5 (-OCH₃)。波谱数据与文献[7]报道一致,故鉴定为4-羟基-3-甲氧基-苯甲醛。

东莨菪内酯 (scopoletin, 5) 黄色针状结晶(丙酮), $C_{10}H_8O_4$; ESI-MS m/z : 191 $[M]^-$; 1H NMR (500 MHz, CD_3COCD_3): δ 7.83 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.19 (1H, s, H-8), 6.79 (1H, s, H-5), 6.17 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 3.89 (3H, s, OCH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3COCD_3): δ 160.5 (C-2), 112.4 (C-3), 143.8 (C-4), 109.1 (C-5), 145.1 (C-6), 150.9 (C-7), 102.9 (C-8), 150.3 (C-9), 111.2 (C-10), 55.8 (OCH₃)。

波谱数据与文献[8]报道一致,故鉴定为东莨菪内酯。

(+)-松脂醇 [(+)-Pinoresinol, 6] 白色粉末, $C_{20}H_{22}O_6$; ESI-MS m/z : 357 $[M]^-$; $[\alpha]_D^{26} = 15.0$ ($c = 0.125$, $CHCl_3$)。 1H NMR (500 MHz, CD_3COCD_3): δ 7.56 (2H, s, ArOH), 6.99 (2H, s, H-2', 2''), 6.83 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5', 5''), 6.78 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6', 6''), 4.67 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-2, 6), 4.20 (2H, dd, $J = 9.2, 6.0$ Hz, H-4 α , 8 α), 3.84 (6H, s, ArOCH₃), 3.80 (2H, dd, $J = 9.0, 3.5$ Hz, H-4 β , 8 β), 3.08 (2H, m, H-1, 5); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3COCD_3): δ 54.4 (C-1, 5), 85.8 (C-2, 6), 71.4 (C-4, 8), 133.4 (C-1', 1''), 109.9 (C-2', 2''), 146.1 (C-3', 3''), 147.5 (C-4', 4''), 114.7 (C-5', 5''), 118.8 (C-6', 6''), 55.5 (ArOCH₃)。数据与文献[9]报道的一致,鉴定为(+)-松脂醇。

(-)-Isoyatein (7) 黄色油状物, $C_{22}H_{24}O_7$; ESI-MS m/z : 399 $[M]^-$; $[\alpha]_D^{26} = -7.98$ ($c = 0.32$, $CHCl_3$)。 1H NMR (500 MHz, CD_3COCD_3): δ 6.73 (1H, d, $J = 7.5$, H-2''), 6.63 (1H, d, $J = 2$ Hz, H-5''), 6.60 (1H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-6''), 6.54 (2H, s, H-2', 6'), 5.95 (2H, s, -OCH₂O-), 4.16 (1H, dd, $J = 9.0, 7.0$ Hz, H-4 α), 3.91 (1H, dd, $J = 8.0, 7.5$ Hz, H-4 β), 3.79 (9H, s, ArOCH₃), 2.82 (2H, dd, $J = 14.0, 7.5$ Hz, H-6), 2.55~2.63 (4H, m, C-5 benzylic protons, -CH₂-CH-CH-CH₂-)。 ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3COCD_3): δ 170.7 (C-1), 41.3 (C-2), 46.1 (C-3), 177.9 (C-4), 37.7 (C-5), 35.0 (C-6), 134.0 (C-1'), 108.0 (C-2'), 146.3 (C-3'), 147.9 (C-4'), 108.9 (C-5'), 121.7 (C-6'), 132.7 (C-1''), 106.8 (C-2''), 153.4 (C-3''), 137.1 (C-4''), 153.4 (C-5''), 106.8 (C-6'')。波谱数据与文献[10]报道的一致,故鉴定为(-)-Isoyatein。

松柏醛 (coniferylaldehyde, 8) 白色针状结晶(丙酮), $C_{10}H_{10}O_3$; ESI-MS m/z : 177 $[M]^-$; 1H NMR (500 MHz, CD_3COCD_3): δ 9.64 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1), 8.32 (1H, s, ArOH), 7.57 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-3), 7.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.21 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, dd, $J = 16.0, 8.0$ Hz, H-2), 3.94 (3H, s, OCH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3COCD_3): δ 192.9 (C-1), 123.9 (C-2), 153.1 (C-3), 126.6 (C-1'), 110.7 (C-2'), 148.03 (C-3'), 150.0 (C-4'), 115.4 (C-5'), 128.2 (C-6'), 55.5 (OCH₃)。波谱数据与文献[11]报道一致,

故鉴定为 4-羟基-3-甲氧基肉桂醛即松柏醛。

京尼平苷酸 (Geniposidic acid, 9) 无色颗粒, $C_{16}H_{22}O_{10}$; ESI-MS m/z : 373 $[M]^-$; 1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 7.40 (1H, s, H-3), 5.70 (1H, s, H-7), 5.06 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1), 4.60 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 4.20 (1H, d, $J = 14.5$ Hz, H-10), 4.10 (1H, d, $J = 14.5$ Hz, H-10), 3.77 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-6'), 3.55 (1H, dd, $J = 12.5, 5.0$ Hz, H-6'), 3.29 (1H, m, H-3'), 3.21 (1H, m, H-5'), 3.18 (1H, m, H-4'), 3.13 (1H, t, H-2'), 3.08 (1H, q, H-5), 2.70 (1H, dd, $J = 16.5, 8.5$ Hz, H-6), 2.00 (1H, dd, $J = 16.5, 8.5$ Hz, H-6), 2.61 (1H, t, H-9); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): δ 95.5 (C-1), 150.2 (C-3), 110.4 (C-4), 33.9 (C-5), 36.9 (C-6), 125.6 (C-7), 142.0 (C-8), 44.3 (C-9), 58.7 (C-10), 169.8 (C-11), 97.6 (C-1'), 72.1 (C-2'), 75.1 (C-3'), 68.8 (C-4'), 75.6 (C-5'), 59.9 (C-6')。以上波谱数据结合 HMBC 数据与文献[12]报道的一致, 故鉴定为京尼平苷酸。

胆甾醇 (cholesterol, 10) 无色针状结晶 (石油醚), $C_{27}H_{46}O$; ESI-MS m/z : 386 $[M]^+$; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 5.35 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-6), 3.49 (1H, m, H-3), 2.25~2.29 (2H, m, H-4), 1.82~1.99 (2H, m, H-7), 0.74~1.69 (37H, m), 0.66 (3H, s, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 37.3 (C-1), 31.7 (C-2), 71.7 (C-3), 42.2 (C-4), 142.7 (C-5), 121.6 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.3 (C-11), 39.8 (C-12), 42.2 (C-13), 56.1 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.9 (C-17), 11.9 (C-18), 19.8 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 36.0 (C-22), 23.1 (C-23), 39.0 (C-24), 29.1 (C-25), 23.1 (C-26), 22.8 (C-27)。波谱数据与文献[13]报道的一致, 故鉴定为胆甾醇。

(8*R*,8'*R*,9*R*)-cubebin (11) 无色针状结晶 (氯仿), $C_{20}H_{20}O_6$; ESI-MS m/z : 355 $[M]^-$; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 6.69 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-5), 6.69 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 6.58 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-5''), 6.55 (1H, dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, H-6), 6.55 (1H, dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, H-6'), 6.52 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 5.22 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-9), 4.00 (1H, dd, $J = 7.5, 8.0$ Hz, H-9' α), 3.78 (1H, dd, $J = 8.5, 7.0$ Hz, H-9' β), 2.61 (1H, dd, $J = 14.0, 8.0$ Hz, H-7 α), 2.58 (1H, m, H-7'), 2.44 (1H, dd, $J = 14.0, 7.5$ Hz,

H-7 β), 2.14 (1H, s, H-8'), 2.01 (1H, m, H-8); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 133.3 (C-1), 109.0 (C-2), 147.7 (C-3), 145.8 (C-4), 108.1 (C-5), 121.8 (C-6), 38.5 (C-7), 53.1 (C-8), 103.4 (C-9), 134.1 (C-1'), 108.9 (C-2'), 147.6 (C-3'), 145.8 (C-4'), 109.3 (C-5'), 121.7 (C-6'), 39.2 (C-7'), 45.9 (C-8'), 72.2 (C-9')。波谱数据与文献[14]报道的一致, 故鉴定为 (8*R*,8'*R*,9*R*)-cubebin。

(8*R*,8'*R*,9*S*)-cubebin (12) 无色针状结晶 (氯仿), $C_{20}H_{20}O_6$; ESI-MS m/z : 355 $[M]^-$; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 6.70 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-5), 6.69 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 6.68 (1H, dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, H-6'), 6.62 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 6.58 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-5'), 6.52 (1H, dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, H-6), 5.23 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-9), 4.10 (1H, dd, $J = 7.5, 8.0$ Hz, H-9' α), 3.58 (1H, dd, $J = 8.5, 7.0$ Hz, H-9' β), 2.76 (1H, dd, $J = 14.0, 7.5$ Hz, H-7 α), 2.74 (1H, m, H-7''), 2.60 (1H, dd, $J = 14.0, 8.0$ Hz, H-7 β), 2.14 (1H, s, H-8'), 2.00 (1H, m, H-8); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 133.9 (C-1), 109.0 (C-2), 147.8 (C-3), 145.8 (C-4), 108.2 (C-5), 121.4 (C-6), 33.7 (C-7), 52.1 (C-8), 98.9 (C-9), 134.6 (C-1'), 108.9 (C-2''), 147.6 (C-3'), 145.9 (C-4'), 109.3 (C-5'), 121.6 (C-6'), 38.9 (C-7'), 42.9 (C-8'), 72.6 (C-9')。波谱数据与文献[14]报道的一致, 故鉴定为 (8*R*,8'*R*,9*S*)-cubebin。化合物 11+ 化合物 12 的 $[\alpha]_D^{26} -18.1$ (c 0.275, $CHCl_3$), 含量比为化合物 11 : 化合物 12 = 5 : 3。

4-羟基-3,5-二甲氧基肉桂醛 (*trans*-3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamaldehyde, 13)

黄色结晶 (氯仿), $C_{11}H_{12}O_4$; ESI-MS m/z : 207 $[M]^-$; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 9.54 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1), 7.26 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-3), 6.70 (2H, s, H-2', 6'), 6.50 (1H, dd, $J = 15.5, 7.5$ Hz, H-2), 5.75 (1H, 加 D_2O 消失 OH), 3.82 (6H, s, 2-OCH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 56.4 (2-OCH₃), 105.7 (C-2', 6'), 125.7 (C-1'), 126.9 (C-2), 138.2 (C-4''), 147.4 (C-3', 5'), 153.0 (C-3), 193.3 (C-1)。波谱数据与文献 [15] 报道的基本一致, 故鉴定为 4-羟基-3,5-二甲氧基肉桂醛。

二十六碳酸 (hexacosanic acid, 14) 白色粉末, $C_{26}H_{52}O_2$; EI-MS m/z : 396 $[M]^+$; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 2.35 (2H, t, $J = 7.5$ Hz,

-COCH₂-), 1.63 (2H, m, $J = 6.0$ Hz, -COCH₂CH₂-), 1.29 (44H, s, -(CH₂)₂₂-), 0.88 (3H, t, $J = 6.5$ Hz, CH₃CH₂-); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 15.0 (C-1, CH₃), 23.7 (C-2, CH₂), 33.0 (C-3, CH₂), 30.5 (C-4-23, CH₂), 25.8 (C-24, CH₂), 34.8 (C-25, CH₂), 177.3 (C-25, CO)。波谱数据与文献[16]报道长链脂肪酸的数据相符,故鉴定为二十六碳酸。

2 结果和讨论

从疏花卫矛树皮乙醇提取物中分离得到 14 个化合物:羽扇豆醇 (1)、木栓酮 (2)、羽扇豆酮 (3)、3-羟基-4-甲氧基苯甲醛 (4)、东莨菪内酯 (5)、(+)-松脂醇 (6)、(-)-Isoyatein (7)、4-羟基-3-甲氧基肉桂醛 (8)、京尼平苷酸 (9)、胆甾醇 (10)、(8*R*,8'*R*,9*R*)-cubebin (11)、(8*R*,8'*R*,9*S*)-cubebin (12)、4-羟基-3,5-二甲氧基肉桂醛 (13)、二十六碳酸 (14)。化合物 1~14 均为首次从该植物中分离得到。

根据文献报道,羽扇豆醇 (1)具有强心、抗高血压,降血糖、增加冠脉流量等功效,对心血管系统有多方面的药理作用^[17];东莨菪内酯 (5)有明显抗癌、抗氧化、抗炎等药理作用,在心血管、肿瘤等治疗方面应用广泛,并且在胃肠道有较好的吸收^[18];京尼平苷酸 (9)具有降血压、抗肿瘤、促进胶原蛋白合成、抗衰老和抗炎症等作用^[19-20]。本文为疏花卫矛植物的化学成分及药理作用研究提供了科学依据。

参考文献

- [1] Chun W Y. Flora Hainanica Vol. 2 [M]. Beijing: Science Press, 1965: 1-435.
陈焕镛. 海南植物志 第2卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1965: 1-435.
- [2] State Administration of Traditional Chinese Medicine. Chinese Material Medica Vol. 5 [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1999: 1-187.
国家中医药管理局. 中华本草 第5卷 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1999: 1-187.
- [3] Fang Z F, Hua H M. Advances in chemical constituents and pharmacological activities of *Euonymus* [J]. Drugs Clinic, 2007, 22(1): 6-11.
方振峰, 华会明. 卫矛属植物化学成分及药理活性研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2007, 22(1): 6-11.
- [4] Luo Y M, Liu A H, Yu B W, et al. Studies on chemical constituents of *Sarcandra glabra* [J]. Chin Pharm J, 2005, 40(17): 1296-1298.
罗永明, 刘爱华, 余邦伟, 等. 中药草珊瑚的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(17): 1296-1298.
- [5] Nie C X, Song Y L, Chen D, et al. Studies on chemical constituents of leaves of *Aquilaria sinensis* [J]. China J Chin Mat Med, 2009, 34(7): 858-860.
聂春晓, 宋月林, 陈东, 等. 白木香叶化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(7): 858-860.
- [6] Bao S Y, Lin W H. Compounds from marine mangrove plant *Bruguiera sexangula* var. *rhynchopetala* [J]. China J Chin Mat Med, 2006, 31(14): 1168-1171.
包淑云, 林文翰. 红树植物尖瓣海莲的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(14): 1168-1171.
- [7] Zhao X, Zhang C F, Zhang M, et al. Study on chemical constituents from stems of *Dendrobium crepidatum* [J]. Pharm Clin Res, 2011, 19(2): 136-138.
赵昕, 张朝凤, 张勉, 等. 玫瑰石斛中的非生物碱类成分研究 [J]. 药学与临床研究, 2011, 19(2): 136-138.
- [8] Gan M L, Lin S, Zhang Y L, et al. Liposoluble constituents from *Iodes cirrhosa* and their neuroprotective and potassium channel-blocking activity [J]. China J Chin Mat Med, 2011, 36(9): 1183-1189.
甘茂罗, 林生, 张艳玲, 等. 薇花藤脂溶性化学成分及其神经保护与钾通道阻断活性 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(9): 1183-1189.
- [9] Zhang X Y, Li B G, Zhou M, et al. Chemical constituents from *Gymnosporia varialilis* Loes. [J]. Chin J Appl Environ Biol, 2006, 12(2): 163-169.
张秀云, 李伯刚, 周敏, 等. 刺茶美登木的化学成分研究 [J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(2): 163-169.
- [10] Badheka L P, Prabhu B R, Mulchandani N B. Dibenzylbutyrolactone lignans from *Piper cubeba* [J]. Phytochemistry, 1986, 25(2): 487-489.
- [11] Xie H G, Zhang H W, Zhang J, et al. Chemical constituents from *Inula cappa* [J]. Chin J Nat Med, 2007, 5(3): 195-196.
谢红刚, 张宏武, 张江, 等. 羊耳菊的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(3): 195-196.
- [12] Nakamura T, Nakazawa Y, Onizuka S, et al. Studies on the constituents of *Eucommia ulmoides* iridoids from the leaves [J]. Nat Med, 1997, 51(3): 275-277.
- [13] Zhong Y L, Su J Y, Zeng L M, et al. Studies on the chemical constituents of *Laurencia karlae* collected from the South China Sea [J]. Chem J Chin Univ, 1996, 17(2): 249-251.
钟永利, 苏镜娱, 曾陇梅, 等. 中国南沙群岛卡拉凹顶藻化学成分研究 [J]. 高等学校化学学报, 1996, 17(2): 249-251.
- [14] de Pascoli I C, Nascimento I R, Lopes L M X. Configurational analysis of cubebins and bicubebin from *Aristolochia lagesiana*

- and *Aristolochia pubescens* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(7): 735–742.
- [15] Lu F C, Ralph J. The DFRC method for lignin analysis: 7. Behavior of cinnamyl end groups [J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47(5): 1981–1987.
- [16] Zhou J E, Chen C Y, Xie Y F, et al. Studies on liposoluble constituents from fruit of *Sophora japonica* L. [J]. *J Shanghai Jiaotong Univ (Med Sci)*, 2006, 26(11): 1245–1248.
周金娥, 陈聪颖, 谢一凡, 等. 槐角中脂溶性化学成分的研究 [J]. *上海交通大学学报: 医学版*, 2006, 26(11): 1245–1248.
- [17] Gao T, Cao Y, Jia L Y, et al. Determination of lupeol in *Fructus crataegi* from 14 different areas by HPLC [J]. *J Shenyang Pharm Univ*, 2010, 27(5): 373–376.
高婷, 曹阳, 贾凌云, 等. HPLC法测定14个地区山楂中羽扇豆醇的含量 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2010, 27(5): 373–376.
- [18] Han F. Advances in scopoletin pharmacological activity and pharmacokinetic study [J]. *China Pharmacy*, 2011, 22(31): 2971–2972.
韩枫. 东莨菪内酯的药理活性和药动学研究进展 [J]. *中国药房*, 2011, 22(31): 2971–2972.
- [19] Jin X, Sun J, Xie W L, et al. Study of geniposide-acid on anti-inflammatory action for adjuvant-induced arthritis rats and mechanism of synoviocyte apoptosis *in vitro* [J]. *China J Chin Mat Med*, 2009, 34(23) : 3082–3086.
金鑫, 孙静, 谢文利, 等. 京尼平苷酸对佐剂性关节炎大鼠抗炎作用及滑膜细胞凋亡机制研究 [J]. *中国中药杂志*, 2009, 34(23) : 3082–3086.
- [20] Hsu H Y, Yang J J, Lin S Y, et al. Comparisons of geniposidic acid and geniposide on antitumor and radioprotection after sublethal irradiation [J]. *Cancer Lett*, 1997, 113(1/2): 31–37.