

古钩藤茎叶的化学成分研究

李江玲^{1,2}, 赵云丽¹, 秦徐杰^{1,2}, 刘亚平^{1*}, 罗晓东^{1*}

1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 目的 研究民族药用植物古钩藤 *Cryptolepis buchananii* 茎叶的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱以及制备 HPLC 等手段分离并纯化化合物, 通过 NMR、MS 等波谱技术并结合文献数据鉴定化合物结构。结果 从古钩藤茎叶甲醇提取物的醋酸乙酯部分共分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为异菝葜亭(1)、(+)-3-hydroxy- β -ionone (2)、(3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastigmadien-9-one (3)、ficusic acid (4)、(+)-松脂素(5)、(+)-8-羟基松脂素(6)、(+)-丁香脂素(7)、异橙黄胡椒酰胺乙酸酯(8)、loliolide (9)、(-)-蛇菰宁(10)、金圣草素(11)、9-hydroxy-10*E*, 12*Z*-octadecadienoic acid methyl ester (12) 和 ficusesquilligan A (13)。结论 所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 白叶藤属; 古钩藤; (+)-松脂素; 异橙黄胡椒酰胺乙酸酯; 金圣草素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)12-1677-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.12.004

Chemical constituents from stems and leaves of *Cryptolepis buchananii*

LI Jiang-ling^{1,2}, ZHAO Yun-li¹, QIN Xu-jie^{1,2}, LIU Ya-ping¹, LUO Xiao-dong¹

1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the stems and leaves of *Cryptolepis buchananii*. **Methods** Compounds were isolated and purified by chromatography on silica gel, Sephadex LH-20, ODS columns, and preparative HPLC. Their structures were identified by NMR and MS, as well as comparison on spectral data with literature values. **Results** Thirteen compounds were obtained from the EtOAc fraction of methanol extract in the stems and leaves of *C. buchananii* and their structures were elucidated as isoscopoletin (1), (+)-3-hydroxy- β -ionone (2), (3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastigmadien-9-one (3), ficusic acid (4), (+)-pinosresinol (5), (+)-8-hydroxypinosresinol (6), (+)-syringaresinol (7), diaaurantiamide acetate (8), loliolide (9), (-)-balanophonin (10), chrysoeriol (11), 9-hydroxy-10*E*, 12*Z*-octadecadienoic acid methyl ester (12), and ficusesquilligan A (13). **Conclusion** All the compounds are isolated from the plants of *Cryptolepis* R. Br. for the first time.

Key words: *Cryptolepis* R. Br.; *Cryptolepis buchananii* Roem. et Schult.; (+)-pinosresinol; diaaurantiamide acetate; chrysoeriol

古钩藤 *Cryptolepis buchananii* Roem. et Schult. 为萝藦科 (Asclepiadaceae) 白叶藤属 *Cryptolepis* R. Br. 植物, 又名海上霸王、白叶藤、牛角藤等, 生长于海拔 500~1 500 m 山地疏林中或山谷密林中, 攀援树上。在我国主要分布于广东、广西、云南等地, 国外分布于印度、缅甸、斯里兰卡和越南等地^[1]。该植物以根或叶入药, 具有舒筋活络、消肿止痛、

解毒等功效, 用于治疗腰痛、腹痛、跌打损伤、骨折、痈疮、癣等疾病, 为中国传统药用植物^[2]。药理实验研究发现古钩藤叶的甲醇、丙酮和氯仿提取物具有抗氧化活性, 在自由基清除模型中尤以甲醇提取物的活性最高^[3]。值得一提的是, 古钩藤作为民族药用植物具有低毒的特点^[4]。

古钩藤茎叶中发现的化学成分包括 α -amyrin、

收稿日期: 2014-04-16

基金项目: 国家科技支撑计划 (2013BAI11B02)

作者简介: 李江玲 (1988—), 女, 在读硕士, 研究方向为天然药物化学。E-mail: lijiaoling@mail.kib.ac.cn

*通信作者 刘亚平 Tel: (0871)5223188 E-mail: liuyaping@mail.kib.ac.cn

罗晓东 Tel: (0871)5223177 E-mail: xdluo@mail.kib.ac.cn

β -amyrin^[5]、buchananine^[6]、1, 3, 6-tri-*O*-nicotinoyl- α -*D*-glucopyranose^[7]、cryptanoside A ~ D、germenicol^[8]、cryptosin^[9]等。为进一步研究其活性成分, 为该植物资源的可持续利用奠定一定的物质基础, 本实验对古钩藤茎叶甲醇提取物的醋酸乙酯部分进行了系统的化学成分研究, 共分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为异菟荬亭 (isoscopoletin, **1**)、(+)-3-hydroxy- β -ionone (**2**)、(3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastigmadien-9-one (**3**)、ficusic acid (**4**)、(+)-松脂素 [(+)-pinosresinol, **5**]、(+)-8-羟基松脂素 [(+)-8-hydroxypinosresinol, **6**]、(+)-丁香脂素 [(+)-syringaresinol, **7**]、异橙黄胡椒酰胺乙酸酯 (diaaurantiamide acetate, **8**)、loliolide (**9**)、(-)-蛇菰宁 [(-)-balanophonin, **10**]、金圣草素 (chrysoeriol, **11**)、9-hydroxy-10*E*, 12*Z*-octadecadienoic acid methyl ester (**12**)、ficusquignan A (**13**)。所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

API Qstar Pulsar I 及 Finnigan Trace DSQ 质谱仪; Bruker AV-400、DRX-500 和 Avance III 600 超导核磁共振仪; 柱色谱硅胶(200~300 目和 300~400 目)、薄层色谱硅胶 H 和 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; Rp-C₈、Rp-C₁₈ 薄层板和柱色谱材料购自 Merck 公司; HPLC 使用 Agilent 1260 infinity, 分析柱和制备柱分别使用 Agilent Zorbax SB-C₁₈ 柱 (150 mm×9.4 mm 和 150 mm×21.2 mm), 检测器为 DAD 检测器。

古钩藤茎叶采自云南省昆明市屏边人字桥, 由中国科学院昆明植物研究所龚洵研究员鉴定为萝藦科白叶藤属植物古钩藤 *Cryptolepis buchananii* Roem. et Schult., 标本 (Gong20090805) 存放于中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

古钩藤茎叶共 13.0 kg, 风干后粉碎, 5 倍量 95% 甲醇液冷提 3 次, 每次 24 h, 合并提取液减压浓缩, 浓缩液加水混悬, 用醋酸乙酯萃取, 减压浓缩得醋酸乙酯层 378.1 g。得到的醋酸乙酯层经硅胶柱色谱, 以氯仿-丙酮 (1:0→1:1) 正相系统进行梯度洗脱, TLC 检测合并相同流分, 得到 6 个组分 (Fr. I~VI)。6 个组分通过硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、中压柱色谱以及制备高效液相色谱等分离手段的交互使用, 最后分离得到 13 个化合物: **1** (71.9 mg)、**2** (9.2

mg)、**3** (13.8 mg)、**4** (12.4 mg)、**5** (2.9 mg)、**6** (2.0 mg)、**7** (6.8 mg)、**8** (151.4 mg)、**9** (3.1 mg)、**10** (13.0 mg)、**11** (5.6 mg)、**12** (5.6 mg) 和 **13** (5.9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色针状结晶 (丙酮), 分子式 C₁₀H₈O₄, ESI-MS *m/z*: 193 [M+H]⁺, 407 [2M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.15 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-3), 7.82 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-4), 6.72 (1H, s, H-5), 7.07 (1H, s, H-8), 3.89 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 164.3 (C-2), 109.6 (C-3), 146.2 (C-4), 112.0 (C-5), 147.4 (C-6), 153.1 (C-7), 104.0 (C-8), 151.5 (C-9), 112.6 (C-10), 56.8 (OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **1** 为异菟荬亭。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, 分子式 C₁₃H₂₀O₂, ESI-MS *m/z*: 231 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 1.42 (1H, m, H-2a), 1.78 (1H, m, H-2b), 3.91 (1H, m, H-3), 2.04 (1H, m, H-4a), 2.52 (1H, m, H-4b), 7.24 (1H, d, *J* = 16.4 Hz, H-7), 6.06 (1H, d, *J* = 16.4 Hz, H-8), 2.25 (2H, s, H-10), 1.08 (3H, s, H-11), 1.11 (3H, s, H-12), 1.76 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 37.3 (C-1), 49.4 (C-2), 65.0 (C-3), 43.6 (C-4), 133.2 (C-5), 136.3 (C-6), 142.4 (C-7), 133.2 (C-8), 197.8 (C-9), 28.7 (C-10), 30.2 (C-11), 29.4 (C-12), 21.7 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **2** 为 (+)-3-hydroxy- β -ionone。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, 分子式 C₁₃H₂₀O₂, EI-MS *m/z*: 208 [M]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 1.37 (1H, dd, *J* = 13.2, 6.9 Hz, H-2a), 1.80 (1H, m, H-2b), 4.26 (1H, brs, H-3), 5.59 (1H, brs, H-4), 2.54 (1H, d, *J* = 10.3 Hz, H-6), 6.61 (1H, dd, *J* = 15.8, 10.3 Hz, H-7), 6.08 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8), 2.23 (3H, s, H-10), 0.99 (3H, s, H-11), 0.87 (3H, s, H-12), 1.59 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 34.5 (C-1), 44.5 (C-2), 65.1 (C-3), 128.1 (C-4), 134.5 (C-5), 55.1 (C-6), 148.0 (C-7), 134.7 (C-8), 197.8 (C-9), 27.0 (C-10), 29.4 (C-11), 24.7 (C-12), 22.7 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **3** 为 (3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastigmadien-9-one。

化合物 **4**: 白色无定形粉末, 分子式 C₁₁H₁₆O₃, ESI-MS *m/z*: 195 [M-H]⁻, 391 [2M-H]⁻。¹H-NMR

(400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 1.50 (1H, m, H-3a), 2.39 (1H, m, H-3b), 4.20 (1H, m, H-4), 1.35 (1H, m, H-5a), 2.00 (1H, m, H-5b), 5.67 (1H, s, H-9), 1.72 (3H, s, 8- CH_3), 1.25 (3H, s, 11- CH_3), 1.45 (3H, s, 12- CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3COCD_3) δ : 87.0 (C-1), 171.6 (C-2), 46.4 (C-3), 66.6 (C-4), 47.8 (C-5), 36.6 (C-6), 27.7 (C-8), 113.2 (C-9), 183.4 (C-10), 26.8 (C-11), 31.0 (C-12)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **4** 为 ficusic acid。

化合物 **5**: 无色油状物, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 739 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.96 (2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2, 2'), 6.76 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5, 5'), 6.82 (2H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6, 6'), 4.71 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H-7, 7'), 3.13 (2H, m, H-8, 8'), 4.23 (2H, dd, $J = 9.0, 6.9$ Hz, H-9a, 9'a), 3.84 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.86 (6H, s, $2 \times -\text{OCH}_3$); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 133.9 (C-1, 1'), 111.0 (C-2, 2'), 147.5 (C-3, 3'), 149.3 (C-4, 4'), 116.2 (C-5, 5'), 120.2 (C-6, 6'), 87.7 (C-7, 7'), 55.5 (C-8, 8'), 72.7 (C-9, 9'), 56.5 ($2 \times -\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **5** 为 (+)-松脂素。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$, ESI-MS m/z : 373 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.04 (2H, brs, H-2, 2'), 6.78 (2H, d, $J = 1.7$ Hz, H-5, 5'), 6.85 (1H, dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, H-6), 4.64 (1H, brs, H-7), 4.02 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-9a), 3.85 (1H, m, H-9b), 6.86 (1H, dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, H-6'), 4.83 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-7'), 3.04 (1H, m, H-8'), 4.45 (1H, t, $J = 8.6$ Hz, H-9'a), 3.75 (1H, dd, $J = 9.2, 6.3$ Hz, H-9'b), 3.86 (6H, s, 3, 3'- OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 129.0 (C-1), 112.7 (C-2), 149.1 (C-3), 147.4 (C-4), 116.0 (C-5), 121.5 (C-6), 89.3 (C-7), 92.8 (C-8), 76.0 (C-9), 133.6 (C-1'), 111.3 (C-2'), 148.7 (C-3'), 147.5 (C-4'), 115.7 (C-5'), 120.5 (C-6'), 87.8 (C-7'), 62.4 (C-8'), 72.0 (C-9'), 56.4 (3- OCH_3), 56.4 (3'- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **6** 为 (+)-8-羟基松脂素。

化合物 **7**: 白色针状结晶 (丙酮), 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$, ESI-MS m/z : 441 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 859 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.66 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.72 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H-7, 7'), 3.15 (2H, m, H-8, 8'), 4.26 (2H, dd, $J = 9.0, 6.9$ Hz, H-9a, 9'a), 3.88 (2H, dd, $J = 9.1, 3.5$ Hz, H-9b, 9'b), 3.85

(12H, s, 3, 3', 5, 5'- OCH_3); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 133.2 (C-1, 1'), 104.5 (C-2, 2', 6, 6'), 149.5 (C-3, 3', 5, 5'), 136.2 (C-4, 4'), 87.8 (C-7, 7'), 55.7 (C-8, 8'), 72.9 (C-9, 9'), 56.9 (3, 3', 5, 5'- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为 (+)-丁香脂素。

化合物 **8**: 无色针状结晶 (丙酮), 分子式 $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$, ESI-MS m/z : 467 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 911 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.96 (3H, s, H-1), 3.85 (1H, dd, $J = 11.0, 6.8$ Hz, H-3a), 3.99 (1H, dd, $J = 11.0, 4.8$ Hz, H-3b), 4.16 (1H, m, H-4), 4.65 (1H, m, H-7), 2.97 (2H, dd, $J = 15.0, 8.7$ Hz, H-10), 2.76 (2H, dd, $J = 14.1, 6.3$ Hz, H-11), 7.13~7.79 (15H, m, Ar-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 20.6 (C-1), 171.1 (C-2), 64.6 (C-3), 49.2 (C-4), 170.2 (C-6), 54.8 (C-7), 167.2 (C-9), 37.2 (C-10), 36.6 (C-11), 134.1 (C-1'), 127.4 (C-2', 6'), 128.1 (C-3', 5'), 131.2 (C-4'), 138.0 (C-1''), 129.1 (C-2'', 6''), 128.0 (C-3'', 5''), 126.2 (C-4''), 138.3 (C-1'''), 129.1 (C-2''', 6'''), 128.2 (C-3''', 5'''), 126.2 (C-4''')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为异橙黄胡椒酰胺乙酸酯。

化合物 **9**: 无色块状结晶 (丙酮), 分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$, ESI-MS m/z : 219 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 415 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.67 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-2a), 1.49 (1H, dd, $J = 14.4, 3.5$ Hz, H-2b), 4.16 (1H, m, H-3), 2.37 (1H, d, $J = 14.4$ Hz, H-4a), 1.93 (1H, d, $J = 14.4$ Hz, H-4b), 5.70 (1H, s, H-7), 1.41 (3H, s, H-9), 1.22 (3H, s, H-10), 1.70 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 37.2 (C-1), 48.0 (C-2), 67.2 (C-3), 46.5 (C-4), 89.0 (C-5), 171.8 (C-6), 113.3 (C-7), 185.7 (C-8), 31.0 (C-9), 27.0 (C-10), 27.5 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为 loliolide。

化合物 **10**: 黄色无定形粉末, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 391 $[\text{M}+\text{Cl}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.95 (1H, brs, H-2), 6.78 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.83 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6), 5.61 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-7), 3.86 (1H, m, H-8), 3.85 (1H, m, H-9a), 3.57 (1H, m, H-9b), 7.25 (1H, brs, H-2'), 7.30 (1H, brs, H-6'), 7.63 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7'), 6.69 (1H, dd, $J = 15.7, 7.8$ Hz, H-8'), 9.59 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-9'), 3.83 (1H, s, 3- OCH_3), 3.93 (3H, s,

3'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 134.1 (C-1), 110.6 (C-2), 149.3 (C-3), 148.0 (C-4), 116.4 (C-5), 120.1 (C-6), 90.2 (C-7), 54.8 (C-8), 64.5 (C-9), 56.5 (3-OCH₃), 129.8 (C-1'), 114.3 (C-2'), 146.2 (C-3'), 153.1 (C-4'), 131.4 (C-5'), 119.9 (C-6'), 156.4 (C-7'), 127.1 (C-8'), 196.4 (C-9'), 56.9 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为 (-)-蛇菰宁。

化合物 **11**: 黄色无定形粉末, 分子式 C₁₆H₁₂O₆, ESI-MS *m/z*: 323 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.80 (1H, s, 7-OH), 9.94 (1H, s, 4'-OH), 6.91 (1H, s, H-3), 6.19 (1H, s, H-6), 6.51 (1H, s, H-8), 7.56 (2H, s, H-2', 6'), 6.91 (1H, brs, H-5'), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 163.8 (C-2), 103.8 (C-3), 181.9 (C-4), 157.4 (C-5), 98.9 (C-6), 164.2 (C-7), 94.2 (C-8), 161.5 (C-9), 103.3 (C-10), 120.4 (C-1'), 110.2 (C-2'), 150.8 (C-3'), 148.1 (C-4'), 115.8 (C-5'), 121.6 (C-6'), 56.0 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **11** 为金圣草素。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, 分子式 C₁₉H₃₄O₃, EI-MS *m/z*: 310。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.30 (2H, t, *J* = 7.4 Hz, H-2), 4.15 (1H, dd, *J* = 12.5, 6.1 Hz, H-9), 5.66 (1H, dd, *J* = 15.1, 6.9 Hz, H-10), 6.49 (1H, dd, *J* = 15.1, 11.1 Hz, H-11), 5.97 (1H, t, *J* = 10.8 Hz, H-12), 5.45 (1H, dd, *J* = 18.1, 7.6 Hz, H-13), 2.16 (2H, m, H-14), 0.89 (3H, t, *J* = 6.3 Hz, H-18), 3.66 (3H, s, -OCH₃), 1.62~1.30 (18H, m, 9×-CH₂); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 174.3 (C-1), 34.0 (C-2), 25.3 (C-3), 29.0 (C-4), 29.1 (C-5), 29.3 (C-6), 24.9 (C-7), 37.2 (C-8), 72.9 (C-9), 135.7 (C-10), 125.8 (C-11), 127.6 (C-12), 133.1 (C-13), 27.7 (C-14), 29.3 (C-15), 31.4 (C-16), 22.5 (C-17), 14.0 (C-18), 51.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **12** 为 9-hydroxy-10*E*, 12*Z*-octadecadienoic acid methyl ester。

化合物 **13**: 白色无定形粉末, 分子式 C₃₁H₃₆O₁₁, EI-MS *m/z*: 584。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.62 (2H, s, H-2, 6), 4.75 (2H, m, H-7, 7'), 3.13 (2H, m, H-8, 8'), 4.12 (2H, brs, H-9a, 9'a), 4.28 (2H, m, H-9b, 9'b), 6.72~6.94 (6H, m, H-2', 2'', 5', 5'', 6', 6''), 4.98 (1H, brs, H-7''), 3.92 (1H, m, H-8''), 3.49 (2H, m, H-9''), 3.90 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.88 (3H, s, 3'-OCH₃),

3.86 (3H, s, 3''-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 131.2 (C-1), 102.7 (C-2), 153.4 (C-3), 134.1 (C-4), 153.4 (C-5), 102.7 (C-6), 86.0 (C-7), 54.5 (C-8), 72.1 (C-9), 137.4 (C-1'), 118.7 (C-2'), 146.6 (C-3'), 144.8 (C-4'), 108.3 (C-5'), 114.2 (C-6'), 85.7 (C-7'), 54.0 (C-8'), 71.5 (C-9'), 132.6 (C-1''), 108.6 (C-2''), 147.8 (C-3''), 145.3 (C-4''), 114.3 (C-5''), 118.9 (C-6''), 72.4 (C-7''), 87.0 (C-8''), 60.5 (C-9''), 55.9 (3, 5-OCH₃), 56.1 (3'-OCH₃), 55.9 (3''-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **13** 为 *ficusesquignan* A。

志谢: 化合物的波谱数据由昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室仪器组测定。

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 [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 (下册) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1976.
- [3] Ashwini S K, Kiran R, Sudharshan S J, *et al.* Insecticidal and *in vitro* antioxidant potency of extracts of *Cryptolepis buchanani* Roem. & Schult [J]. *Int J Plant Sci*, 2010, 2(1): 418-415.
- [4] Pisamai L, Tasanee W, Rudee S, *et al.* *In vitro* and *in vivo* anti-inflammatory potential *Cryptolepis buchanani* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2006, 108(3): 349-354.
- [5] Asolker L V, Kakkar K K, Chakre O J. *Glossary of Indian Medicinal Plants with Active Principles* [Part-1(A-K)] [M]. New Delhi: Council of Scientific and Industrial Research, 1992.
- [6] Dutta S K, Sharma B N, Sharma P V. Buchananine, a novel pyridine alkaloid from *Cryptolepis buchanani* [J]. *Phytochemistry*, 1978, 17(11): 2047-2048.
- [7] Sunil K, Batuk D, Sharma N, *et al.* A new nicotinoyl glucoside from *Cryptolepis buchanani* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(6): 1278.
- [8] Purushothaman K K, Sarada V, Connolly J D, *et al.* New sarverogenin and isosarverogenin glycosides from *Cryptolepis buchanani* (Asclepiadaceae) [J]. *Rev Latinoam Quim*, 1988, 19: 28-31.
- [9] Venkateswara R, Narendra N, Viswamitra M A, *et al.* Cryptosin, a cardenolide from the leaves of *Cryptolepis buchanani* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(4): 1203-1205.
- [10] Liu Y B, Cheng X R, Qin J J, *et al.* Chemical constituents of *Toona ciliata* var. *pubescens* [J]. *Chin J Nat Med*, 2011, 9(2): 115-119.

- [11] DellaGreca M, Di Marino C, Zarrelli A, *et al.* Isolation and phytotoxicity of apocarotenoids from *Chenopodium album* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(9): 1492-1495.
- [12] 唐贵华, 张 于, 何红平, 等. 异叶三宝木叶的化学成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2013, 25(7): 912-915.
- [13] Li Y C, Kuo Y H. A monoterpenoid and two simple phenols from heartwood of *Ficus microcarpa* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(8): 2417-2419.
- [14] 冯萌萌, 张艳侠, 夏 兵, 等. 滇虎榛叶的化学成分及其抗氧化活性研究 [J]. *中草药*, 2013, 44(19): 2650-2656.
- [15] 赵庆春, 华 威, 付艳辉, 等. 胡蔓藤中非生物碱类成分的分离与鉴定 (III) [J]. *沈阳药科大学学报*, 2010, 27(7): 551-554.
- [16] 于 洋, 高 昊, 戴 毅, 等. 梔子中的木脂素类成分研究 [J]. *中草药*, 2010, 41(4): 509-514.
- [17] 高广春, 漆淑华, 张 偲, 等. 山石榴的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(7): 1031-1033.
- [18] 李洪娟, 罗应刚, 何志恒, 等. 钮子瓜化学成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2006, 18(3): 411-414.
- [19] Zan K, Chen X Q, Tu P F. A new 1, 10-secoguaianolide from the aerial parts of *Artemisia anomala* [J]. *Chin J Nat Med*, 2012, 10(5): 358-362.
- [20] 邓双炳, 菅晓勇, 任启生, 等. 旋覆花化学成分研究 [J]. *中国现代应用药学*, 2011, 28(4): 330-334.
- [21] Li Z, Tran V H, Duke R K, *et al.* Synthesis and biological activity of hydroxylated derivatives of linoleic acid and conjugated linoleic acids [J]. *Chem Phys Lipids*, 2009, 158(1): 39-45.
- [22] Li Y C, Kuo Y H. Four new compounds, ficusal, ficusesquilignan A, B, and ficusolide diacetate from the heartwood of *Ficus microcarpa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(12): 1862-1865.