

桉属植物细叶桉 *Eucalyptus tereticornis* 的化学成分*

薛俊娟¹, 李波^{1,2,3}, 王雷清¹, 崔玉磊⁴, 廖琼⁵

1. 山东中医药高等专科学校中药系, 山东烟台 264199
2. 山东省高等学校中药生产与质量控制新技术研发中心, 山东烟台 264199
3. 黄河流域道地药材产业高质量发展协同创新中心, 山东烟台 264199
4. 临沂大学医学院, 山东临沂 276000
5. 中山大学实验动物中心, 广东广州 510006

摘要: 为研究桉属植物细叶桉(*Eucalyptus tereticornis*)的化学成分, 探究所得化合物的潜在生理活性, 本研究通过硅胶柱层析、凝胶柱层析和半制备型高效液相色谱等多种分离手段对其乙醇提取物的石油醚和乙酸乙酯萃取部位进行分离纯化, 共得到21个化合物。通过核磁共振波谱、质谱和比旋光法并结合文献数据对比分析对化合物进行结构解析, 分别鉴定为10个木脂素类化合物: ehletianol C(1)、dihydrobuddlenol B(2)、二氢去氢双松柏醇(3)、波棱素(4)、vitrifol A(5)、(-)-丁香树脂酚(6)、(-)-南烛木树脂酚(7)、异落叶松脂素(8)、erythro-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-O-(2-methoxy-4-omegahydroxypropylphenyl)propane-1,3-diol(9)和 threo-guaiacylglycerol- β -O-4'-dihydroconiferyl alcohol(10); 3个间苯三酚类化合物: multifidol glucoside(11)、lysidiside A(12)和2,4,6-trihydroxy-1-butyrophenone-2-O- β -D-glucopyranoside(13); 3个黄酮类化合物: (S)-柚皮素7-O-葡萄糖苷(14)、(-)-2,3-trans-dihydrokeampferol-3-O- α -L-rhamnoside(15)和根皮素(16); 5个芳苷类化合物: garcimangosone D(17)、脱氧土大黄苷(18)、glochierioside F(19)、citrusin C(20)和苜蓿基- β -D-葡萄糖苷(21)。化合物1~21均为首次从细叶桉中分离得到, 化合物1、2、4、5、19和20为首次从桉属中分离得到。利用DPPH法探究所得化合物的体外抗氧化活性, 结果显示化合物1、4、6、7、9、10、12、13、15和16的抗氧化活性IC₅₀为13.42~65.97 μ g/mL, 均弱于阳性对照维生素C, 其中化合物3、6和10活性相对较强, 与维生素C接近。

关键词: 细叶桉(*Eucalyptus tereticornis*); 间苯三酚; 黄酮; 木脂素; 化学成分

中图分类号: R284.1; R284.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2025)03-0036-11

Chemical constituents from *Eucalyptus tereticornis* of genus *Eucalyptus*

XUE Junjuan¹, LI Bo^{1,2,3}, WANG Leiqing¹, CUI Yulei⁴, LIAO Qiong⁵

1. Department of Traditional Chinese Medicine, Shandong College of Traditional Chinese Medicine, Yantai 264199, China
2. New Technology Research and Development Center of Traditional Chinese Medicine Production and Quality Control in Universities of Shandong Province, Yantai 264199, China
3. Collaborative Innovation Center for High quality Development of Genuine Medicinal Materials Industry in the Yellow River Basin, Yantai 264199, China
4. School of Medicine, Linyi University, Linyi 276000, China
5. Laboratory Animal Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China

* 收稿日期: 2024-12-06 录用日期: 2024-12-30 网络首发日期: 2025-01-21

基金项目: 国家自然科学基金(82204762); 山东省中医药科技发展计划项目(2020M037)

作者简介: 薛俊娟(1979年生), 女; 研究方向: 天然药物化学; E-mail: jjxuejjxue159@163.com

通信作者: 廖琼(1985年生), 女; 研究方向: 天然药物化学; E-mail: liaoq9@mail.sysu.edu.cn

全文阅读



ZR20240343

Abstract: To study the chemical constituents of the *Eucalyptus tereticornis* and explore their potential biological activity, a total of 21 compounds were obtained from the petroleum ether and ethyl acetate part of the ethanol extract of *Eucalyptus tereticornis* by silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography, and semi-preparative high performance liquid chromatography (HPLC). By the analysis of NMR, ESI-MS, and specific rotation values combined with comparative analysis with literature data, the structures of compounds were identified as ten lignans: Ehletianol C (**1**), dihydrobuddlenol B (**2**), dehydrodiconiferyl alcohol (**3**), herpetin (**4**), vitrifol A (**5**), (–)-syringaresinol (**6**), (–)-lyoniresinol (**7**), (–)-isolariciresinol (**8**), erythro-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-*O*-(2-methoxy-4-*o*- ω -hydroxypropylphenyl)propane-1,3-diol (**9**), and threo-guaiacylglycerol- β -*O*-4'-dihydroconiferyl alcohol (**10**); three phloroglucinols: multifidol glucoside (**11**), lysidiside A (**12**), and 2,4,6-trihydroxy-1-butyrophenone-2-*O*- β -D-glucopyranoside (**13**); three flavones: (*S*)-naringenin 7-*O*-glycoside (**14**), (–)-2,3-*trans*-dihydrokeampferol-3-*O*- α -L-rhamnoside (**15**), and phloretin (**16**); and five aryl *C*-glycosides: garcimangosone D (**17**), deoxyrhaponticin (**18**), glochierioside F (**19**), citrusin C (**20**), and benzyl β -D-glucopyranoside (**21**). All the compounds were separated from *Eucalyptus tereticornis* for the first time, and compounds **1**, **2**, **4**, **5**, **19**, and **20** were separated from the genus *Eucalyptus* for the first time. The *in vitro* antioxidant activity of compounds was evaluated by using DPPH method. The results indicated that compounds **1**, **4**, **6**, **7**, **9**, **10**, **12**, **13**, **15**, and **16** exhibited certain activity, with IC_{50} values ranging from 13.42–65.97 μ g/mL, weaker than vitamin C. Among them, compounds **3**, **6**, and **10** showed significant antioxidant activity, comparable to vitamin C.

Key words: *Eucalyptus tereticornis*; phloroglucin; flavanonols; lignans; chemical constituents

桃金娘科(Myrtaceae Juss.)桉属(*Eucalyptus*)植物资源丰富,全球共有约700多种,大多数集中分布于澳大利亚及其附近岛屿,是澳洲森林的主要组成成分。桉树多为高大乔木,用途广泛:其木材坚硬,纹理细密,耐腐蚀虫蛀,常做家具和建筑用材;其枝叶中含有大量挥发油,可供医药、化妆品及工业原料(郭芳钰等,2019;谢耀坚,2023)。目前已有许多研究从桉属植物的枝叶和果实中分离鉴定出多种结构新颖的化合物,如间苯三酚(Yin et al., 2007; Qin et al., 2018; Daus et al., 2023)和三萜(Begum et al., 2000)等,具有较好的生理活性,如抗利什曼原虫活性、抗菌活性、抗EB病毒活性等(Takasaki et al., 1995; Bharate et al., 2008)。细叶桉(*E. tereticornis*)是桉属植物的一种,别名羊草果树、小叶桉,原产于澳大利亚东部沿海地区,是我国引进最早的桉属植物之一,在我国两广及云贵等地均有引进并广泛种植。其也是我国中草药之一,叶和果实均可入药,具有消炎杀菌、祛痰止咳、收敛杀虫的功效,主要用于防治感冒、疟疾、痢疾、外伤感染和皮肤病等,还可用于杀蛆和熏蚊(谢宗万,1978)。周燕园等(2011)对细叶桉果实提取物进行了抗菌活性的研

究,发现其提取物对金黄色葡萄球菌、金黄色葡萄球菌耐药菌株和腐生葡萄球菌等均有显著的体外抑菌作用。赖志才等(2004)对细叶桉果实提取物进行了抗病毒活性研究,结果发现其提取物对单纯疱疹病毒I型具有较强的抗病毒活性。Kokumai et al.(2004)对细叶桉叶进行了化学成分研究,并成功分离得到了间苯三酚-单萜类化合物。Li et al.(2023)同样从细叶桉叶中分离得到许多结构新颖的间苯三酚类化合物,且测得该类化合物具有一定的抗ATP柠檬酸裂解酶活性。

为了进一步研究细叶桉中的化学成分,本研究共以细叶桉枝叶为研究对象,系统开展了其乙醇提取物的石油醚和乙酸乙酯萃取物的化学成分研究,共分离得到了21个化合物,分别为10个木脂素类化合物(**1**~**10**)、3个间苯三酚类化合物(**11**~**13**)、3个黄酮类化合物(**14**~**16**)、5个芳苷类化合物(**17**~**21**)(图1,表1)。同时对所分离得到的化合物进行抗氧化活性评价,以期发现具有抗氧化活性先导分子。通过本研究进一步阐明细叶桉的活性物质基础,为拓宽细叶桉的临床应用提供参考。

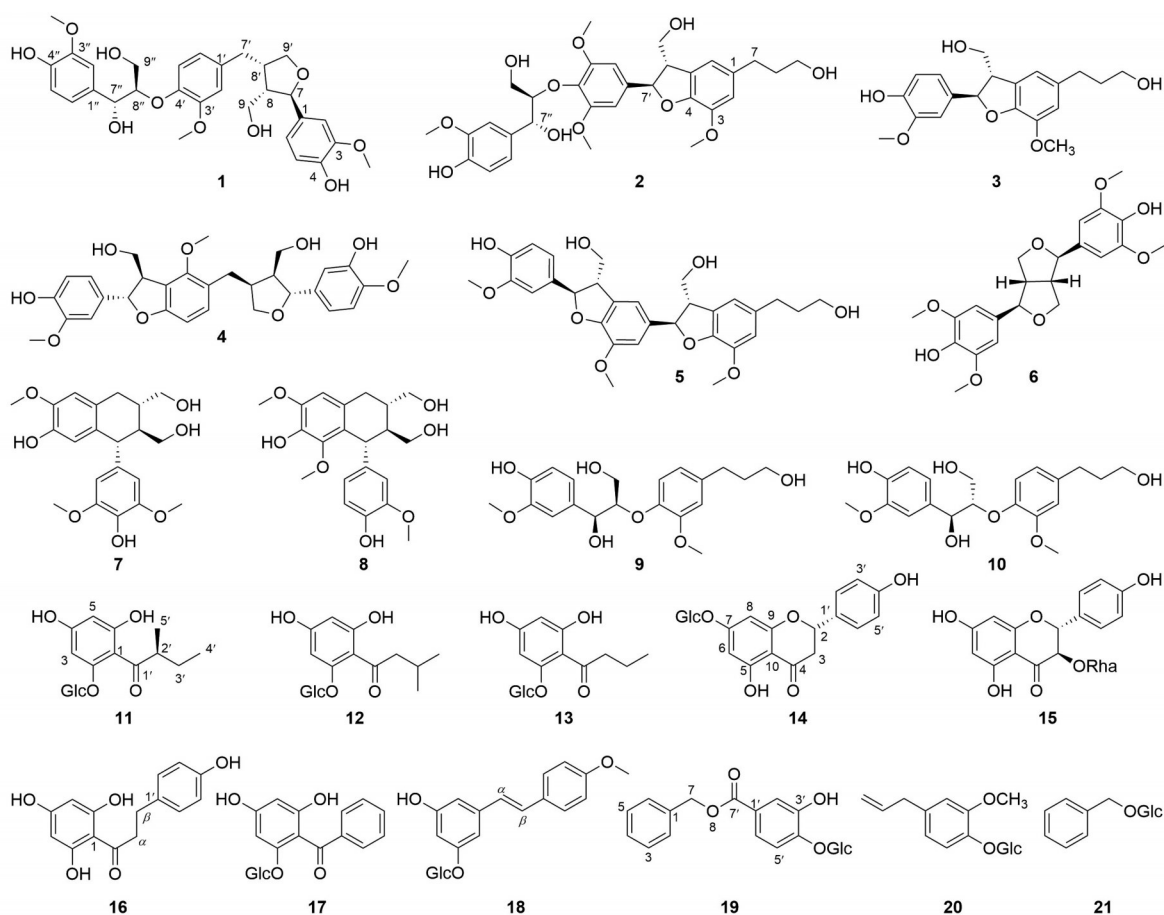


图 1 化合物 1~21 的结构

Fig. 1 The structure of compounds 1-21

表 1 细叶桉的化学成分

Table 1 The chemical constituent of *Eucalyptus tereticornis*

类别	编号	名称	类别	编号	名称
木脂素类	1	ehletianol C	间苯三酚类	11	multifidol glucoside
	2	dihydrobuddlenol B		12	lysidside A
	3	二氢去氢双松柏醇		13	2,4,6-trihydroxy-1-butyrophenone-2-O-β-D-glucopyranoside
	4	波棱素		14	(S)-柚皮素 7-O-葡萄糖苷
	5	vitrifol A		15	(-)-2,3-trans-dihydrokaempferol-3-O-α-L-rhamnoside
	6	(-)-丁香树脂酚	黄酮类	16	根皮素
	7	(-)-南烛木树脂酚		17	garcimangosone D
	8	异落叶松脂素		18	脱氧土大黄苷
	9	erythro-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-O-(2-methoxy-4- omegahydroxy-propylphenyl)propane-1,3-diol		19	glochierioside F
	10	threo-guaiacylglycerol-β-O-4'-dihydroconiferyl alcohol		20	citrusin C
			21	苜蓿基-β-D-葡萄糖苷	

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

MCP200 型高精度旋光仪(德国 AntonPaar 公司); Agilent 400/600MR DD2 型核磁共振波谱仪

(美国 Agilent 公司); Bruker Avance NEO Ascend 600 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); Solarix 7.0T 型傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(美国 Agilent 公司); Agilent 1260 Infinity II 半制备型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司); NP7000C 半

制备型高效液相色谱仪(江苏汉邦科技有限公司);半制备柱为Kromstar C₁₈ column(4.6 mm×250 mm, S-5 μm)(赛智科技(杭州)公司)和Phenomenex Kinetex Biphenyl C₁₈ column(4.6 mm×250, S-5 μm)(美国Phenomenex公司);BSA224S-VW型万分之一天平(德国Sartorius公司);甲醇、二氯甲烷、三氯甲烷、乙酸乙酯和φ=95%乙醇(分析纯,上海泰坦科技股份有限公司);丙酮(分析纯,天津富宇精细化工有限公司);正丁醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);甲醇、乙腈(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司);氘代氯仿、氘代二甲基亚砷和氘代甲醇(色谱纯,美国剑桥同位素实验公司);聚苯乙烯型反相树脂MCI-gel CHP20P填料(75~150 μm,日本三菱化学公司);葡聚糖凝胶填料Sephadex LH-20(美国通用电气医疗公司);柱色谱硅胶填料(200~300目)、薄层色谱硅胶板GF254(烟台江友硅胶有限公司);维生素C(成都曼思特公司);1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH,上海麦克林生化科技有限公司);Multiskan FC型酶标仪[赛默飞世尔(上海)仪器有限公司]。

1.2 植物来源

细叶桉于2022年8月采集于中国科学院西双版纳热带植物园,由山东中医药高等专科学校中药系李雪莹教授鉴定,标本现存于山东中医药高等专科学校中药系(标本号202208ET)。

1.3 提取与分离

将7.50 kg的细叶桉干燥枝叶粉碎,于室温下用φ=95%乙醇连续浸泡提取3次,每次25 L,每次浸泡时间为3 d。收集提取液,通过减压回收共得到粗浸膏(1 041.3 g)。借助超声辅助,将粗浸膏混悬于1 L蒸馏水中,按照极性从小到大,使用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇3种溶剂,多次反复进行萃取,得到石油醚萃取物(79.6 g)、乙酸乙酯萃取物(160.1 g)和正丁醇萃取物(689.3 g)和水层,其中石油醚萃取物与乙酸乙酯萃取物合并,经聚苯乙烯型反相树脂MCI柱层析甲醇:水(V:V, 6:4→1:0)梯度洗脱,得到5个馏分(Fr.1~Fr.5)。Fr.1(23.5 g)经正相硅胶柱层析二氯甲烷:甲醇(V:V, 1:0→1:2)体系洗脱,得到9个馏分(Fr.1-1~Fr.1-9)。

Fr.1-4经正相硅胶柱层析二氯甲烷:乙酸乙酯:甲醇(V:V:V, 5:1:0→0:7:1)体系洗脱,得到9个馏分(Fr.1-4-1~Fr.1-4-9)。Fr.1-4-3经Sephadex LH-20凝胶柱层析(V:V,二氯甲烷:甲醇=1:1)和半制备HPLC[Phenomenex Kinetex Biphenyl, 4.6 mm×250 mm,

S-5 μm, 1 mL/min, 甲醇:水(V:V)=40:60]纯化,得到化合物**8**(5.1 mg, t_R =16.1 min); Fr.1-4-6经半制备HPLC[Kromstar, 4.6 mm×250 mm, S-5 μm, 1 mL/min, 甲醇:水(V:V)=50:50]纯化,得到化合物**3**(3.6 mg, t_R =7.1 min)和**4**(6.9 mg, t_R =12.2 min); Fr.1-4-7经半制备HPLC[Kromstar, 4.6 mm×250 mm, S-5 μm, 1 mL/min, 甲醇:水(V:V)=35:65]纯化,得到化合物**7**(3.9 mg, t_R =7.2 min)、**6**(4.7 mg, t_R =8.8 min)、**9**(3.6 mg, t_R =11.9 min)和**10**(2.1 mg, t_R =17.2 min)。Fr.1-4-8经Sephadex LH-20凝胶柱层析(V:V,二氯甲烷:甲醇=1:1)洗脱得到4个组分(Fr.1-4-8-1~Fr.1-4-8-4),其中Fr.1-4-8-1和Fr.1-4-8-2经半制备HPLC[Kromstar, 4.6 mm×250 mm, S-5 μm, 1 mL/min, 甲醇:水(V:V)=40:60]纯化,分别得到化合物**1**(6.7 mg, t_R =7.4 min)和化合物**5**(3.1 mg, t_R =15.8 min); Fr.1-4-9经半制备HPLC[Kromstar, 4.6 mm×250 mm, S-5 μm, 1 mL/min, 甲醇:水(V:V)=40:60]纯化,得到化合物**2**(9.6 mg, t_R =9.8 min)。

Fr.1-6经Sephadex LH-20凝胶柱层析(甲醇)洗脱得到3个馏分(Fr.1-6-1~Fr.1-6-3), Fr.1-6-1经正相硅胶柱层析二氯甲烷:丙酮(V:V, 4:1→1:4)洗脱,并经Sephadex LH-20凝胶柱层析(V:V,二氯甲烷:甲醇=1:1)和半制备HPLC[Phenomenex Kinetex Biphenyl, 4.6 mm×250 mm, S-5 μm, 1 mL/min, 甲醇:水(V:V)=40:60]纯化,得到化合物**20**(6.2 mg, t_R =12.2 min)。

Fr.1-7(2.6 g)经正相硅胶柱层析二氯甲烷:乙酸乙酯:甲醇(V:V:V, 1:2:0→0:1:1)体系洗脱,得到9个馏分(Fr.1-7-1~Fr.1-7-9)。Fr.1-7-4经Sephadex LH-20凝胶柱层析(V:V,二氯甲烷:甲醇=1:1)和半制备HPLC[Phenomenex Kinetex Biphenyl, 4.6 mm×250 mm, S-5 μm, 1 mL/min, 乙腈:水(V:V)=35:75]纯化,得到化合物**15**(9.5 mg, t_R =12.5 min)。Fr.1-7-6(156.8 mg)经正相硅胶柱层析二氯甲烷:甲醇(V:V, 20:1→1:1)洗脱,得到3个馏分(Fr.1-7-6-1~Fr.1-7-6-3)。Fr.1-7-6-1(54.7 mg)经半制备HPLC[Kromstar, 4.6 mm×250 mm, S-5 μm, 1 mL/min, 甲醇:水(V:V)=45:55]纯化,得到化合物**17**(4.1 mg, t_R =6.9 min)、**19**(3.2 mg, t_R =11.9 min)和**21**(11.4 mg, t_R =15.4 min); Fr.1-7-6-2经Sephadex LH-20凝胶柱层析(V:V,二氯甲烷:甲醇=1:1)和半制备HPLC[Phenomenex Kinetex Biphenyl, 4.6 mm×250 mm, S-5 μm, 1 mL/min, 甲醇:水(V:V)=45:55]纯化,得到化合物**11**(4.1 mg, t_R =6.3 min)、**12**(7.6 mg,

$t_R = 12.8$ min)、**13**(1.5 mg, $t_R = 17.4$ min)、**14**(2.1 mg, $t_R = 30.0$ min)和**18**(0.8 mg, $t_R = 37.8$ min); Fr.1-7-6-3 经半制备 HPLC [Phenomenex Kinetex Biphenyl, 4.6 mm \times 250 mm, S-5 μ m, 1 mL/min, 乙腈:水(V:V) = 30:70]纯化, 得到化合物**16**(1.8 mg, $t_R = 10.8$ min)。

1.5 抗氧化活性测试

本研究采用 DPPH 法评价化合物**1~21**的体外抗氧化生物活性。将待测化合物和维生素 C(阳性对照)用一定量的甲醇溶解, 配置成质量浓度为 100.0、50.0、25.0、12.5 μ g/mL 的供试品溶液。精密量取 50 μ L 梯度质量浓度的供试品溶液、甲醇和维生素 C 溶液分别加入到 150 μ L 浓度为 0.1 mmol/L 的 DPPH 溶液中, 作为给药组(A)、阴性对照组(A₁)和阳性对照组, 精密量取 50 μ L 供试品溶液加入到 150 μ L 甲醇中作为空白对照组(A₀), 室温下避光保存 1 h 后, 酶标仪测定 517 nm 波长处吸光度, 并根据公式计算 DPPH 自由基清除率 R, 以评价化合物的抗氧化活性水平。

$$R = \frac{1 - (A - A_0)}{A_1} \times 100\%.$$

2 结果与讨论

2.1 结构鉴定

化合物**1**: 无色油状物, $[\alpha]_D^{25} - 12.0$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 555 [M - H]⁻. ¹H NMR (600 MHz, methanol-d₄) δ 7.00 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2''), 6.91 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.82 (3H, m, H-2', H-5', H-6''), 6.77 (2H, m, H-5, H-5''), 6.72 (1H, dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, H-6), 6.67 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6'), 4.81 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-7''), 4.74 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-7), 4.31 (1H, td, $J = 5.8, 3.6$ Hz, H-8''), 3.98 (1H, dd, $J = 8.4, 6.4$ Hz, H-9'a), 3.85 (3H, s, H-3), 3.84 (1H, m, H-9'a), 3.82 (1H, m, H-9a), 3.81 (1H, br, $J = 3.3$ Hz, H-9'b), 3.80 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.78 (3H, s, 3-OCH₃), 3.70 (1H, m, H-9'b), 3.63 (1H, dd, $J = 11.0, 6.4$ Hz, H-9b), 2.93 (1H, dd, $J = 13.5, 4.9$ Hz, H-7'a), 2.73 (1H, brdt, $J = 12.7, 5.5$ Hz, H-8'), 2.51 (1H, dd, $J = 13.5, 11.2$ Hz, H-7'b), 2.38 (1H, brq, $J = 7.1$ Hz, H-8)。¹³C NMR (150 MHz, methanol-d₄) δ 152.0 (C-3'), 149.1 (C-3), 148.7 (C-3''), 147.6 (C-4'), 147.1 (C-4), 147.1 (C-4''), 136.5 (C-1''), 135.8 (C-1), 134.2 (C-1''), 122.2 (C-6'), 121.1 (C-6''), 119.9 (C-6), 119.4 (C-5'), 116.0 (C-5), 115.7 (C-5''), 114.3 (C-2'), 111.9 (C-2''), 110.7 (C-2), 86.5 (C-8''), 84.1 (C-7), 74.2 (C-7''), 73.5 (C-9')

62.3 (C-9''), 60.5 (C-9), 56.5 (3-OCH₃), 56.4 (3''-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 54.1 (C-8), 43.8 (C-8'), 33.7 (C-7')。对比 Wen et al. (2014) 和 Yoshikawa et al. (1995) 数据确定化合物**1**为 ehletianol C。

化合物**2**: 无色油状化合物, $[\alpha]_D^{25} - 36.0$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 589 [M+H]⁺. ¹H NMR (600 MHz, chloroform-d) δ 6.93 (1H, brs, H-2''), 6.86 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 6.75 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6''), 6.71 (2H, s, H-2', H-6'), 6.69 (2H, m, H-4, H-6), 5.60 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-7'), 4.97 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-7''), 4.11 (1H, m, H-8''), 3.98 (3H, m, H-9'a, H-9'b, H-9'a), 3.92 ~ 3.84 (12H, s, 3, 3, 3', 3''-OCH₃), 3.70 (2H, t, $J = 6.3$ Hz, H-9), 3.65 (1H, m, H-8'), 3.49 (1H, dd, $J = 11.5, 3.4$ Hz, H-9'b), 2.68 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-7), 1.93 ~ 1.85 (2H, m, H-8)。¹³C NMR (150 MHz, chloroform-d) δ 153.6 (C-3', C-5'), 146.7 (C-3''), 146.6 (C-4''), 145.0 (C-4), 144.5 (C-3), 138.1 (C-4'), 136.0 (C-5), 134.8 (C-1'), 131.4 (C-1''), 127.5 (C-1), 118.9 (C-6''), 116.1 (C-6), 114.3 (C-5''), 112.8 (C-2), 108.6 (C-2''), 103.4 \times 2 (C-2', C-6'), 87.9 (C-7'), 87.3 (C-8''), 72.7 (C-7''), 64.2 (C-9'), 62.5 (C-9''), 60.7 (C-9), 56.2 (3, 3', 3''-OCH₃), 54.0 (C-8'), 34.8 (C-7), 32.2 (C-8)。对比 Yoshinari et al. (1990) 数据确定化合物**2**为 dihydrobuddlenol B。

化合物**3**: 白色无定型粉末, $[\alpha]_D^{25} - 8.0$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 383 [M+Na]⁺. ¹H NMR (600 MHz, chloroform-d) δ 6.96 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6), 6.89 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.70 (2H, brd, $J = 4.3$ Hz, H-4', H-6'), 5.56 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-7), 3.99 (1H, dd, $J = 11.0, 6.0$ Hz, H-9a), 3.92 (1H, m, H-9b), 3.90 (3H, s, 3-OCH₃), 3.88 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.72 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9'), 3.63 (1H, q, $J = 5.9$ Hz, H-8), 2.69 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-7'), 1.91 (2H, brdt, $J = 8.6, 6.5$ Hz, H-8')。¹³C NMR (150 MHz, chloroform-d) δ 146.8 (C-3), 145.6 (C-4, C-4'), 144.2 (C-3'), 135.4 (C-1'), 133.2 (C-1), 127.9 (C-5'), 119.4 (C-6) 116.2 (C-5), 114.4 (C-2'), 112.4 (C-6'), 108.9 (C-2), 87.9 (C-7), 63.9 (C-9), 62.3 (C-9'), 56.1 \times 2 (3, 3'-OCH₃), 53.9 (C-8), 34.6 (C-8'), 32.1 (C-7')。对比 Li et al. (2010) 数据确定化合物**3**为二氢去氢双松柏醇。

化合物**4**: 淡黄色油状化合物, $[\alpha]_D^{25} + 12.0$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 539 [M+H]⁺. ¹H NMR (600 MHz,

chloroform-*d*) δ 6.94 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.91 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6), 6.89 (1H, brs, H-2''), 6.87 (2H, brd, $J = 1.6$ Hz, H-5, H-5''), 6.81 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6''), 6.69 (1H, brs, H-2'), 6.67 (1H, brs, H-6'), 5.54 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-7), 4.77 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7''), 4.08 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-9'a), 3.94 (2H, m, H-9a, H-9'a), 3.91 (1H, m, H-9b), 3.90 (3H, s, -OCH₃), 3.88 (3H, s, -OCH₃), 3.87 (3H, s, -OCH₃), 3.80 (1H, m, H-9''b), 3.78 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-9'b), 3.61 (1H, brd, $J = 6.2$ Hz, H-8), 2.94 (1H, dd, $J = 13.6, 5.2$ Hz, H-7'a), 2.75 (1H, dd, $J = 11.3, 6.0$ Hz, H-7'b), 2.58 (1H, m, H-8'), 2.43 (1H, brq, $J = 6.9$ Hz, H-8''). ¹³C NMR (150 MHz, chloroform-*d*) δ 147.0 (C-4'', C-3), 146.8 (C-5'), 145.8 (C-4), 145.2 (C-3'), 144.5 (C-3''), 134.8 (C-1''), 134.1 (C-1'), 133.1 (C-1), 128.1 (C-4'), 119.6 (C-6), 119.0 (C-6''), 116.5 (C-2'), 114.4 (C-5), 114.3 (C-5''), 112.8 (C-6'), 109.0 (C-2), 108.4 (C-2''), 88.1 (C-7), 83.0 (C-7''), 73.1 (C-9'), 64.1 (C-9), 61.1 (C-9''), 56.2 (-OCH₃ × 3), 53.9 (C-8), 52.8 (C-8''), 42.8 (C-8'), 33.8 (C-7'). 对比 Yuan et al. (2005)数据确定化合物4为波棱素。

化合物5: 淡黄色油状化合物, [α]_D²⁵+6.0(*c* 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 537 [M-H]⁻。 ¹H NMR (600 MHz, chloroform-*d*) δ 6.93 (3H, m, H-2, H-6, H-6'), 6.91 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.90 (1H, brs, H-5), 6.71 (2H, m, H-2'', H-6''), 5.59 (2H, brt, $J = 7.2$ Hz, H-7, H-7'), 4.04-3.93 (4H, m, H-9, H-9'), 3.91 (3H, s, 3-OCH₃), 3.89 (6H, s, 3', 3''-OCH₃), 3.73 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9''), 3.70 (1H, q, $J = 6.1$ Hz, H-8'), 3.63 (1H, brq, $J = 6.0$ Hz, H-8), 2.71 (2H, m, H-7''), 1.91 (2H, m, H-8''). ¹³C NMR (150 MHz, chloroform-*d*) δ 148.6 (C-4'), 146.8 (C-3), 146.6 (C-4''), 145.9 (C-4), 144.6 (C-3''), 144.4 (C-3'), 135.7 (C-1''), 134.8 (C-1'), 133.1 (C-1), 128.1 (C-5''), 127.8 (C-5'), 119.7 (C-6), 116.0 (C-6''), 114.7 (C-5), 114.4 (C-6'), 112.6 (C-2''), 111.0 (C-2'), 108.9 (C-2), 88.3 × 2 (C-7, C-7'), 64.1 (C-9'), 64.1 (C-9), 62.5 (C-9''), 56.3 (-OCH₃), 56.2 (-OCH₃), 56.1 (-OCH₃), 53.8 × 2 (C-8', C-8), 34.8 (C-8''), 32.2 (C-7''). 对比 Gu et al. (2008)数据确定化合物5为 vitrifol A。

化合物6: 白色无定型粉末, [α]_D²⁵-20.0(*c* 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 441 [M+Na]⁺。 ¹H NMR (600 MHz, methanol-*d*₄) δ 6.68 (4H, brs, H-2, H-6, H-2'), 4.74 (2H, d, $J = 4.2$ Hz, H-7, H-7'), 4.30 (2H,

m, H-9a, H-9'a), 3.90 (2H, dd, $J = 9.2, 3.2$ Hz, H-9b, H-9'b), 3.87 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH₃), 3.17 (2H, brq, $J = 3.9$ Hz, H-8, H-8''). ¹³C NMR (150 MHz, methanol-*d*₄) δ 149.4 × 4 (C-3, 5, 3', 5'), 138.6 × 2 (C-4, 4'), 133.1 (C-1, 1'), 104.5 × 4 (C-2, 6, 2', 6'), 87.7 (C-7, 7'), 72.8 (C-9, 9'), 56.8 (3, 5, 3', 5'-OCH₃), 55.5 × 2 (C-8, 8')。对比何铁等(2012)数据确定化合物6为(-)-丁香树脂酚。

化合物7: 白色无定型粉末, [α]_D²⁵-38.0(*c* 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 419 [M-H]⁻。 ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 6.55 (1H, s, H-6), 6.28 (2H, s, H-2', H-6'), 4.23 (1H, d, $J = 4.9$ Hz, H-7'), 3.76 (3H, s, 3-OCH₃), 3.63 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.47 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.30 (3H, s, 5-OCH₃), 3.25 (1H, m, H-9b, 9'b), 2.61 (1H, dd, $J = 14.9, 4.3$ Hz, H-7a), 2.42 (1H, m, H-7b), 1.84 (1H, m, H-8'), 1.42 (1H, m, H-8)。 ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 147.5 × 2 (C-3', 5'), 146.9 (C-5), 146.4 (C-3), 137.8 (C-4), 137.2 (C-1'), 133.4 (C-4'), 128.6 (C-1), 125.0 (C-2), 106.7 (C-6), 106.0 × 2 (C-2', 6'), 64.6 (C-9), 62.3 (C-9'), 59.0 (3-OCH₃), 56.1 × 2 (3', 5'-OCH₃), 55.0 (5-OCH₃), 48.6 (C-8'), 46.7 (C-7'), 40.1 (C-8), 32.3 (C-7)。对比吴琼等(2010)数据确定化合物7为(-)-南烛木树脂酚。

化合物8: 白色无定型粉末, [α]_D²⁵+38.0(*c* 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 359 [M-H]⁻。 ¹H NMR (600 MHz, methanol-*d*₄) δ 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.68 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.66 (1H, brs, H-2), 6.62 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6'), 6.18 (1H, brd, $J = 0.9$ Hz, H-5), 3.81 (4H, m, H-7', 3-OCH₃), 3.78 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.71-3.64 (3H, m, H-9'a, H-9), 3.40 (1H, dd, $J = 11.3, 4.1$ Hz, H-9'b), 2.78 (2H, brd, $J = 7.7$ Hz, H-7), 2.00 (1H, m, H-8'), 1.76 (1H, m, H-8)。 ¹³C NMR (150 MHz, methanol-*d*₄) δ 149.0 (C-3'), 147.2 (C-3), 146.0 (C-4'), 145.3 (C-4), 138.6 (C-1'), 134.2 (C-1), 129.0 (C-6), 123.2 (C-6'), 117.4 (C-5), 116.0 (C-5'), 113.8 (C-2'), 112.4 (C-2), 65.9 (C-9'), 62.2 (C-9), 56.4 (3-OCH₃), 56.3 (3'-OCH₃), 49.9 (C-8'), 48.1 (C-7'), 40.0 (C-8), 33.6 (C-7)。对比 Kwon et al. (2010)数据确定化合物8为(-)-异落叶松脂素。

化合物9: 淡黄色固体粉末, [α]_D²⁵-11.5(*c* 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 401 [M+Na]⁺。 ¹H NMR (600 MHz, chloroform-*d*) δ 6.97 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.88 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5, H-5'), 6.82 (1H, dd, $J =$

8.2, 1.9 Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.74 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6'), 4.96 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-7), 4.11 (1H, ddd, $J = 6.1, 4.7, 3.3$ Hz, H-8), 3.90 (1H, m, H-9a), 3.88 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.68 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9'), 3.64 (1H, dd, $J = 12.2, 3.4$ Hz, H-9b), 2.68 (2H, dd, $J = 8.7, 6.7$ Hz, H-7'), 1.90~1.86 (2H, m, H-8')。 ¹³C NMR (150 MHz, chloroform-*d*) δ 154.4 (C-3'), 146.8 (C-3), 145.2 (C-4'), 145.0 (C-4), 138.3 (C-1'), 132.0 (C-1), 121.4 (C-6'), 121.1 (C-6), 119.2 (C-2), 114.4 (C-5), 112.5 (C-2'), 108.8 (C-5'), 87.7 (C-8), 72.9 (C-7), 62.3 (C-9'), 60.9 (C-9), 56.1 (3'-OCH₃), 56.0 (3-OCH₃), 34.4 (C-8'), 32.0 (C-7')。根据 H-7/H-8 耦合常数 $J = 4.6$ Hz, 判断 H-7 与 H-8 为赤式构型。对比 Cai et al. (2010) 和 邓安珺等 (2015) 数据确定化合物 **9** 为 *erythro*-1-(3, 4-dimethoxyphenyl)-2-*O*-(2-methoxy-4-omegahydroxypropylphenyl)propane-1, 3-diol。

化合物 **10**: 淡黄色固体粉末, $[\alpha]_D^{25} + 7.5$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 401 [M+Na]⁺。 ¹H NMR (600 MHz, chloroform-*d*) δ 7.03 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.97 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.92 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.78 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.76 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6), 4.95 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-7), 3.97 (1H, brdt, $J = 7.2, 3.1$ Hz, H-8), 3.91-3.89 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.68 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9'), 3.62 (1H, dd, $J = 12.5, 3.2$ Hz, H-9a), 3.47 (1H, d, $J = 12.5, 3.8$ Hz, H-9b), 2.68 (2H, dd, $J = 8.6, 6.8$ Hz, H-7'), 1.88 (2H, m, H-8')。 ¹³C NMR (150 MHz, chloroform-*d*) δ 151.3 (C-3'), 146.8 (C-4), 145.8 (C-4'), 145.7 (C-3), 138.4 (C-1'), 131.7 (C-1), 121.5 (C-6'), 121.2 (C-6), 120.4 (C-5'), 114.5 (C-2'), 112.5 (C-2), 109.5 (C-5), 89.9 (C-8), 74.2 (C-7), 62.3 (C-9'), 61.2 (C-9), 56.2 (3'-OCH₃), 56.1 (3-OCH₃), 34.4 (C-8'), 32.0 (C-7')。对比 Cai et al. (2010) 数据确定化合物 **10** 为 *threo*-guaiacylglycerol- β -*O*-4'-dihydroconiferyl alcohol。

化合物 **11**: 黄色油状物, $[\alpha]_D^{25} - 48.5$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 373 [M+H]⁺。 ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 6.11 (1H, brs, H-3), 5.93 (1H, brs, H-5), 4.91 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-1"), 3.79~3.69 (2H, m, H-2', H-6"a), 3.50 (1H, dd, $J = 11.8, 5.3$ Hz, H-6"b), 3.30~3.24 (4H, m, H-5", H-4", H-3", H-2"), 1.69 (1H, m, H-3'a), 1.32 (1H, m, H-3'b), 1.04 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-5'), 0.83 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, 4'-CH₃)。

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 209.5 (C-1'), 164.8 (C-4), 164.1 (C-6), 160.1 (C-2), 105.5 (C-1), 100.4 (C-1"), 96.9 (C-3), 94.4 (C-5), 77.3 (C-2"), 77.0 (C-3"), 73.3 (C-5"), 69.6 (C-4"), 60.6 (C-6"), 45.3 (C-2'), 26.6 (C-3'), 16.3 (C-5'), 11.6 (C-4')。对比 Kosasi et al. (1989) 数据确定化合物 **11** 为 multifidol glucoside。

化合物 **12**: 黄色油状物, $[\alpha]_D^{25} - 56.0$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 373 [M+H]⁺。 ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 6.11 (1H, brs, H-3), 5.92 (1H, brs, H-5), 4.90 (1H, m, H-1"), 3.70 (1H, brd, $J = 11.8$ Hz, H-6"a), 3.50 (1H, dd, $J = 12.1, 5.2$ Hz, H-6"b), 3.42-3.34 (4H, m, H-2", H-3", H-4", H-5"), 3.06 (1H, dd, $J = 16.2, 6.1$ Hz, H-2'a), 2.86 (1H, dd, $J = 16.0, 7.4$ Hz, H-2'b), 2.14 (1H, m, H-3'), 0.91 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-5'), 0.88 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-4')。 ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 205.2 (C-1'), 165.4 (C-4), 164.5 (C-6), 160.7 (C-2), 105.3 (C-1), 100.7 (C-1"), 96.8 (C-3), 94.3 (C-5), 77.23 (C-3"), 76.9 (C-5"), 73.3 (C-2"), 69.5 (C-4"), 60.5 (C-6"), 52.3 (C-2'), 24.5 (C-3'), 22.8 (C-5'), 22.3 (C-4')。对比 Gao et al. (2004) 确定化合物 **12** 为 lysidiside A。

化合物 **13**: 黄色油状物, $[\alpha]_D^{25} - 80.0$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 357 [M-H]⁻。 ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 6.10 (1H, brs, H-3), 5.91 (1H, brs, H-5), 4.91 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, H-1"), 3.70 (1H, m, H-6"a), 3.49~3.19 (5H, m, H-2", H-3", H-4", H-5", H-6"b), 3.05 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-2'), 1.59 (2H, brdd, $J = 15.7, 7.4$ Hz, H-3'), 0.91 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4')。 ¹³C NMR (100 MHz, Methanol-*d*₄) δ 207.4 (C-1'), 167.7 (C-6), 166.1 (C-4), 162.3 (C-2), 106.6 (C-1), 101.8 (C-1"), 98.3 (C-5), 95.4 (C-3), 78.6 (C-3"), 78.4 (C-5"), 74.8 (C-2"), 71.2 (C-4"), 62.4 (C-6"), 47.2 (C-2'), 19.1 (C-3'), 14.3 (C-4')。对比 Jin et al. (2008) 确定化合物 **13** 为 2, 4, 6-trihydroxy-1-butyrophenone-2-*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物 **14**: 黄色油状物, $[\alpha]_D^{25} - 32.5$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 435 [M+H]⁺。 ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.33 (2H, brd, $J = 8.2$ Hz, H-2', H-6'), 6.80 (2H, brd, $J = 8.1$ Hz, H-3', H-5'), 6.14 (2H, m, H-6, H-8), 5.50 (1H, brd, $J = 12.6$ Hz, H-2), 4.96 (1H, m, H-1"), 3.66 (1H, m, H-6"a), 3.46~3.20 (5H, m, H-2", H-3", H-4", H-5", H-6"b), 3.17 (1H,

brd, $J = 4.6$ Hz, H-3a), 2.74 (1H, brd, $J = 17.1$ Hz, H-3b)。 ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 198.6 (C-4), 167.1 (C-7), 165.0 (C-5), 164.7 (C-9), 159.2 (C-4'), 130.9 (C-1'), 129.2 (C-2', C-6'), 116.4 (C-3', C-5'), 104.9 (C-10), 101.3 (C-1''), 98.0 (C-6), 96.9 (C-8), 80.8 (C-2), 78.3 (C-5''), 77.9 (C-3''), 74.7 (C-2''), 71.2 (C-4''), 62.4 (C-6''), 44.2 (C-3)。对比孙丽娟等(2017)确定化合物 **14** 为(S)-柚皮素 7-O-葡萄糖苷。

化合物 **15**: 黄色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 20.0$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 435 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H NMR (400 MHz, methanol- d_4) δ 7.32 (2H, brd, $J = 8.6$ Hz, H-2', H-6'), 6.80 (2H, brd, $J = 8.5$ Hz, H-3', H-5'), 5.89 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.86 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.10 (1H, d, $J = 10.9$ Hz, H-2), 4.58 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-3), 4.22 (1H, brdq, $J = 9.6, 6.2$ Hz, H-1''), 3.97 (1H, brd, $J = 1.6$ Hz, H-5''), 3.61 (1H, dd, $J = 9.6, 3.3$ Hz, H-3''), 3.46 (1H, dd, $J = 3.4, 1.7$ Hz, H-2''), 3.27 (1H, m, H-4''), 1.15 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6'')。 ^{13}C NMR (100 MHz, methanol- d_4) δ 196.0 (C-4), 168.7 (C-9), 165.5 (C-5), 164.1 (C-7), 159.5 (C-4'), 130.0 (C-2', C-6'), 128.6 (C-1'), 116.4 (C-3', C-5'), 102.5 (C-1''), 102.2 (C-10), 97.4 (C-6), 96.3 (C-8), 83.9 (C-2), 78.7 (C-3), 73.8 (C-4''), 72.2 (C-3''), 71.8 (C-2''), 70.5 (C-5''), 17.9 (C-6'')。根据其端基碳化学位移为 δ_{C} 102.5, 其相应质子信号为 δ_{H} 3.97 (1H, brd, $J = 1.6$ Hz, H-1''), 因此确定鼠李糖端基碳的相对构型为 α 。对比 Fujiwara et al. (2011) 数据确定化合物 **15** 为(-)-2, 3-*trans*-dihydrokeampferol-3-O- α -L-rhamnoside。

化合物 **16**: 淡黄色无定型粉末, ESI-MS: m/z 273 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.01 (2H, brd, $J = 7.9$ Hz, H-2', H-6'), 6.66 (2H, brd, $J = 7.7$ Hz, H-3', H-5'), 5.80 (2H, m, H-3, H-5), 3.21 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H- α), 2.76 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H- β)。 ^{13}C NMR (100 MHz, methanol- d_4) δ 206.4 (-CO), 166.2 (C-4), 165.9 (C-2, C-6), 156.5 (C-4'), 134.0 (C-1'), 130.3 (C-2', C-6'), 116.2 (C-3', C-5'), 105.4 (C-1), 95.8 (C-3, C-5), 47.4 (C- α), 31.6 (C- β)。对比 Siddaiah et al. (2001) 数据确定化合物 **16** 为根皮素。

化合物 **17**: 黄色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 49.5$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 393 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H NMR (400 MHz, methanol- d_4) δ 7.70 (2H, brd, $J = 7.3$ Hz, H-2', H-6'), 7.53 (1H, brt, $J = 7.4$ Hz, H-4'), 7.42 (2H, brt,

$J = 7.6$ Hz, H-3', H-5'), 6.22 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-5), 6.07 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-3), 4.81 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 3.86 (1H, dd, $J = 12.2, 2.3$ Hz, H-6''a), 3.66 (1H, dd, $J = 12.1, 5.6$ Hz, H-6''b), 3.35 (2H, m, H-3'', H-5''), 3.22 (1H, brt, $J = 9.3$ Hz, H-4''), 2.84 (1H, dd, $J = 9.2, 7.7$ Hz, H-2'')。 ^{13}C NMR (100 MHz, methanol- d_4) δ 199.5 (-CO), 164.1 (C-4), 162.1 (C-2), 159.7 (C-6), 141.7 (C-1'), 133.1 (C-4'), 130.1 (C-2', C-6'), 129.0 (C-3', C-5'), 109.1 (C-1), 101.7 (C-1''), 98.2 (C-3), 95.8 (C-5), 78.2 (C-5''), 77.8 (C-3''), 74.6 (C-2''), 71.1 (C-4''), 62.5 (C-6'')。对比 Huang et al. (2001) 数据确定化合物 **17** 为 garcimangosone D。

化合物 **18**: 黄色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 48.0$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 405 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.40 (2H, brd, $J = 8.2$ Hz, H-2', H-6'), 7.13 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H- α), 6.92 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H- β), 6.85 (1H, brs, H-2), 6.76 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3', H-5'), 6.75 (1H, brs, H-6), 6.49 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-4), 4.85 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.76 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.73 (1H, dd, $J = 11.6, 4.2$ Hz, H-6''a), 3.45 (1H, m, H-6''b), 3.34~3.29 (1H, m, H-2''), 3.27~3.23 (2H, m, H-3'', H-4''), 3.15 (1H, m, H-5'')。 ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 160.4 (C-4'), 158.8 (C-3), 157.4 (C-5), 139.5 (C-1), 129.6 (C-1'), 129.1 (C- β), 127.9 (C-2', C-6'), 125.0 (C- α), 115.5 (C-3', C-5'), 106.3 (C-6), 105.5 (C-2), 101.3 (C-4), 100.6 (C-1''), 77.2 (C-3''), 76.7 (C-5''), 73.3 (C-2''), 69.9 (C-4''), 60.8 (C-6''), 55.1 (4'-OCH₃)。对比 Dai et al. (2009) 确定化合物 **18** 为脱氧土大黄苷。

化合物 **19**: 无色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 10.0$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 405 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H NMR (600 MHz, methanol- d_4) δ 7.49~7.44 (2H, m, H-2', H-6'), 7.43~7.37 (2H, m, H-3', H-5'), 7.36~7.32 (1H, m, H-4'), 7.28 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-5), 7.19 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, $J = 8.9, 3.1$ Hz, H-6), 5.36 (1H, d, $J = 12.3$ Hz, H-7'a), 5.31 (1H, d, $J = 12.3$ Hz, H-7'b), 4.72 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.89 (1H, dd, $J = 12.0, 2.2$ Hz, H-6''a), 3.69 (1H, dd, $J = 12.1, 5.5$ Hz, H-6''b), 3.49~3.43 (2H, m, H-3'', H-5''), 3.41~3.33 (2H, m, H-2'', H-4'')。 ^{13}C NMR (150 MHz, methanol- d_4) δ 167.9 (C-7'), 154.1 (C-3), 151.9 (C-4), 137.4 (C-1'), 129.6 (C-3',

C-5'), 129.3 (C-4'), 129.3 (C-2', C-6'), 123.3 (C-1), 121.9 (C-6), 121.5 (C-5), 117.6 (C-2), 105.3 (C-1''), 78.5 (C-3''), 77.6 (C-5''), 75.0 (C-22), 71.4 (C-4''), 68.1 (C-7'), 62.7 (C-6''). 对比 Shu et al.(2017)数据确定化合物 **19** 为 glochierioside F。

化合物 **20**: 白色无定型粉末, $[\alpha]_D^{25} -44.5$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 327 $[M+H]^+$ 。 1H NMR (600 MHz, methanol- d_4) δ 7.09 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.83 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.72 (1H, dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, H-6), 5.95 (1H, ddt, $J = 16.8, 10.0, 6.8$ Hz, H-8), 5.06 (1H, brdq, $J = 17.0, 1.7$ Hz, H-9a), 5.03 (1H, m, H-9b), 4.84 (1H, brs, H-1'), 3.87 (1H, dd, $J = 12.1, 1.6$ Hz, H-6'a), 3.84 (3H, s, -OCH₃), 3.68 (1H, m, H-6'b), 3.48~3.33 (4H, m, H-2', H-3', H-4', H-5')。 ^{13}C NMR (150 MHz, methanol- d_4) δ 150.8 (C-3), 146.4 (C-4), 139.1 (C-1), 136.5 (C-8), 122.1 (C-6), 118.3 (C-2), 115.9 (C-9), 114.1 (C-5), 103.1 (C-1'), 78.2 (C-5'), 77.8 (C-3'), 75.0 (C-2'), 71.4 (C-4'), 62.5 (C-6'), 56.7 (-OCH₃), 40.8 (C-7)。对比 Kim et al. (2004) 数据确定化合物 **20** 为 citrussin C。

化合物 **21**: 无色油状化合物, $[\alpha]_D^{25} -21.5$ (c 0.1, MeOH), ESI-MS: m/z 271 $[M+H]^+$ 。 1H NMR (600 MHz, methanol- d_4) δ 7.42 (2H, m, H-3, H-5), 7.33 (2H, m, H-2, H-6), 7.27 (1H, m, H-4), 4.93 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-7a), 4.67 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-7b), 4.35 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.90 (1H, dd, $J = 11.9, 2.2$ Hz, H-6'a), 3.69 (1H, dd, $J = 11.9, 5.7$ Hz, H-6'b), 3.33 (2H, m, H-3', H-5'), 3.26 (2H, m, H-2', H-4')。 ^{13}C NMR (150 MHz, methanol- d_4) δ 139.1 (C-1), 129.3 \times 2 (C-3, 5), 129.2 \times 2 (C-2, 6), 128.7

(C-4), 103.3 (C-1'), 78.1 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.8 (C-4'), 71.7 (C-7), 62.8 (C-6')。对比 Seigler et al. (2002) 数据确定化合物 **21** 为 苜蓿基- β -D-葡萄糖苷。

2.2 抗氧化活性结果

研究表明, *erythro*-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-*O*-(2-methoxy-4-omegahydroxypropylphenyl) propane-1,3-diol(**9**) (Li et al., 2010)、*threo*-guaiacylglycerol- β -*O*-4'-dihydroconiferyl alcohol (**10**) (Li et al., 2010)、lysidiside A (**12**) (Wu et al., 2020)、2,4,6-trihydroxy-1-butyrophenone-2-*O*- β -D-glucopyranoside (**13**) (Mahmoud et al., 2009) 等利用 ABTS 法检测出抗氧化活性。根皮素 (**16**) (Rezk et al., 2002) 检测出对氧磷酶 PON 有抑制作用, 其 IC₅₀ 为 3.1 μ mol/L。本研究采用 DPPH 法评价化合物 **1**~**21** 的体外抗氧化生物活性, 维生素 C (IC₅₀ = 9.15 \pm 0.13 μ g/mL) 作为阳性对照。检测结果如表 2 所示。结果显示化合物 **1**、**4**、**6**、**7**、**9**、**10**、**12**、**13**、**15** 和 **16** 均显示出的抗氧化活性, 且抗氧化活性试验的 IC₅₀ 值为 13.42~65.97 μ g/mL, 均弱于阳性对照维生素 C。其中化合物 **3**、**6** 和 **10** 活性相对较强, 与维生素 C 接近。其余化合物抗氧化活性较差或无明显抗氧化活性。实验结果提示了化合物 **3**、**6**、**10** 具有良好的 DPPH 自由基清除的能力, 具有良好的抗氧化作用。人体内 95% 以上的自由基是氧自由基, 氧自由基化学性质很活泼, 极易与肝细胞中的蛋白质、核酸和脂质发生反应, 导致组织损伤, 因此人体疾病的发生和自由基有密切的关系 (Barja, 2014)。本研究为衰老、心血管疾病、肝损伤等氧化应激损伤提供了物质和理论基础。

表 2 抗氧化活性试验 IC₅₀ 值 ($\bar{x} \pm s$)

Table 2 IC₅₀ values in antioxidant tests ($\bar{x} \pm s$)

μ g/mL

化合物	DPPH	化合物	DPPH	化合物	DPPH
1	29.68 \pm 0.61	8	> 100	15	21.93 \pm 0.72
2	> 100	9	40.14 \pm 0.05	16	24.35 \pm 1.49
3	13.42 \pm 0.33	10	13.57 \pm 0.23	17	> 100
4	62.53 \pm 2.31	11	> 100	18	> 100
5	> 100	12	35.12 \pm 1.65	19	> 100
6	16.46 \pm 0.87	13	25.4 \pm 0.21	20	> 100
7	65.97 \pm 0.19	14	> 100	21	> 100

3 结 语

本课题对桃金娘科桉属植物细叶桉进行了系统的化学成分研究, 对其枝叶的乙醇提取物的石油醚和乙酸乙酯萃取部位中共分离得到了21个多种结构类型的化合物(表1)。

所有化合物均为首次从细叶桉中分离得到, 化合物**1**、**2**、**4**、**5**、**19**和**20**为首次从桉属中分离得到。抗氧化活性结果显示, 化合物**3**、**6**、

10具有较好的抗氧化活性, 接近于阳性对照维生素C, 而化合物**1**、**4**、**6**、**7**、**9**、**10**、**12**、**13**、**15**和**16**显示出一定的抗氧化活性, 其 IC_{50} 值范围在21.93~65.97 $\mu\text{g/mL}$ 。本研究对桉属植物细叶桉的化学成分进行了系统研究, 丰富了桉属植物的化学成分种类, 揭示了其化学成分潜在的抗氧化活性, 为其药理活性研究建立了一定的物质基础, 为桉属植物的保护和开发利用提供了一定的依据。

参考文献:

- 邓安珺, 张海婧, 张志辉, 等, 2015. 巨峰葡萄籽抗氧化活性成分研究[J]. 中国中药杂志, 40(21): 4208-4211.
- 郭芳钰, 由士权, 李萌, 等, 2019. 桉树提取物在化妆品中的应用[J]. 湖北农业科学, 58(S1): 15-17.
- 何轶, 张丰梅, 车镇涛, 2012. 伞花木茎化学成分研究[J]. 中草药, 43(7): 1276-1279.
- 赖志才, 张美英, 王一飞, 2008. 蛇菰、马蓝、细叶桉提取物体外抗单纯疱疹病毒的实验研究[C]//广东省生物医学工程学会. 广州(国际)生物医学工程学术大会论文集. 广州: 暨南大学生物医药研究开发基地: 27.
- 孙丽娟, 胡小芳, 程寻, 等, 2017. 柚皮素7-O-葡萄糖苷非对映异构体的NMR波谱分析[J]. 波谱学杂志, 34(4): 465-473.
- 吴琼, 华会明, 李占林, 2013. 仙人掌化学成分的分离与鉴定[J]. 中国药物化学杂志, 23(2): 120-126.
- 谢宗万, 1975. 全国中草药汇编[M]//北京: 人民卫生出版社: 1978.
- 谢耀坚, 2023. 研发桉树利用新途径, 创造产业升级新辉煌[J]. 桉树科技, 40(4): 73-84.
- 周燕园, 黄燕, 梁臣艳, 等, 2011. 细叶桉果实提取物抑菌活性及光谱鉴别的研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 17(14): 5962.
- BARJA G, 2014. The mitochondrial free radical theory of aging[J]. Prog Mol Biol Transl Sci, 127: 1-27.
- BEGUM S, FARHAT F, SULTANA I, et al, 2000. Spasmolytic constituents from *Eucalyptus camaldulensis* var. obtusa leaves[J]. J Nat Prod, 63(9): 1265-1268.
- BHARATE S B, KHAN S I, TEKWANI B L, et al, 2008. S-Euglobals: Biomimetic synthesis, antileishmanial, antimalarial, and antimicrobial activities[J]. Bioorg Med Chem, 16(3): 1328-1336.
- CAI W H, MATSUNAMI K, OTSUKA H, et al, 2009. Lignan and neolignan glucosides, and tachioside 2'-O-4"-O-methylgallate from the leaves of *Glochidion rubrum*[J]. J Nat Med, 63: 408-414.
- DAI L M, TANG J, LI H L, et al, 2009. A new stilbene glycoside from the *n*-butanol fraction of *Veratrum dahuricum*[J]. Chem Nat Compd, 45(3): 325-329.
- DAUS M, HAYTON J B, HOLLAND D C, et al, 2023. Camaldulensals A-C, the first meroterpenoids possessing two spatially separated formyl phloroglucinols conjugated to a terpene core from the leaves of *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh[J]. J Nat Prod, 86(8): 1994-2005.
- FUJIWARA M, YAGI N, MIYAZAWA M. 2011. Tyrosinase inhibitory constituents from the bark of *Peltophorum dasyrachis* (yellow batai) [J]. Nat Prod Res, 25(16): 1540-1548.
- GAO S, FENG N, YU S, et al, 2004. Vasodilator constituents from the roots of *Lysidice rhodostega* [J]. Planta Med, 70(12): 1128-1134.
- GU Q, ZHANG X M, ZHOU J, et al, 2008. One new dihydrobenzofuran lignan from *Vitex trifolia* [J]. J Asian Nat Prod Res, 10(56): 499-502.
- HUANG Y L, CHEN C C, CHEN Y J, et al, 2001. Three xanthenes and a benzophenone from *Garcinia mangostana* [J]. J Nat Prod, 64(7): 903-906.
- JIANG Z H, TANAKA T, SAKAMOTO M, et al, 2001. Studies on a medicinal parasitic plant: lignans from the stems of *Cynomorium songaricum* [J]. Chem Pharm Bull, 49(8): 1036-1038.
- JIN H, OGINO K, FUJIOKA T, et al, 2008. A new acylphloroglucinol glycoside from *Solidago altissima* L [J]. J Nat Med, 62(2): 199-201.
- KIM M R, LEE S K, KIM C S, et al, 2004. Phytochemical constituents of *Carpesium macrocephalum* FR.- et SAV [J]. Arch Pharm Res, 27(10): 1029-1033.
- KOKUMAI M, KONOSHIMA T, KOZUKA M, et al, 2004. Euglobal T1, a new euglobal from *Eucalyptus tereticornis* [J]. J Nat Prod, 54(4): 1082-1086.
- KOSASI S, VAN D, LABADIE R. 1989. Multifidol and

- multifidol glucoside from the latex of *Jatropha multifida* [J]. *Phytochemistry*, 28(9): 2439–2441.
- LI L, SEERAM N P. 2010. Maple syrup phytochemicals include lignans, coumarins, a stilbene, and other previously unreported antioxidant phenolic compounds [J]. *J Agric Food Chem*, 58(22): 11673–11679.
- LI J S, LIU Y N, LI J Y, et al, 2023. Acylphloroglucinol–monoterpene meroterpenoids from *Eucalyptus tereticornis* and their inhibitory activity against ATP citrate lyase [J]. *Phytochemistry*, 207: 113565.
- MAHMOUD A A, AL-SHIHRY S S, HEGAZY M F, 2009. Biological activity of a phloroglucinol glucoside derivative from *Conyza aegyptiaca* [J]. *Z Naturforsch C*, 64(7/8): 513–517.
- QIN X J, FENG M Y, LIU H, et al, 2018. Eucalyptus dimers A–C, dimeric phloroglucinol–phellandrene meroterpenoids from *Eucalyptus robusta* [J]. *Org Lett*, 20(16): 5066–5070.
- REZK B M, HAENEN G R, van DER VIJGH W J, et al, 2002. The antioxidant activity of phloretin: The disclosure of a new antioxidant pharmacophore in flavonoids [J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 295(1): 9–13.
- SEIGLER D S, PAULI G F, NAHRSTEDT A, et al, 2002. Cyanogenic allosides and glucosides from *Passiflora edulis* and *Carica papaya* [J]. *Phytochemistry*, 60(8): 873–882.
- SHU J C, CUI H Q, HUANG Y Z, et al, 2017. A novel phloroglucinol and two new phenolic glycosides from *Psidium littorale* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 19(9): 854–861.
- SIDDAlAH V, RAO C V, VENKATESWARLU S, et al, 2006. A concise synthesis of polyhydroxydihydrochalcones and homoisoflavonoids [J]. *Tetrahedron*, 62(5): 841–846.
- TAKASAKI M, KONOSHIMA T, KOZUKA M, et al, 1995. Anti-tumor-promoting activities of euglobals from *Eucalyptus* plants [J]. *Biol Pharm Bull*, 18(3): 435–438.
- WEN L G, HE J R, WU D, et al, 2014. Identification of sesquilignans in litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) leaf and their anticancer activities [J]. *J Funct Foods*, 8: 2634.
- WU C, LI Y, YI X, et al, 2020. Three new acylphloroglucinol glucosides from the roots of *Lysidice rhodostegia* and their antioxidant activities [J]. *Carbohydr Res*, 492: 108012.
- YIN S, XUE J J, FAN C Q, et al, 2007. Eucalyptals A–C with a new skeleton isolated from *Eucalyptus globulus* [J]. *Org Lett*, 9(26): 5549–5552.
- YOSHINARI K, SHIMAZAKI N, SASHIDA Y, et al, 1990. Flavanone xyloside and lignans from *Prunus jamasakura* bark [J]. *Phytochemistry*, 29(5): 1675–1678.
- YOSHIKAWA K, KAGEYAMA H, ARIHARA S, 1995. Phenolic glucosides and lignans from *Ehretia ovalifolia* [J]. *Phytochemistry*, 39(3): 659–664.
- YUAN H L, LIU Y, ZHAO Y, et al, 2005. Herpetin, a new bioactive lignan isolated from *Herpetospermum caudigerum* [J]. *JCPS*, 14(3): 140–143.

(责任编辑 张 冰)