

毛麝香的化学成分研究(II)*

于思¹, 彭光天¹, 雷玉¹, 薛岱榆¹, 冼建春², 张翠仙¹, 何细新¹

(1. 广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006;

2. 广东中医药博物馆, 广东 广州 510006)

摘要: 采用硅胶、凝胶、半制备液相等分离技术, 对毛麝香 *Adenosma glutinosum* (L.) Druce 乙醇提取物的乙酸乙酯、石油醚以及正丁醇部位进行化学成分研究, 从中分离得到了12个化合物。根据核磁共振、质谱等谱图数据和文献对照等研究方法, 鉴定化合物结构分别为: 30-醛基-白桦脂酸(1), 1, 3, 5-三甲氧基苯(2), 3, 5-二甲氧基苯乙酮(3), β -谷甾醇(4), 豆甾醇(5), 大黄素甲醚(6), 芝麻素(7), 早熟素II(8), 棕榈酸(9), 正二十六醇(10), *D*-阿洛醇(11), 芹菜素-7-O- β -*D*-葡萄糖醛酸丁酯(12)。所有化合物均为首次从毛麝香属中分离得到。

关键词: 毛麝香; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: 0629 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2018)03-0089-07

Chemical constituents of *Adenosma glutinosum* (II)

YU Si¹, PENG Guangtian¹, LEI Yu¹, XUE Daiyu¹, XIAN Jianchun², ZHANG Cuixian¹, HE Xixin¹

(1. School of Pharmaceutical Sciences, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China;

2. Guangdong Chinese Medicine Museum, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In order to investigate the chemical constituents from *Adenosma glutinosum* comprehensively, the chemical ingredients of the ethyl acetate, petroleum and *n*-butanol fraction of the extracts were isolated. Then, twelve compounds were obtained by various chromatographic techniques. Their structures were determined by spectroscopic analysis and literature comparison method, they were: 30-oxo-betulinic acid (1), 1, 3, 5-trimethoxybenzene (2), 3, 5-dimethoxyacetophenone (3), β -sitosterol (4), stigmasterol (5), physcion (6), sesamin (7), precocene II (8), palmitic acid (9), hexacosyl alcohol (10), *D*-allitol (11), apigenin-7-O- β -*D*-glucuronide butyl ester (12), respectively. All compounds were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Adenosma glutinosum* (L.) Druce; chemical constituents; structure identification

毛麝香 *Adenosma glutinosum* (L.) Druce 为玄参科毛麝香属植物, 属直立本草, 于我国主要分布于南方广东和广西等地^[1]。其性味辛、苦、温, 气香, 味稍辣而凉, 具有杀菌、消炎、祛风止痛散瘀

消肿、解毒之痒的功效^[2-5], 可用于治疗小儿麻痹初期、受凉腹痛、风湿骨痛, 外用跌打损伤、肿痛、痈疔肿毒、黄蜂蜇伤、湿疹、荨麻疹等疾病, 是一种具有研究价值的药用植物资源^[6-10]。

* 收稿日期: 2017-12-01

基金项目: 广州市科技计划(201607010293)

作者简介: 于思(1993年生), 女; 研究方向: 药物化学; E-mail: 1316388169@qq.com

通信作者: 何细新(1972年生), 男; 研究方向: 中药及天然药物活性; E-mail: mark07@gzucm.edu.cn

本课题组前期已报道了毛麝香中的三萜、有机酸、黄酮等成分^[11]。为全面研究其化学成分,本实验进一步对其余部分进行分离,共得到了 12 个化合物,分别鉴定为 30-醛基-白桦脂酸 (30-oxo-betulinic acid, **1**), 1, 3, 5-三甲氧基苯 (1, 3, 5-trimethoxybenzene, **2**), 3, 5-二甲氧基苯乙酮 (3, 5-dimethoxy-acetophenone, **3**), β -谷甾醇 (β -sitosterol, **4**), 豆甾醇 (stigmasterol, **5**), 大黄素甲醚 (physcion, **6**), 芝麻素 (sesamin, **7**), 早熟素 II (precocene II, **8**), 棕榈酸 (palmitic acid, **9**), 正二十六醇 (hexacosyl alcohol, **10**), *D*-阿洛醇 (*D*-allitol, **11**) 和芹菜素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸丁酯 (apigenin-7-*O*- β -*D*-glucuronide butyl ester, **12**)。所有化合物均首次从毛麝香属中分离得到。

1 结果和讨论

化合物 **1**, 白色固体 (氯仿), θ_{mp} 250 ~ 251 °C, ESI-MS m/z : 469.1 [M - H]⁻。¹H-NMR 谱高场区有 5 个未裂分的甲基氢信号, 结合低场处 δ_H 6.29 (1H, s), 5.91 (1H, s) 环外双键氢信号, 显示化合物为羽扇豆烷型三萜。 δ_H 9.51 (1H, s) 为醛基氢信号。¹³C-NMR 中共有 30 个碳信号, δ_C 180.0 为 28 位羧酸的羰基碳信号, δ_C 195.2 为醛基碳信号, 由于醛基与双键共轭限制 C-20 的侧链旋转, 导致 C-18, C-19, C-20, C-21 信号较弱。经比较该化合物与文献中 30-醛基-白桦脂酸的氢谱和碳谱数据一致^[12]。鉴定化合物 **1** 为 30-醛基-白桦脂酸 (30-oxo-betulinic acid)。

化合物 **2**, 黄色针状晶体 (氯仿), θ_{mp} 52 ~ 53 °C, ESI-MS m/z : 191.1 [M + Na]⁺。由 δ_H : 5.85 (3H, s), 结合碳谱数据仅显示 3 个碳信号 δ_C : 157.5, 107.6, 56.6, 推测化合物为间苯取代结构。 δ_H 3.82 (9H, -OCH₃ × 3) 显示 3 个甲氧基; 经比较该化合物与文献中 1, 3, 5-三甲氧基苯的氢谱和碳谱数据一致^[13]。鉴定化合物 **2** 为 1, 3, 5-三甲氧基苯 (1, 3, 5-trimethoxybenzene)。

化合物 **3**, 黄色固体 (氯仿), θ_{mp} 41 ~ 42 °C, ESI-MS m/z : 181.1 [M + H]⁺。低场区 δ_H 7.10 (2H, d, $J = 2.3$ Hz) 和 6.71 (1H, d, $J = 2.3$ Hz) 是 3 组相互耦合的苯环间位氢信号, δ_H 3.83 (6H, s) 为 2 个连氧甲基氢信号, 2.57 (3H, s) 为羰基相连甲基信号; δ_C 200.1 为酮羰基碳信号。经比较

该化合物与文献中 3, 5-二甲氧基苯乙酮的氢谱和碳谱数据一致^[14]。鉴定化合物 **3** 为 3, 5-二甲氧基苯乙酮 (3, 5-dimethoxy-acetophenone)。

化合物 **4**, 白色针状结晶 (醋酸乙酯), 薄层层析上与 β -谷甾醇标准品对照, 两者的 R_f 值和显色行为完全一致, 与 β -谷甾醇标准品混合后熔点不下降, 经比较该化合物与文献中 β -谷甾醇的氢谱和碳谱数据一致^[15]。鉴定化合物 **4** 为 β -谷甾醇 (β -sitosterol)。

化合物 **5**, 白色针状结晶 (氯仿), θ_{mp} 169 ~ 170 °C, ESI-MS m/z : 413.3 [M + H]⁺。¹H-NMR 谱显示 $\Delta^5 - 3\beta - OH -$ 甾醇的特征信号 δ_H 3.54 (1H, m), 5.37 (1H, brs)。 δ_H 5.18 (1H, dd, $J = 14.9, 8.7$ Hz), 5.04 (1H, dd, $J = 15.2, 8.4$ Hz) 分别属于甾醇侧链 22-H 和 23-H。经比较该化合物与文献中豆甾醇的氢谱和碳谱数据一致^[16]。鉴定化合物 **5** 为豆甾醇 (Stigmasterol)。

化合物 **6**, 黄色针状晶体 (氯仿), θ_{mp} 208 ~ 210 °C, ESI-MS m/z : 283.1 [M - H]⁻。¹H-NMR 低场区 δ_H 12.30, 12.10 信号为蒽醌类化合物 α 位 -OH 与中位羰基形成分子内氢键的特征信号, δ_C 56.2 为甲氧基碳的信号, δ_C 22.3 为连苯环的甲基碳信号。经比较该化合物与文献中大黄素甲醚的氢谱和碳谱数据一致^[17]。鉴定化合物 **6** 为大黄素甲醚 (Physcion)。

化合物 **7**, 无色油状, EI-MS m/z : 354.1 [M]⁺。 δ_H 6.82 (2H, s), 6.77 (2H, d, $J = 1.4$ Hz), 6.76 (2H, s) 信号显示化合物含有苯环。 δ_H 5.93 (4H, s), δ_C 101.3 为亚甲二氧基信号。结合 ¹³C-NMR 有 10 个碳信号, 推测化合物为对称结构。经比较该化合物与文献中芝麻素的氢谱和碳谱数据一致^[18]。鉴定化合物 **7** 为芝麻素 (Sesamin)。

化合物 **8**, 无色油状, ESI-MS m/z : 221.1 [M + H]⁺。¹H-NMR 显示低场区有苯环氢信号, δ_H 6.53 (1H, s), 6.77 (1H, s), δ_H 6.24 (1H, d, $J = 9.7$ Hz) 与 5.48 (1H, d, $J = 9.7$ Hz) 为邻位耦合信号, 且耦合常数偏大, 推测烯键顺式耦合。 δ_H 3.84 (3H, s), 3.82 (3H, s) 和 δ_C 56.7 和 56.1 归属于两个甲氧基信号。 δ_H 1.40 (6H, s) 为偕甲基氢信号。经比较该化合物与文献中早熟素 II

的氢谱和碳谱数据一致^[19]。鉴定化合物 **8** 为早熟素 II (Precocene II)。

化合物 **9**，白色固体（氯仿）， θ_{mp} 62 ~ 63 °C，ESI-MS m/z : 255.1 [M-H]⁻。由甲基 δ_H 0.88 (3H, t, $J=6.7$ Hz) 氢信号，结合分子中多个亚甲基信号 δ_H 1.25 (28H, s)，表明化合物为脂肪链烃。碳谱 δ_C 179.6 信号显示化合物含有羧基，故推测该化合物结构可能为直链脂肪酸。ESI-MS 给出准分子离子 m/z : 255.1 [M-H]⁻，确定该化合物的分子式为 C₁₆H₃₁O₂，不饱和度为 1。经比较该化合物与文献中棕榈酸的氢谱和碳谱数据一致^[20]。鉴定化合物 **9** 为棕榈酸 (Palmitic acid)。

化合物 **10**，白色固体（氯仿）， θ_{mp} 70 ~ 72 °C。¹H-NMR 谱显示 δ_H 0.88 (3H, t, $J=6.7$ Hz) 分子中含有一个甲基， δ_H 3.64 (2H, t, $J=6.6$ Hz) 和 δ_C 63.3 为一连氧亚甲基信号，推测该化合物结构可能为直链脂肪醇。ESI-MS 给出准分子离子 m/z : 381.5 [M-H]⁻。经比较该化合物与文献中正二十六烷醇的氢谱和碳谱数据一致^[21]。鉴定化合物 **10** 为正二十六烷醇 (Hexacosyl alcohol)。

化合物 **11**，白色粉末（丙酮）， θ_{mp} 153 ~ 154 °C，ESI-MS m/z : 183.1 [M+H]⁺。由 δ_H 4.38 ~ 4.86 一组氢信号表明化合物为糖类。 $[\alpha]_D^{25} + 0$ °C (0.004 20, H₂O) 表明化合物为内消旋体，经文献对比熔点值，与该化合物熔点基本一致，且该化合物与文献中 *D*-阿洛醇的氢谱和碳谱数据一致^[22]。鉴定化合物 **11** 为 *D*-阿洛醇 (*D*-allitol)。

化合物 **12**，淡黄色固体（丙酮）， θ_{mp} 238 ~ 240 °C，ESI-MS m/z : 501.1 [M-H]⁻。¹H-NMR 谱显示 δ_H 2.84 (2H, s)， δ_H 1.63 (2H, dt, $J=14.7, 6.6$ Hz)， δ_H 1.38 (2H, dt, $J=14.7, 7.4$ Hz)， δ_H 0.88 (3H, t, $J=7.4$ Hz) 是一组正丁氧基的信号， δ_C 169.3 表明分子中含有酯基，¹H-NMR 谱中 δ_H 5.34 (1H, d, $J=7.3$ Hz) 表明了葡萄糖醛酸的 β -构型，经比较该化合物与文献中芹菜素-7-O- β -*D*-葡萄糖醛酸丁酯的氢谱和碳谱数据一致^[23]，鉴定化合物 **12** 为芹菜素-7-O- β -*D*-葡萄糖醛酸丁酯 (Apigenin-7-O- β -*D*-glucuronide butyl ester)。

2 实验部分

2.1 仪器与材料

Bruker AV 400 (400 MHz) 核磁共振仪 (瑞士布鲁克公司)，安捷伦 1260-6460 三重四极杆液质联用仪，LC-20AT 液相色谱仪 (日本岛津)，RE-85Z 旋转蒸发仪 (上海予正仪器设备有限公司)，高效硅胶 GF254 板 (德国默克公司)，正相柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂)，葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (GE 医疗集团)，RP-C18 反相硅胶 (日本 YMC 公司)，WFH-203B 三用紫外分析仪 (上海精科实业有限公司)，半制备色谱柱：Kromasil 100-5 C18 柱 (Eka Chemicals AB 250 mm × 4.6 mm, 250 mm × 10 mm, 5 μ m)，X-6 数字显示显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司)，温度未校正，其它试剂溶剂均为分析纯。

毛麝香药材 2014 年 12 月购于广西玉林药材市场，由广州中医药大学药用植物教研室彭光天博士鉴定为毛麝香属植物毛麝香 *Adenosma glutinosum* (L.) Druce，凭证标本 (MSX-001) 储存于广州中医药大学中药化学研究室。

2.2 提取与分离

干燥的毛麝香全草 10 kg，粉碎后以 $\varphi=95\%$ 乙醇室温浸提 4 次，每次 8 L，每次 24 h。将药渣以 $\varphi=95\%$ 乙醇回流提取 1 h，合并提取液并减压回收乙醇得到棕黑色浸膏 549 g，加水 800 mL 悬浮浸膏，依次以石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取，分别得到石油醚萃取部分 100 g、醋酸乙酯萃取部分 125 g、正丁醇萃取部分 90 g。

取醋酸乙酯部分经硅胶 (200 ~ 300 目) 柱色谱分离，以石油醚-醋酸乙酯 (95:5 → 0:100)，纯甲醇进行梯度洗脱。石油醚-醋酸乙酯 (80:20) 洗脱部分经硅胶柱色谱 (醋酸乙酯-石油醚 5:95 → 100:0) 梯度洗脱，得到 7 个流分 Fr. 1.1 ~ Fr. 1.7。Fr-1.3-4-5 (127.0 mg) 为棕色油状物，溶于甲醇溶液。TLC 情况：醋酸乙酯-二氯甲烷 (EtOAc-CH₂Cl₂) (15:85) 为展开剂，紫外 254 nm 下，有紫色斑点，用 $\varphi=10\%$ 硫酸乙醇溶液，显色结果为 2 个点，从上至下依次是深棕色 (R_f 约为 0.5)，淡棕色 (R_f 约为 0.3) 点较为明显，经半制备液相色谱，流动相为甲醇-水 (60:40) 洗脱得化合物 **3** (12.1 mg)。流动相为甲

醇-水 (95:5), 洗脱得到化合物 **1** (11.1 mg), TLC 分析: 醋酸乙酯-二氯甲烷-甲酸 (EtOAc-CH₂Cl₂) (10:90:0.3) 为展开剂, 用 $\varphi = 10\%$ 硫酸乙醇溶液, 显色结果为一个紫色斑点 (R_f 约为 0.4)。石油醚-醋酸乙酯 (0:100) 洗脱部分经硅胶柱色谱 (醋酸乙酯-石油醚 30:70 \rightarrow 100:0) 梯度洗脱, 得到 7 个流分 Fr. 2.1 ~ Fr. 2.7, 其中 Fr. 2.1-1 组分 (3.2 mg) 有黄色细针状结晶, 用丙酮溶液重结晶, 石油醚多次洗涤得化合物 **2** (2.2 mg)。石油醚部分 (105 g) 经硅胶 (100 ~ 200 目) 柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (98:2 \rightarrow 0:100) 进行梯度洗脱, 得 9 个流分 Fr. 3.1 ~ Fr. 3.9。Fr. 3.4 组分 (4.5 g) 用醋酸乙酯-石油醚 (EtOAc-PE) (2:98 \rightarrow 10:90) 进行梯度洗脱, TLC 情况: 醋酸乙酯-石油醚 (EtOAc-PE) (15:85) 为展开剂, 用 $\varphi = 10\%$ 硫酸乙醇溶液, 显色结果为 2 个点, 从上至下依次是黄色斑点 (R_f 约为 0.7), 254 nm 下有紫色斑点, 淡棕色 (R_f 约为 0.4)。根据显色结果合并流分得 5 个流分 Fr. 3.4-1 ~ Fr. 3.4-5。Fr. 3.4-1 (6.6 mg) 放置后有黄色针状晶体形成, 用丙酮重结晶得化合物 **6** (4.2 mg), Fr. 3.4-3 (20.0 mg), Fr. 3.4-4 (1.3 g) 经醋酸乙酯-石油醚 (EtOAc-PE) (1:99) 洗脱, 重结晶后得化合物 **8** (6.2 mg), 化合物 **10** (16.2 mg)。Fr. 3.8 (8.7 mg) 放置后有大量白色针状结晶析出, 氯仿重结晶后得化合物 **4** (94.0 mg), 其余部分经石油醚-醋酸乙酯 (96:4 \rightarrow 80:20) 进行梯度洗脱得化合物 **5** (62.2 mg), **9** (23.2 mg), **7** (4.9 mg)。取正丁醇相 (90 g), 经丙酮回流提取 3 次, 每次 100 mL, 合并提取液, 浓缩后得浸膏 10 g。此浸膏经硅胶色谱分离, 依次以不同比例甲醇-二氯甲烷 (CH₃OH-CH₂Cl₂) (3:97 \rightarrow 100:0), 水-甲醇 (H₂O-CH₃OH) (3:97) 洗脱, 得到 12 个流分 Fr. 4.1 ~ Fr. 4.12。其中 Fr. 4.8 ~ Fr. 4.10 采用葡聚糖 (Sephadex LH-20) 凝胶柱色谱进一步分离, 甲醇洗脱, 再经丙酮重结晶得到化合物 **11** (56.8 mg), Fr. 4.4 经硅胶色谱法分离, 以甲醇-二氯甲烷 (CH₃OH-CH₂Cl₂) (3:97 \rightarrow 100:0) 梯度洗脱, 得化合物 **12** (25.0 mg)。

3 物理常数及波谱数据

化合物 **1**: 白色固体 (氯仿), ESI-MS m/z :

469.1 [M-H]⁻, θ_{mp} 250 ~ 251 °C; ¹H-NMR (CDCl₃+Pyr-*d*₅, 400 MHz) δ : 6.28 (1H, s, H-29a), 5.90 (1H, s, H-29b), 3.16 (1H, dd, H-3), 3.34 (1H, s, H-18), 3.16 (1H, dd, $J = 11.0, 4.8$ Hz, H-3), 0.96 (3H, s, H-23), 0.75 (3H, s, H-24), 0.81 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, s, H-26), 0.92 (3H, s, H-27); ¹³C-NMR (CDCl₃+Pyr-*d*₅, 100 MHz) δ : 38.8 (C-1), 27.5 (C-2), 79.1 (C-3), 39.0 (C-4), 55.4 (C-5), 18.4 (C-6), 34.4 (C-7), 40.8 (C-8), 50.5 (C-9), 37.3 (C-10), 21.0 (C-11), 27.4 (C-12), 38.4 (C-13), 42.3 (C-14), 29.8 (C-15), 32.1 (C-16), 56.5 (C-17), 50.5 (C-18), 42.5 (C-19), 156.5 (C-20), 32.1 (C-21), 37.1 (C-22), 28.1 (C-23), 15.5 (C-24), 16.1 (C-25), 16.2 (C-26), 14.7 (C-27), 180.0 (C-28), 131.5 (C-29), 195.2 (C-30)。

化合物 **2**: 黄色针状晶体 (氯仿), ESI-MS m/z : 191.1 [M+Na]⁺, θ_{mp} 52 ~ 53 °C; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.85 (3H, s, H-4, H-6), 3.82 (9H, -OCH₃ \times 3); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 157.5 (C-1, C-3, C-5), 107.6 (C-2, C-4, C-6), 56.6 (-OCH₃)。

化合物 **3**: 黄色固体 (氯仿), ESI-MS m/z : 181.1 [M+H]⁺, θ_{mp} 41 ~ 42 °C; ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.10 (2H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2, H-6), 6.71 (1H, t, $J = 2.3$ Hz), 3.82 (6H, -OCH₃ \times 2), 2.57 (3H, -CH₃); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 140.2 (C-1), 107.2 (C-2, C-6), 162.4 (C-3, C-5), 106.2 (C-4), 56.0 (-OCH₃), 26.8 (-CH₃)。

化合物 **4**: 白色针状结晶 (醋酸乙酯), θ_{mp} 132 ~ 134 °C。薄层层析上与 β -谷甾醇标准品对照, 两者的 R_f 值和显色行为完全一致, 与 β -谷甾醇标准品混合后熔点不下降。

化合物 **5**: 白色针状结晶 (氯仿), ESI-MS m/z : 413.3 [M+H]⁺, θ_{mp} 169 ~ 170 °C; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.35 (1H, d, $J = 4.3$ Hz, H-6), 5.15 (1H, dd, $J = 14.9, 8.6$ Hz, H-22), 5.02 (1H, dd, $J = 15.0, 8.3$ Hz, H-23), 3.54 (1H, dt, $J =$

11.5, 10.2 Hz, H-3), 1.02 (6H, d, $J = 7.2$ Hz, H-19, H-21), 0.85 (3H, d, $J = 5.0$ Hz, H-29), 0.81 (6H, t, H-27, H-28), 0.69 (3H, d, $J = 7.5$ Hz, H-18), ^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 37.3 (C-1), 29.1 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 129.3 (C-6), 31.9 (C-7, C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.2 (C-11), 39.7 (C-12), 42.2 (C-13), 56.9 (C-14), 25.4 (C-15), 40.0 (C-16), 56.0 (C-17), 12.1 (C-18), 19.0 (C-19), 40.5 (C-20), 19.4 (C-21), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 21.2 (C-26), 24.4 (C-27), 25.6 (C-28), 12.3 (C-29)。

化合物 6: 黄色针状晶体 (氯仿), ESI-MS m/z : 283.1 [M-H]⁻, θ_{mp} 208 ~ 210 °C; ^1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 12.30 (1H, s, H-8), 12.10 (1H, s, H-1), 7.61 (1H, s, H-4), 7.35 (1H, s, H-5), 7.07 (1H, s, H-2), 6.67 (1H, s, H-7), 3.93 (3H, s, 6-OCH₃), 2.44 (3H, s, 3-CH₃); ^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 165.3 (C-1), 124.6 (C-2), 148.6 (C-3), 121.4 (C-4), 135.4 (C-4 α), 110.4 (C-5), 162.6 (C-6), 106.9 (C-7), 166.7 (C-8), 108.4 (C-8 α), 190.9 (C-9), 113.8 (C-9 α), 182.2 (C-10), 133.3 (C-10 α), 56.2 (6-OCH₃), 22.3 (3-CH₃)。

化合物 7: 无色油状, EI-MS m/z : 354.1 [M]⁺; ^1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 6.82 (2H, s, H-2', H-2''), 6.77 (2H, d, $J = 1.4$ Hz, H-6', H-6''), 6.76 (2H, s, H-5', H-5''), 5.93 (4H, s, H-4, H-8), 4.69 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H-6, H-2), 4.26 ~ 4.18 (2H, m, H-5a, H-8a), 3.85 (2H, dd, $J = 9.6, 3.6$ Hz, H-1''), 3.63 (2H, dd, $J = 6.5, 4.5$ Hz, H-1'''); ^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 54.5 (C-1, C-5), 86.0 (C-2, C-6), 72.0 (C-4, C-8), 135.2 (C-1', C-1''), 106.7 (C-2', C-2''), 148.2 (C-3', C-3''), 147.3 (C-4', C-4''), 108.4 (C-5', C-5''), 119.6 (C-6', C-6''), 101.3 (-OCH₂O-)。

化合物 8: 无色油状, ESI-MS m/z : 221.1 [M+H]⁺; ^1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 6.41 (1H, s, H-8), 6.24 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-3), 5.48 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-4), 6.53 (1H, s, H-5), 3.84 (3H, s, -OCH₃), 3.82 (3H, s, -OCH₃), 1.40 (6H, s, 2 × -

CH₃); ^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 76.2 (C-2), 128.4 (C-3), 122.1 (C-4), 113.2 (C-4a), 109.9 (C-5), 143.2 (C-6), 149.8 (C-7), 101.2 (C-8), 147.4 (C-8a), 56.7 (C-11), 56.2 (C-12), 27.8 (C-9, C-10)。

化合物 9: 白色固体 (氯仿), ESI-MS m/z : 255.1 [M-H]⁻, θ_{mp} 62 ~ 63 °C; ^1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.34 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, 1-CH₂), 1.25 (28H, s, 2 ~ 14CH₂), 0.88 (3H, $J = 6.8$ Hz, 15-CH₃); ^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 179.6 (-COOH), 34.1 (C-1), 24.8 (C-2), 29.8 (C-3 ~ 12), 32.1 (C-13), 22.8 (C-14), 14.3 (C-15)。

化合物 10: 白色固体 (氯仿), ESI-MS m/z : 381.5 [M-H]⁻, θ_{mp} 70 ~ 72 °C; ^1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.67 (2H, t, $J = 5.4$ Hz, 1-CH₂), 1.57 (2H, t, $J = 5.7$ Hz, 2-CH₂), 1.31 ~ 1.25 (3 ~ 25CH₂), 0.88 (3H, $J = 6.9$ Hz, 26-CH₃); ^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 63.3 (C-1), 33.0 (C-2), 32.1 (C-24), 25.7 (C-3), 22.9 (C-25), 14.3 (C-26), 29.5 ~ 29.9 (C-4 ~ 23)。

化合物 11: 白色粉末 (丙酮), ESI-MS m/z : 183.1 [M+H]⁺, θ_{mp} 153 ~ 154 °C; ^1H -NMR (Pyr-*d*₅, 400 MHz) δ : 4.86 (2H, d, $J = 7.6$ Hz), 4.69 ~ 4.48 (4H, m), 4.38 (2H, dd, $J = 9.6, 6.2$ Hz); ^{13}C -NMR (Pyr-*d*₅, 100 MHz) δ : 65.9 (C-1, C-6), 72.7 (C-2, C-5), 73.8 (C-3, C-4)。

化合物 12: 淡黄色固体 (丙酮), ESI-MS m/z : 501.1 [M-H]⁻, θ_{mp} 238 ~ 240 °C; ^1H -NMR (Acetone-*d*₆, 400 MHz) δ : 13.00 (1H, s), 7.95 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.04 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.81 (1H, s), 6.70 (1H, s), 6.45 (1H, d, $J = 1.7$ Hz), 5.34 (1H, d, $J = 7.3$ Hz), 4.89 (1H, s), 4.61 (1H, s), 4.24 (1H, d, $J = 9.6$ Hz), 4.16 (2H, qd, $J = 10.8, 5.4$ Hz), 3.74 (1H, t, $J = 9.0$ Hz), 3.61 (3H, m), 2.88 (4H, s), 2.84 (2H, s), 1.63 (2H, dt, $J = 14.7, 6.6$ Hz), 1.38 (2H, dt, $J = 14.7, 7.4$ Hz), 0.88 (3H, t, $J = 7.4$ Hz); ^{13}C -NMR (Acetone-*d*₆, 100 MHz) δ : 183.3 (C-4), 169.3 (C-6''), 165.6 (C-2), 163.9 (C-7), 163.0 (C-4'), 162.2 (C-5), 158.4 (C-9), 129.4 (C-2', C-6'), 123.2 (C-1'), 117.0 (C-3', C-5'), 106.9 (C-10), 104.4 (C-3), 101.2 (C-1''), 100.6 (C-

-6), 95.7(C-8), 77.1(C-3"), 76.6(C-5"), 74.3(C-2"), 72.5(C-4"), 65.6(C-1"), 31.4(C-2"), 19.7(C-3"), 14.0(C-4")。

参考文献:

[1] 李镇魁,詹潮安.潮汕中草药[M].广州:广东科技出版社,2010.
LI Z K, ZHAN C A, Chaoshan Chinese herbal medicine [M]. Guangzhou: Guangdong Science & Technology Press, 2010.

[2] 张琴,张明明,邵帅,等.大头陈药理作用和毒性作用的初步研究[J].时珍国医国药,2011,22(5):1293-1294.
ZHANG Q, ZHANG M M, SHAO S, et al. Preliminary study on pharmacological action and toxicity of *Adenosma indianum* [J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research, 2011, 22(5): 1293-1294.

[3] 钟卫红,莫惠芳,罗英伟.复方毛麝香洗剂治疗皮肤病疗效观察[J].新中医,1999,31(11):39-39.
ZHONG W H, MO H F, LUO Y W. The therapeutic effect of compound prescription of *Adenosma glutinosum* (L.) Druce on skin disease [J]. Journal of New Chinese Medicine, 1999, 31(11): 39-39.

[4] 汪存存,卫罡,李润美.毛麝香挥发油成分的GC-MS分析[J].中国中医药信息杂志,2008,15(2):36-37.
WANG C C, WEI G, LI R M. GC-MS analysis of volatile oil in *Adenosma glutinosum* (L.) Druce [J]. Chinese Journal of Information on TCM, 2008, 15(2): 36-37.

[5] 国家中医药管理局《中华本草》编委会.中华本草[M].上海:上海科学技术出版社,1999.
China's State Administration of Traditional Chinese Medicine of the Chinese Herbal Medicine Editorial Board. Chinese materia medica [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1999.

[6] 杨东娟,詹怀先,石磊.毛麝香叶挥发油化学成分研究[J].西北林学院学报,2013,28(2):164-167.
YANG D J, ZHAN H X, SHI L. Chemical constituents of volatile oil from the leaves of *Adenosma glutinosum* [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2013, 28(2): 164-167.

[7] VIGUSHIN D M, POON G K, BODDY A, et al. Phase I and pharmacokinetic study of D-limonene in patients with advanced cancer [J]. Cancer Chemother Pharmacol, 1989, 42(2): 111-117.

[8] RIPPLE G H, GOULD M N, STEWART J A, et al. Phase I clinical trial of perillyl alcohol administered daily [J]. Clin Cancer Res, 1998, 4(5): 1159-1164.

[9] 江纪武,肖庆祥.植物药有效成分手册[M].北京:中国轻工业出版社,1989:427-428.
WANG J W, XIAO Q X. Botanicals active ingredient manual [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1989: 427-428.

[10] RAPHAELI T J, KUTTAN G. Effect of naturally occurring monoterpenes carvone, limnene and perillic acid in the inhibition of experimental lung metastasis induced by B16F-10 melanoma cells [J]. J Exp Clin Cancer Res, 2003, 22(3): 419-424.

[11] 谭冰心,彭光天,于思,等.毛麝香的化学成分研究[J].中草药,2017,48(10):2024-2027.
TAN B X, PENG G T, YU S, et al. The chemical constituents from the Herb of *Adenosma glutinosum* (L.) Druce [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2017, 48(10): 2024-2027.

[12] FRANCISCO A M, ANA M S, JUAN C G G, et al. Bioactive polar triterpenoids from *Mellilotus messanensis* [J]. Phytochemistry, 1998, 49(3): 709-717.

[13] 黄鹰,常睿洁,金惠子,等.观光木酚性成分研究[J].天然产物研究与开发,2012,24(2):176-178.
HUANG Y, CHANG R J, JIN H Z, et al. Phenolic Constituents from *Tsoongiodendron odorum* Chun [J]. Nat Prod Res Dev, 2012, 24(2): 176-178.

[14] 饶丽丽,张救,李鹏,等.西藏牛皮消的化学成分研究[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2014,39(5):82-87.
RAO L L, ZHANG M, LI P, et al. Study on the chemical constituents of *Cynanchum saccatum* [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2014, 39(5): 82-87.

[15] 郑聪聪,苏艳芳,陈磊,等.白花碎米荠的化学成分研究[J].中草药,2013,44(19):2657-2660.
ZHENG C C, SU Y F, CHEN L, et al. Chemical constituents from *Cardamine leucantha* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2013, 44(19): 2657-2660.

[16] 王岩,周莉玲,李锐,等.显齿蛇葡萄化学成分的研究[J].中药材,2002,25(4):254-256.
WANG Y, ZHOU L L, LI R, et al. Studies on the chemical constituents from *Ampelopsis grossedentata* [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2002, 25(4): 254-256.

[17] 毛春芳,施忠,罗琳,等. HPLC法同时测定大黄中芦

- 芸大黄素等 11 种成分的量[J]. 中草药,2014,45(16):2400-2403.
- MAO C F, SHI Z, LUO L, et al. Simultaneous determination of 11 constituents in *Rhei Radix et Rhizoma* by HPLC [J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2014,45(16):2400-2403.
- [18] 李显珍,李春远,吴伦秀,等. 苦槛蓝叶化学成分研究[J]. 中草药,2011,42(11):2204-2207.
- LI X Z, LI C Y, WU L X, et al. Chemical constituents from leaves of *Myoporum bontiooides* [J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*,2011,42(11):2204-2207.
- [19] 郭占京,黄宏妙,卢汝梅,等. 桂产藿香蓟的挥发油化学成分分析[J]. 广西中医药,2009,32(3):55-56.
- GUO Z J, HUANG H M, LU R M, et al. Analysis of the Chemical composition of the Essential Oil in *Ageratum conyzoides*. L. from Guangxi [J]. *Guangxi Journal of Traditional Chinese Medicine*,2009,32(3):55-56.
- [20] 梁爽,陈海生,王厚鹏,等. 二杈狗牙花化学成分的研究(II)[J]. 第二军医大学学报,2007,28(4):425-426.
- LIANG S, CHEN H S, WANG H P, et al. Study on chemical constituents of *Tabernaemontana divaricata* (II) [J]. *Academic Journal of Second Military Medical University*,2007,28(4):425-426.
- [21] 刘志平,崔健国,刘红星,等. 蒲葵叶化学成分研究[J]. 广西植物,2007,27(1):140-142.
- LIU Z P, CUI J G, LIU H X, et al. Chemical constituents from leaves of *Livistona chinensis* [J]. *Guihaia*, 2007,27(1):140-142.
- [22] 高锦明,董泽军,刘吉开. 蓝黄红菇的化学成分[J]. 云南植物研究,2000,22(1):85-89.
- GAO J M, DONG Z J, LIU J K. The constituents of the Basidiomycetes *Russula cyanoxantha* [J]. *Acta Botanica Yunnanica*,2000,22(1):85-89.
- [23] 李波,林中文,赵映梅,等. 多舌飞蓬化学成分的研究[J]. 中草药,1999,30(8):561-563.
- LI B, LIN Z W, ZHAO Y M, et al. Studies on the chemical constituents of *Erigeron multiradiatus* [J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*,1999,30(8):561-563.