

[成分分析]

## 香果树化学成分的研究

丁林芬<sup>1</sup>, 王海垠<sup>1</sup>, 王扣<sup>1</sup>, 郭亚东<sup>1</sup>, 吴兴德<sup>2\*</sup>, 宋流东<sup>1\*</sup>

(1. 昆明医科大学药学院暨云南省天然药物药理重点实验室, 云南 昆明 650500; 2. 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)

**摘要:** 目的 研究香果树 *Emmenopterys henryi* Oliv. 的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、MCI、半制备液相色谱, 对香果树 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位进行分离纯化, 通过波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为南烛木树脂酚 (1)、南烛木树脂酚-9'-O-β-D-葡萄糖苷 (2)、南烛木树脂酚-9-O-β-D-葡萄糖苷 (3)、松脂素 (4)、丁香脂素 (5)、东莨菪素 (6)、异秦皮素 (7)、东莨菪苷 (8)、异秦皮苷 (9)、hymexelsin (10)、(3S, 5R, 6S, 7E, 9R)-5, 6-epoxy-3, 9-dihydroxy-7-megastigmenone (11)、3, 4, 5-三甲氧基苯酚 (12)、香草酸 (13)、反式对羟基肉桂酸 (14)、反式阿魏酸 (15)、芥子醛 (16)、松柏醛 (17)、反式邻羟基桂酸 (18)。结论 除化合物 6 外, 所有化合物为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 香果树; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-4528(2016)12-2610-05

doi: 10.3969/j.issn.1001-4528.2016.12.018

## Chemical constituents from *Emmenopterys henryi*

DING Lin-fen<sup>1</sup>, WANG Hai-yin<sup>1</sup>, WANG Kou<sup>1</sup>, GUO Ya-dong<sup>1</sup>, WU Xing-de<sup>2\*</sup>, SONG Liu-dong<sup>1\*</sup>

(1. School of Pharmaceutical Science and Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products, Kunming Medical University, Kunming 650500, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in Western China; Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China)

**ABSTRACT:** **AIM** To study the chemical constituents from *Emmenopterys henryi* Oliv. . **METHODS** The ethyl acetate fraction of 95% ethanol extract from *E. henryi* was isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, MCI and semi-preparative HPLC column, then the structures of obtained compounds were elucidated by spectral data. **RESULTS** Eighteen compounds were isolated and identified as lyoniresinol (1), lyoniresinol-9'-O-β-D-glucopyranoside (2), lyoniresinol-9-O-β-D-glucopyranoside (3), pinioresinol (4), syringaresinol (5), scopoletin (6), isofraxidin (7), scopolin (8), isofraxoside (9), hymexelsin (10), (3S, 5R, 6S, 7E, 9R)-5, 6-epoxy-3, 9-dihydroxy-7-megastigmenone (11), 3, 4, 5-trimethoxyphenol (12), vanillic acid (13), *trans-p*-hydroxycinnamic acid (14), *trans-ferulic* acid (15), sinapaldehyde (16), coniferaldehyde (17), *trans-o*-hydroxycinnamic acid (18). **CONCLUSION** All the compounds are first isolated from this plant except compound 6.

**KEY WORDS:** *Emmenopterys henryi* Oliv.; chemical constituents; isolation and identification

香果树 *Emmenopterys henryi* Oliv. 为茜草科落叶大乔木, 为我国特有的单种属植物, 主要分布在陕西、甘肃、江西、福建、湖北、湖南、四川、贵州、云南东北部至中部等海拔 400 ~ 1 600 m 的山

收稿日期: 2016-05-31

基金项目: 云南省应用基础研究计划面上项目 (2015FB173)

作者简介: 丁林芬 (1985—), 女, 硕士, 从事天然药物化学和药物分析研究。Tel: (0871) 65922809, E-mail: dinglinfen2007@163.com

\* 通信作者: 吴兴德 (1984—), 男, 博士, 助理研究员, 从事天然药物化学研究。Tel: (0871) 65223013, E-mail: wuxingde@mail.kib.ac.cn

宋流东 (1966—), 男, 教授, 硕士生导师, 从事天然药物化学研究。Tel: (0871) 65922778, E-mail: ynsld@126.com

谷中<sup>[1]</sup>，起源于距今1亿年的中生代白垩纪，被英国植物学家威尔逊(Ernest H. Wilson)称为“中国森林中最美丽动人的树”，《中华本草》记载其根或树皮具有温中和胃，降逆止呕的功效，用于治疗呃逆、呕吐等症。1989年，马忠武等<sup>[2]</sup>首次对该植物进行化学成分研究，并报道了8个化合物，主要为三萜和香豆素类化合物，但其后一直未见相关报道，故2013年本课题组继续开展研究，从中分得生物碱、三萜、甾体类化合物，并发现部分三萜和甾体具有显著的抗肿瘤活性<sup>[3-4]</sup>。为了合理开发利用该植物，本实验从其95%乙醇提取物的乙酸乙酯部位中分离得到18个化合物，分别鉴定为南烛木树脂酚(1)、南烛木树脂酚-9'-O-β-D-葡萄糖苷(2)、南烛木树脂酚-9-O-β-D-葡萄糖苷(3)、松脂素(4)、丁香脂素(5)、东莨菪素(6)、异秦皮素(7)、东莨菪苷(8)、异秦皮苷(9)、hymexelsin(10)、(3S, 5R, 6S, 7E, 9R)-5, 6-epoxy-3, 9-dihydroxy-7-megastigmenone(11)、3, 4, 5-三甲氧基苯酚(12)、香草酸(13)、反式对羟基肉桂酸(14)、反式阿魏酸(15)、芥子醛(16)、松柏醛(17)、反式邻羟基桂皮酸(18)。除化合物6以外，其他化合物均为首次从该植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

ESI-MS在API-QSTAR-TOF质谱仪上测定；1D-NMR在BrukerAM-400核磁共振仪上测定，TMS为内标；分析和半制备型HPLC采用Agilent1200高效液相色谱仪，Zorbax SB-C<sub>18</sub>色谱柱(4.6 mm×250 mm, 1 mL/min; 9.4 mm×250 mm, 3 mL/min)，配置二极管阵列检测器(DAD)；拌样硅胶(80~100目)和层析用硅胶(100~200、200~300目)均为青岛海洋化工有限公司生产；反相填充材料RP-18(40~60 μm)为德国默克公司生产；MCI gel CHP-20P填料；Sephadex LH-20凝胶；显色剂为10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>乙醇溶液，喷洒后适当加热。

香果树枝叶于2009年9月采自于昆明植物园，由中国科学院昆明植物所植物园龚洵研究员鉴定为正品，标本保存于昆明植物所植物资源与西部资源持续利用国家重点实验室(标本号KIB20090911e)。

### 2 提取与分离

取香果干燥样品15.0 kg，粉碎后用95%乙醇于室温下提取3次，每次2 d。合并提取液，减压蒸馏除去有机溶剂，将提取物分散于水中，乙酸乙酯萃取3次，回收溶剂，得750 g乙酸乙酯部

位，1.1 kg硅胶(100~200目)拌样，上硅胶柱(2.5 kg)，石油醚-丙酮(1:0→0:1)梯度洗脱，得到流份A~E。B(80 g)用聚酰胺拌样，经中压MCI柱，10%~90%甲醇梯度洗脱，TLC检测合并相同部分，分成B1~B4，从B3中析出无色针晶，丙酮重结晶，得到化合物6(1.1 g)；其余经硅胶柱反复层析，Sephadex LH-20、半制备、制备HPLC色谱柱纯化，得到化合物4(2 mg)、5(6 mg)、7(25 mg)、13(10 mg)、16(9 mg)、18(14 mg)。D(80 g)用聚酰胺拌样，经中压MCI柱，5%~80%甲醇梯度洗脱，TLC检测合并相同部分，分成D1~D4，D2经硅胶柱反复层析，Sephadex LH-20和半制备HPLC色谱柱纯化，得到化合物1(13 mg)、2(11 mg)、3(7 mg)、10(4 mg)；D3经进一步硅胶柱层析，重结晶后得到化合物8(22 mg)、9(10 mg)、12(23 mg)、17(11 mg)；D4经硅胶柱反复层析，Sephadex LH-20、半制备、制备HPLC色谱柱纯化，得到化合物11(12 mg)、14(7 mg)、15(25 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物1: 无色油状物，ESI-MS *m/z*: 443 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ: 6.58(1H, s, H-6), 6.38(2H, s, H-2', 6'), 4.32(1H, d, *J* = 5.6 Hz, H-7'), 3.85(3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.73(6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.62(2H, dd, *J* = 10.7, 4.9 Hz, H-9a, 9b), 3.50(2H, m, H-9'a, 9'b), 3.30(3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 2.72(1H, dd, *J* = 15.1, 4.7 Hz, H-7a), 2.60(1H, dd, *J* = 15.1, 11.4 Hz, H-7b), 1.98(1H, m, H-8'), 1.63(1H, m, H-8)。<sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz) δ: 130.1(C-1), 126.2(C-2), 147.6(C-3), 139.3(C-4), 148.6(C-5), 107.7(C-6), 33.6(C-7), 40.8(C-8), 66.7(C-9), 138.6(C-1'), 106.8(C-2', 6'), 148.9(C-3', 5'), 134.4(C-4'), 42.3(C-7'), 49.6(C-8'), 64.0(C-9'), 60.1(3-OCH<sub>3</sub>), 56.5(5-OCH<sub>3</sub>), 56.7(3', 5'-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献[5]基本一致，故鉴定该化合物为南烛木树脂酚。

化合物2: 无色油状物，ESI-MS *m/z*: 605 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ: 6.59(1H, s, H-6), 6.43(2H, brs, H-2', 6'), 4.44(1H, d, *J* = 6.3 Hz, H-7'), 4.30(1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-1''), 3.87(3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.85(1H, m, H-9b), 3.84(1H, m, H-9'b), 3.76(6H, s, 3',

5'-OCH<sub>3</sub>) , 3.69 (1H, dd,  $J = 11.6, 5.1$  Hz, H-9'a) , 3.38 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>) , 3.26 (1H, m, H-9a) , 2.70 (1H, dd,  $J = 15.0, 5.8$  Hz, H-7a) , 2.60 (1H, dd,  $J = 15.0, 11.2$  Hz, H-7b) , 2.08 (1H, m, H-8') , 1.74 (1H, m, H-8) 。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 130.1 (C-1) , 126.4 (C-2) , 147.5 (C-3) , 138.9 (C-4) , 148.6 (C-5) , 107.7 (C-6) , 33.9 (C-7) , 40.5 (C-8) , 66.1 (C-9) , 139.3 (C-1') , 106.8 (C-2', 6') , 148.9 (C-3', 5') , 134.4 (C-4') , 42.8 (C-7') , 46.7 (C-8') , 71.6 (C-9') , 104.8 (C-1'') , 75.1 (C-2'') , 78.2 (C-3'') , 71.2 (C-4'') , 77.9 (C-5'') , 62.8 (C-6'') , 60.1 (3-OCH<sub>3</sub>) , 56.5 (5-OCH<sub>3</sub>) , 56.8 (3', 5'-OCH<sub>3</sub>) 。上述波谱数据与文献 [6] 基本一致, 故鉴定该化合物为南烛木树脂酚-9'-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 3: 无色油状物, ESI-MS  $m/z$ : 605 [M + Na]<sup>+</sup> 。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 6.58 (1H, s, H-6) , 6.41 (2H, brs, H-2', 6') , 4.30 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'') , 4.22 (1H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-7') , 3.86 (1H, m, H-9'a) , 3.85 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>) , 3.75 (6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>) , 3.69 (1H, dd,  $J = 11.6, 5.7$  Hz, H-9a) , 3.61 (1H, m, H-9'b) , 3.57 (1H, m, H-9b) , 3.34 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>) , 2.67 (2H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-7a, 7b) , 2.16 (1H, m, H-8') , 1.70 (1H, m, H-8) 。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 130.1 (C-1) , 126.2 (C-2) , 147.5 (C-3) , 139.5 (C-4) , 148.6 (C-5) , 107.7 (C-6) , 33.8 (C-7) , 41.2 (C-8) , 71.5 (C-9) , 138.6 (C-1') , 106.9 (C-2', 6') , 148.9 (C-3', 5') , 134.0 (C-4') , 43.3 (C-7') , 46.6 (C-8') , 66.1 (C-9') , 104.2 (C-1'') , 75.0 (C-2'') , 78.1 (C-3'') , 71.9 (C-4'') , 77.9 (C-5'') , 62.6 (C-6'') , 60.0 (3-OCH<sub>3</sub>) , 56.5 (5-OCH<sub>3</sub>) , 56.8 (3', 5'-OCH<sub>3</sub>) 。上述波谱数据与文献 [7] 基本一致, 故鉴定该化合物为南烛木树脂酚-9-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 4: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 381 [M + Na]<sup>+</sup> 。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 6.94 (2H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-2, 2') , 6.80 (2H, dd,  $J = 8.2, 1.7$  Hz, H-6, 6') , 6.75 (2H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5, 5') , 4.70 (2H, d,  $J = 4.4$  Hz, H-7, 7') , 4.23 (2H, dd,  $J = 9.0, 6.9$  Hz, H-9a, 9'a) , 3.85 (6H, s, 3, 3'-OCH<sub>3</sub>) , 3.82 (2H, dd,  $J = 9.0, 4.2$  Hz, H-9b, 9'b) , 3.13 (2H, m, H-8, 8') 。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 133.7 (C-1, 1') , 110.9

(C-2, 2') , 149.1 (C-3, 3') , 147.3 (C-4, 4') , 116.0 (C-5, 5') , 120.0 (C-6, 6') , 87.5 (C-7, 7') , 55.3 (C-8, 8') , 72.5 (C-9, 9') , 56.4 (3, 3'-OCH<sub>3</sub>) 。上述波谱数据与文献 [8] 基本一致, 故鉴定该化合物为松脂素。

化合物 5: 无色油状物, ESI-MS  $m/z$ : 441 [M + Na]<sup>+</sup> 。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz)  $\delta$ : 6.63 (4H, brs, H-2, 2', 6, 6') , 4.69 (2H, d,  $J = 3.7$  Hz, H-7, 7') , 4.25 (2H, dd,  $J = 8.6, 6.4$  Hz, H-9a, 9'a) , 3.87 (2H, m, H-9b, 9'b) , 3.82 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH<sub>3</sub>) 。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz)  $\delta$ : 133.0 (C-1, 1') , 104.4 (C-2, 2', 6, 6') , 149.3 (C-3, 3', 5, 5') , 136.1 (C-4, 4') , 87.6 (C-7, 7') , 55.5 (C-8, 8') , 72.7 (C-9, 9') , 56.7 (3, 3', 5, 5'-OCH<sub>3</sub>) 。上述波谱数据与文献 [9] 基本一致, 故鉴定该化合物为丁香脂素。

化合物 6: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 215 [M + Na]<sup>+</sup> 。<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 MHz)  $\delta$ : 7.68 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-4) , 7.09 (1H, s, H-5) , 7.02 (1H, s, H-8) , 6.30 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-3) , 3.76 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>) 。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz)  $\delta$ : 161.6 (C-2) , 112.4 (C-3) , 144.2 (C-4) , 109.5 (C-5) , 146.3 (C-6) , 151.1 (C-7) , 104.1 (C-8) , 153.1 (C-9) , 111.2 (C-10) , 56.3 (6-OCH<sub>3</sub>) 。上述波谱数据与文献 [10] 基本一致, 故鉴定该化合物为东莨菪素。

化合物 7: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 245 [M + Na]<sup>+</sup> 。<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 MHz)  $\delta$ : 7.71 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-4) , 6.63 (1H, s, H-5) , 6.43 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-3) , 3.98 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>) , 3.77 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>) 。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz)  $\delta$ : 161.2 (C-2) , 115.1 (C-3) , 144.6 (C-4) , 99.9 (C-5) , 150.8 (C-6) , 140.4 (C-7) , 141.4 (C-8) , 140.0 (C-9) , 114.9 (C-10) , 60.8 (6-OCH<sub>3</sub>) , 56.1 (8-OCH<sub>3</sub>) 。上述波谱数据与文献 [11] 基本一致, 故鉴定该化合物为异秦皮素。

化合物 8: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 377 [M + Na]<sup>+</sup> 。<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 500 MHz)  $\delta$ : 7.66 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-4) , 7.56 (1H, s, H-5) , 7.03 (1H, s, H-8) , 6.33 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-3) , 5.80 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1') , 3.72 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>) 。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 125 MHz)  $\delta$ : 161.1 (C-2) , 114.1 (C-3) , 143.6 (C-4) , 110.0 (C-5) , 147.1 (C-6) , 150.1 (C-7) , 104.3 (C-8) , 149.7

(C-9), 112.9 (C-10), 101.9 (C-1'), 74.7 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.2 (C-4'), 79.1 (C-5'), 62.4 (C-6'), 56.4 (6-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献 [12] 基本一致, 故鉴定该化合物为东莨菪苷。

**化合物9:** 无色针晶, ESI-MS *m/z*: 393 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ: 7.85 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-4), 6.95 (1H, s, H-5), 6.19 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-3), 4.93 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1'), 3.89 (3H, brs, 6-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz) δ: 163.9 (C-2), 111.4 (C-3), 146.7 (C-4), 106.4 (C-5), 146.8 (C-6), 130.8 (C-7), 142.8 (C-8), 141.8 (C-9), 110.4 (C-10), 105.8 (C-1'), 75.4 (C-2'), 77.8 (C-3'), 70.9 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.2 (C-6')。 56.9 (6-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献 [13] 基本一致, 故鉴定该化合物为异秦皮苷。

**化合物10:** 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 509 [M + Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 500 MHz) δ: 7.62 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-4), 7.56 (1H, s, H-5), 6.96 (1H, s, H-8), 6.27 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-3), 5.68 (1H, d, *J* = 6.5 Hz, H-1'), 4.84 (1H, s, H-1''), 3.72 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 125 MHz) δ: 161.6 (C-2), 113.9 (C-3), 143.9 (C-4), 111.5 (C-5), 147.7 (C-6), 151.4 (C-7), 104.8 (C-8), 149.6 (C-9), 113.1 (C-10), 102.3 (C-1'), 71.6 (C-2'), 78.0 (C-3'), 69.1 (C-4'), 75.2 (C-5'), 69.1 (C-6'), 109.8 (C-1''), 75.2 (C-2''), 78.7 (C-3''), 74.6 (C-4''), 65.7 (C-5'')。 56.3 (6-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献 [14] 基本一致, 故鉴定该化合物为 hymexelsin。

**化合物11:** 无色油状物, ESI-MS *m/z*: 249 [M + Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz) δ: 5.92 (1H, d, *J* = 15.4 Hz, H-7), 5.68 (1H, dd, *J* = 15.4, 5.9 Hz, H-8), 4.29 (1H, m, H-9), 3.30 (1H, m, H-3), 1.24 (3H, d, *J* = 4.7 Hz, CH<sub>3</sub>-10), 1.12 (3H, s, CH<sub>3</sub>-13), 1.09 (3H, s, CH<sub>3</sub>-11), 0.96 (3H, s, CH<sub>3</sub>-12)。 <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz) δ: 35.9 (C-1), 41.6 (C-2), 64.5 (C-3), 48.0 (C-4), 68.0 (C-5), 68.6 (C-6), 125.9 (C-7), 139.0 (C-8), 71.1 (C-9), 23.8 (C-10), 30.6 (C-11), 24.9 (C-12), 19.9 (C-13)。上述波谱数据与文献 [15] 基本一致, 故鉴定该化合物为(3*S*, 5*R*, 6*S*, 7*E*, 9*R*)-5, 6-epoxy-3, 9-dihydroxy-7-megastigmenone。

**化合物12:** 无色针晶, ESI-MS *m/z*: 207 [M + Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 500 MHz) δ: 6.55 (2H, s, H-2, 6), 3.88 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.72 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 125 MHz) δ: 155.7 (C-1), 94.3 (C-2, 6), 154.7 (C-3, 5), 132.1 (C-4), 55.9 (3, 5-OCH<sub>3</sub>), 60.9 (4-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献 [16] 基本一致, 故鉴定该化合物为 3, 4, 5-三甲氧基苯酚。

**化合物13:** 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 191 [M + Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 500 MHz) δ: 8.15 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-6), 8.07 (1H, s, H-2), 7.29 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 3.75 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 125 MHz) δ: 123.8 (C-1), 113.9 (C-2), 152.9 (C-3), 148.5 (C-4), 116.4 (C-5), 125.1 (C-6), 169.3 (C-7), 55.9 (3-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献 [17] 基本一致, 故鉴定该化合物为香草酸。

**化合物14:** 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 187 [M + Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 500 MHz) δ: 8.12 (1H, d, *J* = 16.1 Hz, H-7), 7.63 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.82 (1H, d, *J* = 16.1 Hz, H-8), 7.16 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3, 5)。 <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 125 MHz) δ: 126.5 (C-1), 130.6 (C-2, 6), 117.1 (C-3, 5), 161.2 (C-4), 144.6 (C-7), 116.9 (C-8), 169.8 (C-9)。上述波谱数据与文献 [18] 基本一致, 故鉴定该化合物为反式对羟基肉桂酸。

**化合物15:** 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 217 [M + Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 500 MHz) δ: 8.11 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 7.34 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 7.28 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.6 Hz, H-6), 7.20 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 6.87 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8), 3.79 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 125 MHz) δ: 126.9 (C-1), 116.9 (C-2), 150.8 (C-3), 149.0 (C-4), 117.2 (C-5), 123.8 (C-6), 145.0 (C-7), 111.0 (C-8), 169.8 (C-9), 55.8 (3-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献 [19] 基本一致, 故鉴定该化合物为反式阿魏酸。

**化合物16:** 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 231 [M + Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ: 9.66 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-9), 7.56 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-7), 6.98 (2H, brs, H-2, 6), 6.70 (1H, d, *J* = 15.7, 7.9 Hz, H-8), 3.88 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz) δ: 124.9 (C-1), 105.9 (C-2, 6), 147.9 (C-3, 5), 139.8 (C-4),

154.9 (C-7), 125.5 (C-8), 194.5 (C-9), 55.2 (3,5-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献 [20] 基本一致,故鉴定该化合物为芥子醛。

化合物17: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 201 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ: 9.58 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-9), 7.56 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 7.25 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2), 7.16 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-6), 6.87 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 6.65 (1H, dd, *J* = 16.0, 7.8 Hz, H-8), 3.90 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz) δ: 127.6 (C-1), 112.0 (C-2), 151.7 (C-3), 149.5 (C-4), 116.6 (C-5), 125.2 (C-6), 156.3 (C-7), 126.7 (C-8), 196.2 (C-9), 56.6 (3-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献 [21] 基本一致,故鉴定该化合物为松柏醛。

化合物18: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 187 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ: 7.94 (1H, d, *J* = 16.1 Hz, H-7), 7.48 (1H, d, *J* = 8.1, 1.6 Hz, H-6), 7.19 (1H, m, H-4), 6.84 (2H, m, H-3, 5), 6.56 (1H, d, *J* = 16.1 Hz, H-8)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz) δ: 122.6 (C-1), 158.2 (C-2), 116.9 (C-3), 132.6 (C-4), 120.7 (C-5), 130.0 (C-6), 142.4 (C-7), 118.6 (C-8), 171.3 (C-9)。上述波谱数据与文献 [22] 基本一致,故鉴定该化合物为反式邻羟基桂皮酸。

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, 1999: 242-244.  
[2] 马忠武, 何关福. 我国特有植物香果树化学成分的研究 [J]. 植物学报, 1989, 31(8): 620-625.  
[3] Wu X D, Wang L, He J, et al. Two new indole alkaloids from *Emmenopterys henryi* [J]. *Helv Chim Acta*, 2013, 96(12): 2207-2213.  
[4] Wu X D, He J, Li X Y, et al. Triterpenoids and steroids with cytotoxic activity from *Emmenopterys henryi* [J]. *Planta Med*, 2013, 79(14): 1356-1361.  
[5] 李奕星, 左文健, 王 辉, 等. 异叶三宝木枝条的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2012, 22(2): 120-123.  
[6] Lee D G, Jung H J, Woo E R. Antimicrobial property of (+) -

lyoniresinol-3 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-Glucopyranoside isolated from the root bark of *Lycium chinense* Miller against human pathogenic microorganisms [J]. *Arch Pharm Res*, 2005, 28(9): 1031-1036.  
[7] Kiem P N, Quang T H, Huong T T, et al. Chemical constituents of *Acanthus ilicifolius* L. and effect on osteoblastic MC3T3E1 cells [J]. *Arch Pharm Res*, 2008, 31(7): 823-829.  
[8] Xie L H, Akao T, Hamasaki K, et al. Biotransformation of pinonesinol diglucoside to mammalian lignans by human intestinal microflora, and isolation of *Enterococcus faecalis* strain PDG-1 responsible for the transformation of (+) -pinonesinol to (+) -lariciresinol [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(5): 508-515.  
[9] Son Y K, Lee M H, Han Y N. A new antipsychotic effective neolignan from *Firmiana simplex* [J]. *Arch Pharm Res*, 2005, 28(1): 34-38.  
[10] Vasconcelos J M J, Silva A M S, Cavaleiro J A S. Chromones and flavanones from *Artemisia campestris* subsp. *Maritima* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1421-1424.  
[11] 刘艳萍, 汪小翠, 李小宝, 等. 古城玫瑰树中非生物碱类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(8): 1508-1513.  
[12] Lee J H, Ku C H, Baek N, et al. Phytochemical constituents from *Diodia teres* [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(1): 40-43.  
[13] 周先礼, 张 钰, 梁 辉, 等. 鳞腺杜鹃化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(4): 483-489.  
[14] Rao P S, Asheervadam Y, Khaleelullah M, et al. Hymexelsin, an apiose-containing scopoletin glycoside from the stem bark of *Hymenodictyon excelsum* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(5): 959-961.  
[15] D'Abrasca B, DellaGreca M, Fiorentino A, et al. Structure elucidation and phytotoxicity of C<sub>13</sub> nor-isoprenoids from *Cestrum parqui* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(4): 497-505.  
[16] 李翠红, 周红娇, 羊晓东, 等. 棒柄花的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(6): 514-515.  
[17] 李林福, 肖 海, 胡海波, 等. 九里香叶中的化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(7): 50-53.  
[18] 刘红霞, 刘召喜, 姜清华, 等. 仙鹤草的酚类化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(4): 286-289.  
[19] 王晓娟, 崔保松, 王 超, 等. 云南独蒜兰的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(5): 851-856.  
[20] 柳继锋, 张雪梅, 施 瑶, 等. 红茴香根茎的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(17): 2281-2284.  
[21] 邢姗姗, 崔 龙. 长白山刺五加茎化学成分研究 [J]. 北华大学学报: 自然科学版, 2016, 17(1): 51-53.  
[22] 杨 琳, 赵庆春, 谭菁菁, 等. 桂枝的化学成分研究 [J]. 实用药物与临床, 2010, 13(3): 183-185.