

## 大叶山楝枝叶中的萜类成分

陈彦伍, 董发武, 秦天丽, 张凡, 吴石丽, 羊妙妍, 杨菊, 何红平\*  
(云南中医药大学 中药学院, 云南省傣医药与彝医药重点实验室, 昆明 650500)

**[摘要]** 目的: 大叶山楝 *Aphanamixis grandifolia* 为楝科山楝属植物, 具有舒筋活络、通痹及祛风除湿等功效, 该文旨在研究大叶山楝枝叶中的萜类成分, 揭示其发挥药效的物质基础。方法: 取大叶山楝干燥枝叶 22 kg, 采用 90% 乙醇加热回流提取 3 次, 减压回收溶剂成浸膏。浸膏加适量的水混匀后, 依次用石油醚、乙酸乙酯进行萃取。石油醚和乙酸乙酯层萃取物分别经大孔树脂柱色谱, 硅胶柱色谱, LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20) 柱色谱和 ODS 柱色谱进行分离纯化, 并通过质谱、核磁共振技术 ( $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$ -NMR) 和相关文献数据等对所得化合物进行结构鉴定。结果: 从大叶山楝枝叶中分离并鉴定了 12 个萜类化合物, 分别为 16 $\alpha$ -hydroxy-oxo-24-methyl-lanosta-7, 9(11), 24(31)-triene-21-oic acid (1), 23(E)-cycloart-en-25-ethoxy-3-ol (2), 23(Z)-9, 19-cycloart-ene-3 $\beta$ , 25-diol (3), 23(E)-cycloart-23-en-3 $\beta$ , 25-diol (4), labda-8, 13-(E)-dien-15-ol (5), labda-7, 13-(E)-dien-15-ol (6), vulgarol (7), (S, E)-6-[6-(5, 5-dimethyl-4-oxo-4, 5-dihydrofuran-3-yl)-2-methylhepta-1, 6-dien-1-yl]-4-methyl-5, 6-dihydro-2H-pyran-one (8), nemoralisin (9), nemoralisin C (10), 1S, 4R, 5S, 6R, 7S, 10S-1 (5), 6(7)-diepoxy-4-guaiol (11), 1S, 4S, 5S, 10R-4, 10-guaianediol (12)。结论: 分离得到的化合物类型涉及三萜, 二萜和倍半萜, 其中 8 个化合物 (1~3, 5~8, 12) 为首次从该种植物中分离得到, 也是首次从该属中分离得到。

**[关键词]** 楝科; 山楝属; 大叶山楝; 化学成分; 萜类

**[中图分类号]** R284.2; R22; R289; R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2020)13-0168-06

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20201311

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20200316.0913.001.html>

**[网络出版日期]** 2020-3-16 11:36

### Terpenoids from Stems and Leaves of *Aphanamixis grandifolia*

CHEN Yan-wu, DONG Fa-wu, QIN Tian-li, ZHANG Fan, WU Shi-li, YANG Miao-yan, YANG Ju,  
HE Hong-ping\*

(Yunnan Key Laboratory for Dai and Yi Medicine, School of Traditional Chinese Medicine,  
Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China)

**[Abstract]** **Objective:** *Aphanamixis grandifolia*, a perennial herb of genus *Aphanamixis* (Meliaceae), has effects in soothing activating collaterals, dredging paisy, expelling wind-evil and removing wetness. This paper aimed to investigate terpenoids from the stems and leaves of *A. grandifolia* and reveal the effective substances. **Method:** Totally 22 kg leaves and twigs of *A. grandifolia* were extracted with 90% EtOH for three times by heating reflux. These extracts were decompressed and concentrated, and then dissolved in water. The solvent was successively extracted with petroleum ether and ethyl acetate. The chemical constituents from petroleum ether and ethyl acetate fractions were isolated by macroporous, silica gel, Sephadex LH-20 and ODS columns, and their chemical structures were determined through MS, NMR analysis ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR) and spectroscopic data from literatures, respectively. **Result:** Twelve compounds were obtained and identified as 16 $\alpha$ -hydroxy-3-oxo-24-methyl-lanosta-7, 9(11), 24(31)-triene-21-oic acid (1), 23(E)-cycloart-en-25-ethoxy-3-ol (2),

**[收稿日期]** 20190907(007)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(31760100, 31860092); 云南省科技计划中医联合面上项目[2015FB205(-022)]

**[第一作者]** 陈彦伍, 在读硕士, 从事天然药物提取分离及应用研究, Tel: 0871-65939285, E-mail: 2743730483@qq.com

**[通信作者]** \*何红平, 博士, 研究员, 从事药物化学研究, Tel: 0871-65939285, E-mail: 95431111@qq.com

23 (*Z*)-9, 19-cycloart-ene-3 $\beta$ , 25-diol (**3**), 23 (*E*)-cycloart-en-3 $\beta$ , 25-diol (**4**), labda-8, 13- (*E*)-dien-15-ol (**5**), labda-7, 13- (*E*)-dien-15-ol (**6**), vulgarol (**7**), (*S, E*)-6-[6-(5, 5-dimethyl-4-oxo-4, 5-dihydrofuran-3-yl)]-2-methylhepta-1, 6-dien-1-yl]-4-methyl-5, 6-dihydro-2H-pyran-one (**8**), nemoralisin (**9**), nemoralisin C (**10**), 1*S*, 4*R*, 5*S*, 6*R*, 7*S*, 10*S*-1 (**5**), 6(7)-diepoxy-4-guaiol (**11**) and 1*S*, 4*S*, 5*S*, 10*R*-4, 10-guaianediol (**12**), respectively.

**Conclusion:** The structures involves triterpenoids, diterpenoids and sesquiterpenoids, and eight of them (**1-3, 5-8** and **12**) are obtained from *A. grandifolia* for the first time. Those compounds are also isolated from the genus *Aphanamixis* for the first time.

[**Key words**] Meliaceae; *Aphanamixis*; *A. grandifolia*; chemical constituents; terpenoids

楝科山楝属植物,全球大约25种,我国有4种,山楝、大叶山楝、华山楝和台湾山楝。其中,大叶山楝主要分布于云南省西双版纳州、普洱市和文山州,此外,在广西、广东及海南等省也有分布。大叶山楝的根及叶为祛风止痛药,据《新本草纲要》记载,其具有舒筋活络、通痹及祛风除湿等功效,民间用于治疗四肢麻木、屈伸不利、拘挛和风寒痹痛等疾病<sup>[1]</sup>。大叶山楝主要含萜类成分,目前,已经从大叶山楝中分离得到一系列萜类化合物,包括倍半萜、二萜和三萜<sup>[2-4]</sup>。楝科植物中的萜类化学成分具有明显的杀虫及昆虫拒食活性,是天然农药的重要来源,前期研究表明,大叶山楝具有抗肿瘤、杀虫和抗菌等活性,未见昆虫拒食活性报道,为了进一步阐明大叶山楝的物质基础,研究其具昆虫拒食活性及其他生物活性成分,开展了大叶山楝枝叶的化学成分研究。本实验对大叶山楝枝叶90%乙醇提取物进行分离纯化,鉴定了12个萜类化合物,分别为16 $\alpha$ -hydroxy-oxo-24-methylanosta-7, 9 (**1**), 24 (31)-triene-21-oic acid (**1**), 23 (*E*)-cycloart-en-25-ethoxy-3-ol (**2**), 23 (*Z*)-9, 19-cycloart-ene-3 $\beta$ , 25-diol (**3**), 23 (*E*)-cycloart-23-en-3 $\beta$ , 25-diol (**4**), labda-8, 13- (*E*)-dien-15-ol (**5**), labda-7, 13- (*E*)-dien-15-ol (**6**), vulgarol (**7**), (*S, E*)-6-[6-(5, 5-dimethyl-4-oxo-4, 5-dihydrofuran-3-yl)]-2-methylhepta-1, 6-dien-1-yl]-4-methyl-5, 6-dihydro-2H-pyran-one (**8**), nemoralisin (**9**), nemoralisin C (**10**), 1*S*, 4*R*, 5*S*, 6*R*, 7*S*, 10*S*-1 (**5**), 6(7)-diepoxy-4-guaiol (**11**), 1*S*, 4*S*, 5*S*, 10*R*-4, 10-guaianediol (**12**)。化合物类型涉及三萜,二萜和倍半萜,其中,化合物**1-3, 5-8**及**12**为首次从该种植物中分离得到,也是首次从该属中分离得到。化合物结构见图1。

## 1 材料

Bruker Avance III 400 MHz型核磁共振仪[德国Bruker公司,四甲基硅烷(TMS)为内标];离子阱飞行时间质谱仪(LC-MS-IT-TOF,日本Shimadzu公

司);柱色谱硅胶(300~400目),GF<sub>254</sub>薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂);LH-20型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20,美国Pharmacia公司);CHP20P小孔树脂凝胶(MCI,日本三菱化成公司);反相柱色谱材料ODS(Merck公司);薄层色谱显色剂(10%硫酸乙醇溶解);甲醇、乙醇、丙酮、三氯甲烷、石油醚等试剂为重蒸工业纯或化学纯溶剂。

大叶山楝枝叶于2017年12月采自云南省红河州金平县,植物标本经昆明植物研究所龚洵研究员鉴定为楝科山楝属植物大叶山楝 *Aphanamixis grandifolia*,标本(No. H20171220)保存于云南中医药大学云南省高校中药民族药质量标准重点实验室。

## 2 提取分离

大叶山楝干燥枝叶(22 kg)粉碎,先用90%乙醇回流提取3次,每次48 h,减压浓缩提取液得浸膏(3.2 kg)。将浸膏与水混悬后依次用石油醚、乙酸乙酯进行萃取,减压浓缩得到石油醚萃取物(644 g)和乙酸乙酯萃取物(1.2 kg)。石油醚部位(644 g)经过D-101大孔树脂柱色谱,乙醇-水(40:60~100:0)梯度洗脱得到6个部位(Fr. 1~Fr. 6)。Fr. 4(12 g)经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(50:1~1:1)梯度洗脱,再分别过ODS柱色谱及Sephadex LH-20柱色谱,重结晶得到化合物**12**(18.1 mg)和化合物**8**(14 mg)。乙酸乙酯部位(1.2 kg)经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(100:1~0:1)梯度洗脱,得8个部位(Fr. 1~Fr. 8)。Fr. 2(15.3 g)经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮(50:1~8:2)梯度洗脱,得到6个部位(Fr. 2-1~Fr. 2-6)。Fr. 2-5(200 mg)先经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮(50:1~8:2)梯度洗脱,再经过ODS柱色谱,以甲醇-水(40:60~100:0)梯度洗脱,重结晶得化合物**1**(8.5 mg)和化合物**11**(25 mg)。Fr. 3(51 g)经MCI柱色谱,以甲醇-水(40:60~100:0)梯度洗脱得到5个部位(Fr. 3-1~Fr. 3-5)。Fr. 3-2(12 g)经过ODS柱色谱,以甲醇-水(40:60~100:0)

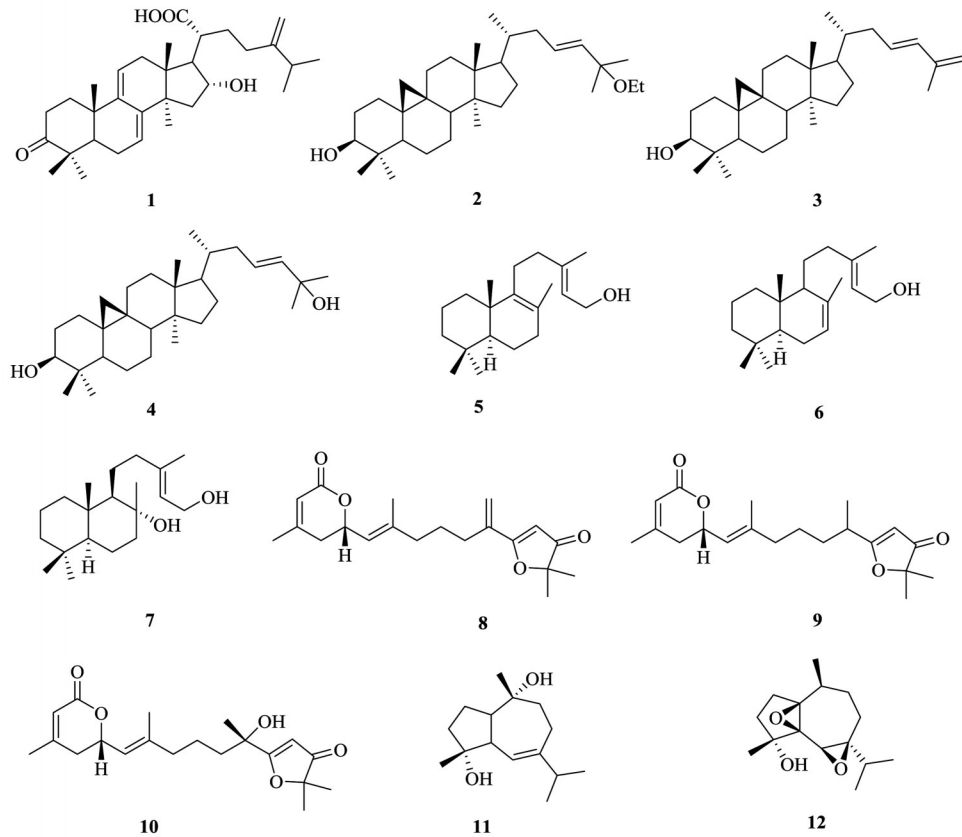


图1 化合物1-12结构式

Fig. 1 Structural formulas of compound 1-12

梯度洗脱得到4个部位 Fr. 3-2-1~Fr. 3-2-4, Fr. 3-2-3 (500 mg) 经过 ODS 柱色谱, 以甲醇-水(40:60~100:0) 梯度洗脱, 再经过 Sephadex LH-20 柱色谱, 重结晶得到化合物 4(13.5 mg) 和化合物 3(6.7 mg), Fr. 3-4(7.9 g) 先经过硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮(20:1~8:2) 梯度洗脱, 再经过 ODS 柱色谱, 甲醇-水(40:60~100:0) 梯度洗脱, 最后经过 Sephadex LH-20 柱色谱, 得到化合物 6(4 mg) 和化合物 2(12.5 mg), Fr. 4(109 g) 经硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮(50:1~8:2) 梯度洗脱, 得到8个部位(Fr. 4-1~Fr. 4-8), Fr. 4-4(15 g) 经过 ODS 柱色谱, 以甲醇-水(40:60~100:0) 梯度洗脱得到4个部位 Fr. 4-4-1~Fr. 4-4-6, Fr. 4-4-5(2 g) 经过 ODS 柱色谱, 以甲醇-水(40:60~100:0) 梯度洗脱, 再经过 Sephadex LH-20 柱色谱, 重结晶得到化合物 7(10.5 mg), Fr. 4-7 先经硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮(20:1~8:2) 梯度洗脱, 再经过 ODS 柱色谱, 以甲醇-水(40:60~100:0) 梯度洗脱, 最后经过 Sephadex LH-20 柱色谱, 得到化合物 9(52.3 mg), 化合物 10(9.5 mg) 和化合物 8(18.6 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末, ESI-MS  $m/z$  483[M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>, <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.48(1H, d,  $J$ =5.8 Hz, H-7), 5.47(1H, d,  $J$ =6.1 Hz, H-11), 4.63(1H, dd,  $J$ =6.4, 6.8 Hz, H-16), 4.70(1H, s, H-24'a), 4.66(1H, s, H-24'b), 1.78(2H, dd,  $J$ =17.7, 6.4 Hz, H-12), 1.41(2H, d,  $J$ =11.8 Hz, H-15), 1.10(3H, s, H-29), 0.99(2H, s, H-26), 0.98(3H, s, H-27), 0.97(3H, s, H-28), 0.58(3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 36.1(C-1), 34.5(C-2), 215.2(C-3), 47.9(C-4), 50.5(C-5), 23.2(C-6), 120.1(C-7), 142.1(C-8), 144.2(C-9), 36.9(C-10), 116.7(C-11), 36.1(C-12), 43.3(C-13), 48.3(C-14), 43.8(C-15), 76.1(C-16), 56.2(C-17), 17.2(C-18), 22.0(C-19), 46.9(C-20), 177.2(C-21), 30.1(C-22), 33.3(C-23), 155.1(C-24), 106.9(C-24'), 33.3(C-25), 21.0(C-26), 21.1(C-27), 22.4(C-28), 25.8(C-29), 26.0(C-30)。以上数据与文献[5-6]对照一致, 故该化合物鉴定为 16 $\alpha$ -hydroxy-3-oxo-24-methyl-llanosta-7, 9(11), 24(31)-triene-21-oic acid。

化合物2 白色粉末,ESI-MS  $m/z$  471[M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>, <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.43(1H, dd,  $J=7.4, 15.8$  Hz, H-23), 5.42(1H, d,  $J=15.6$  Hz, H-24), 3.29(2H, d,  $J=7.1$  Hz, H-1'), 3.26(1H, dd,  $J=4.3, 10.2$  Hz, H-3 $\alpha$ ), 1.17(6H, s, H-26, 27), 1.05(3H, t,  $J=7.1$  Hz, H-2'), 0.88(3H, s, H-28), 0.87(3H, s, H-21), 0.79(3H, s, H-30), 0.46(1H, d,  $J=4.1$  Hz, H-19a), 0.24(1H, d,  $J=4.2$  Hz, H-19b); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 31.9(C-1), 30.4(C-2), 78.8(C-3), 40.6(C-4), 47.1(C-5), 21.1(C-6), 26.0(C-7), 47.9(C-8), 20.1(C-9), 26.1(C-10), 26.3(C-11), 32.8(C-12), 45.5(C-13), 48.9(C-14), 35.5(C-15), 28.0(C-16), 52.8(C-17), 18.1(C-18), 29.8(C-19), 36.7(C-20), 18.3(C-21), 39.3(C-22), 127.9(C-23), 137.3(C-24), 74.8(C-25), 26.3(C-26), 26.8(C-27), 19.3(C-28), 14.0(C-29), 25.4(C-30), 57.5(C-1'), 16.2(C-2')。以上数据与文献[7]对照一致,故该化合物鉴定为 23(*E*)-cycloart-23-en-25-ethoxy-3-ol。

化合物3 白色粉末,ESI-MS  $m/z$  425[M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>O, <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.53(1H, dd,  $J=7.8, 15.8$  Hz, H-23), 5.45(1H, d,  $J=15.2$  Hz, H-24), 4.79(2H, s, H-26) 3.25(1H, dd,  $J=4.5, 11.1$  Hz, H-3 $\alpha$ ), 1.16(3H, s, H-27), 0.87(3H, s, H-18), 0.78(3H, s, H-28), 0.72(3H, s, H-30), 0.46(1H, d,  $J=4.2$  Hz, H-19a), 0.24(1H, d,  $J=4.2$  Hz, H-19b); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 31.9(C-1), 30.3(C-2), 78.8(C-3), 40.6(C-4), 47.1(C-5), 21.1(C-6), 27.9(C-7), 47.9(C-8), 20.1(C-9), 26.1(C-10), 25.9(C-11), 35.5(C-12), 45.4(C-13), 48.9(C-14), 32.8(C-15), 26.3(C-16), 51.9(C-17), 18.1(C-18), 29.8(C-19), 36.7(C-20), 18.3(C-21), 39.2(C-22), 129.6(C-23), 134.0(C-24), 142.4(C-25), 114.1(C-26), 18.8(C-27), 19.3(C-28), 14.0(C-29), 25.4(C-30)。以上数据与文献[8]对照一致,故该化合物鉴定为 23(*Z*)-9,19-cycloart-23-ene-3 $\beta$ ,25-diol。

化合物4 白色粉末,ESI-MS  $m/z$  465[M+Na]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>O<sub>2</sub>, <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.54(1H, br s, H-24), 5.53(2H, br s, H-23), 3.21(1H, dd,  $J=4.3, 10.9$  Hz, H-3 $\alpha$ ), 2.10(2H, dd,  $J=10.5, 13.5$  Hz, H-22), 1.93(1H, m, H-20), 1.85(2H, m, H-8), 1.66(2H, m, H-11), 0.82(3H, s, H-29), 0.79(3H, d,  $J=6.4$ , H-21), 0.74(3H, s, H-28),

0.49(1H, d,  $J=4.1$  Hz, H-19b), 0.26(1H, d,  $J=4.2$  Hz, H-19a); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 31.9(C-1), 30.4(C-2), 78.8(C-3), 40.3(C-4), 47.1(C-5), 21.1(C-6), 26.0(C-7), 47.9(C-8), 19.8(C-9), 26.2(C-10), 26.4(C-11), 32.8(C-12), 45.1(C-13), 48.6(C-14), 35.5(C-15), 28.0(C-16), 52.0(C-17), 18.1(C-18), 29.9(C-19), 36.4(C-20), 18.3(C-21), 39.2(C-22), 125.4(C-23), 139.2(C-24), 70.6(C-25), 29.9(C-26), 29.9(C-27), 19.3(C-28), 25.4(C-29), 14.0(C-30)。以上数据与文献[9]对照一致,故该化合物鉴定为 23(*E*)-cycloart-23-en-3 $\beta$ ,25-diol。

化合物5 无色油状,ESI-MS  $m/z$  313[M+Na]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O, <sup>1</sup>H-NMR(Acetone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.35(1H, t,  $J=5.8$  Hz, H-14), 4.08(2H, d,  $J=5.8$  Hz, H-15), 1.66(3H, s, H-17), 1.58(3H, s, H-16), 0.97(3H, s, H-20), 0.89(3H, s, H-19), 0.85(3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR(Acetone-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 36.8(C-1), 18.9(C-2), 41.8(C-3), 33.4(C-4), 51.9(C-5), 18.7(C-6), 33.3(C-7), 126.3(C-8), 140.9(C-9), 39.6(C-10), 26.3(C-11), 40.1(C-12), 138.4(C-13), 122.6(C-14), 58.2(C-15), 15.3(C-16), 18.7(C-17), 32.7(C-18), 19.5(C-19), 21.1(C-20)。以上数据与文献[10]对照一致,故该化合物鉴定为 labda-8,13-(*E*)-dien-15-ol。

化合物6 无色油状,ESI-MS  $m/z$  313[M+Na]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O, <sup>1</sup>H-NMR(Acetone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.39(2H, m, H-7, 14), 4.10(2H, d,  $J=6.7$  Hz, H-15), 1.68(3H, s, H-17), 1.60(3H, s, H-16), 0.91(3H, s, H-20), 0.87(3H, s, H-19), 0.80(3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR(Acetone-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 36.9(C-1), 18.9(C-2), 41.5(C-3), 33.5(C-4), 50.1(C-5), 18.8(C-6), 122.6(C-7), 140.8(C-8), 54.3(C-9), 37.3(C-10), 26.8(C-11), 40.1(C-12), 135.7(C-13), 122.6(C-14), 58.2(C-15), 13.7(C-16), 16.1(C-17), 32.8(C-18), 21.1(C-19), 21.6(C-20)。以上数据与文献[11]对照一致,故该化合物鉴定为 labda-7,13-(*E*)-dien-15-ol。

化合物7 白色粉末,ESI-MS  $m/z$  331[M+Na]<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, <sup>1</sup>H-NMR(Acetone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.86(1H, s, H-2), 5.22(1H, t,  $J=5.9$  Hz, H-14), 3.92(2H, d,  $J=5.9$  Hz, H-15), 1.16(3H, s, H-16), 0.98(3H, s, H-20), 0.74(3H, s, H-17), 0.70(3H, s, H-19), 0.68(3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR(Acetone-*d*<sub>6</sub>, 100

MHz)  $\delta$ : 39.7 (C-1), 18.3 (C-2), 41.9 (C-3), 33.6 (C-4), 56.2 (C-5), 19.7 (C-6), 44.5 (C-7), 73.3 (C-8), 62.0 (C-9), 39.6 (C-10), 23.6 (C-11), 43.1 (C-12), 138.7 (C-13), 125.3 (C-14), 59.0 (C-15), 15.5 (C-16), 23.5 (C-17), 33.5 (C-18), 20.9 (C-19), 15.1 (C-20)。以上数据与文献[12]对照一致,故该化合物鉴定为 vulgarol。

化合物 **8** 无色油状, ESI-MS  $m/z$  353 [M+Na]<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, <sup>1</sup>H-NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.91 (1H, s, H-18b), 5.82 (1H, s, H-2), 5.55 (1H, s, H-13), 5.40 (1H, s, H-18a), 5.35 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6), 5.05 (1H, ddd,  $J=11.5, 8.5, 4.0$  Hz, H-5), 2.40 (1H, dd,  $J=11.5, 18.0$  Hz, H-4), 1.20 (3H, s, H-19), 1.10 (3H, s, H-17), 1.08 (3H, s, H-16); <sup>13</sup>C-NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 164.7 (C-1), 116.2 (C-2), 158.1 (C-3), 35.3 (C-4), 74.5 (C-5), 123.8 (C-6), 141.7 (C-7), 39.5 (C-8), 25.4 (C-9), 34.0 (C-10), 138.93 (C-11), 183.27 (C-12), 100.0 (C-13), 206.3 (C-14), 88.4 (C-15), 22.8 (C-16), 22.8 (C-17), 120.6 (C-18), 16.2 (C-19), 22.9 (C-20)。以上数据与文献[13]对照一致,故该化合物鉴定为 (*S,E*)-6-[6-(5,5-dimethyl-4-oxo-4,5-dihydrofuran-3-yl)-2-methylhepta-1,6-dien-1-yl]-4-methyl-5,6-dihydro-2H-pyran-one。

化合物 **9** 无色油状, ESI-MS  $m/z$  353 [M+Na]<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, <sup>1</sup>H-NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.75 (1H, s, H-2), 5.55 (1H, s, H-13), 5.40 (1H, d,  $J=8.6$  Hz, H-6), 5.12 (1H, ddd,  $J=11.4, 8.5, 4.0$  Hz, H-5), 2.76 (1H, m, H-11), 2.38 (1H, dd,  $J=11.4, 18.8$  Hz, H-4), 1.73 (3H, s, H-19), 1.68 (2H, m, H-10a), 1.30 (6H, s, H-16, 17), 1.23 (3H, d,  $J=6.9$  Hz, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 165.0 (C-1), 116.98 (C-2), 158.4 (C-3), 35.1 (C-4), 74.8 (C-5), 124.1 (C-6), 142.0 (C-7), 39.8 (C-8), 25.7 (C-9), 34.3 (C-10), 36.1 (C-11), 195.9 (C-12), 100.3 (C-13), 206.7 (C-14), 88.4 (C-15), 23.2 (C-16), 23.2 (C-17), 18.2 (C-18), 16.6 (C-19), 22.9 (C-20)。以上数据与文献[14]对照一致,故该化合物鉴定为 nemoralisin。

化合物 **10** 无色油状, ESI-MS  $m/z$  371 [M+Na]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.80 (1H, s, H-2), 5.40 (1H, s, H-13), 5.23 (1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-6), 5.12 (1H, ddd,  $J=11.5, 8.5, 3.9$  Hz, H-5), 2.38

(1H, dd,  $J=11.5, 18.3$  Hz, H-4), 1.85 (3H, s, H-20), 1.50 (3H, s, H-19), 1.31 (3H, s, H-18), 1.18 (3H, s, H-17), 1.17 (3H, s, H-16); <sup>13</sup>C-NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 164.7 (C-1), 116.27 (C-2), 158.1 (C-3), 35.3 (C-4), 74.4 (C-5), 123.7 (C-6), 141.6 (C-7), 39.5 (C-8), 25.3 (C-9), 34.0 (C-10), 72.6 (C-11), 195.2 (C-12), 100.0 (C-13), 206.3 (C-14), 88.4 (C-15), 22.8 (C-16), 22.8 (C-17), 120.6 (C-18), 16.2 (C-19), 22.9 (C-20)。以上数据与文献[15]对照一致,故该化合物鉴定为 nemoralisin C。

化合物 **11** 白色粉末, ESI-MS  $m/z$  239 [M+H]<sup>+</sup>, 261 [M+Na]<sup>+</sup>, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, <sup>1</sup>H-NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.45 (1H, d,  $J=4.0$  Hz, H-6), 1.01 (3H, s, H-14), 1.34 (3H, s, H-15), 0.94 (3H, d,  $J=6.9$  Hz, H-12), 0.92 (3H, d,  $J=7.0$  Hz, H-13); <sup>13</sup>C-NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 51.2 (C-1), 22.6 (C-2), 41.1 (C-3), 79.7 (C-4), 50.7 (C-5), 123.6 (C-6), 148.9 (C-7), 23.2 (C-8), 43.5 (C-9), 74.3 (C-10), 37.8 (C-11), 21.7 (C-12), 21.6 (C-13), 21.4 (C-14), 25.5 (C-15)。以上数据与文献[16-17]对照一致,可确定其结构为 1*S*, 4*R*, 5*S*, 6*R*, 7*S*, 10*S*-1(5), 6(7)-diepoxy-4-guaiol。

化合物 **12** 无色针晶, ESI-MS  $m/z$  275 [M+Na]<sup>+</sup>, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, <sup>1</sup>H-NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 3.18 (1H, s, H-6), 1.34 (3H, s, H-15), 1.22 (3H, s, H-14), 0.94 (3H, d,  $J=6.8$  Hz, H-12), 0.92 (3H, d,  $J=7.0$  Hz, H-13); <sup>13</sup>C-NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 75.9 (C-1), 28.5 (C-2), 35.7 (C-3), 69.9 (C-4), 78.9 (C-5), 56.1 (C-6), 67.1 (C-7), 26.4 (C-8), 25.1 (C-9), 37.5 (C-10), 36.1 (C-11), 17.2 (C-12), 17.4 (C-13), 18.5 (C-14), 21.7 (C-15)。以上数据与文献[18]对照一致,故该化合物鉴定为 1*S*, 4*S*, 5*S*, 10*R*-4, 10-guaianediol。

#### 4 结果与讨论

本研究对大叶山楝的枝叶进行了化学成分研究,共分离鉴定了12个萜类化合物,其中8个为首次从该种植物中分离得到,化合物类型涉及羊毛脂烷型三萜(**1**),环阿尔廷烷型三萜(**2~4**),劳丹烷型双环二萜(**5~7**),链状二萜(**8~10**)以及愈创木烷型倍半萜(**11~12**)。其中,羊毛脂烷型三萜和双环二萜为首次从该种植物中得到,进一步丰富了大叶山楝的化学成分类型,为大叶山楝的化学物质基础研究奠定了扎实的基础。

[参考文献]

- [1] 中国科学院《中国科植物志》编辑委员会. 中国植物志:第43卷[M]. 北京:科学出版社,1997.
- [2] WANG G W, JIN H Z, ZHANG W D. Constituents from *Aphanamixis* species and their biological activities [J]. *Phytochem Rev*, 2013, 12:915-942.
- [3] 周健,黎玉华,周颖,等. 变叶树参化学成分的分与鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志,2019,10(8):1-5.
- [4] 汪镇朝,张海燕,邓锦松,等. 迷迭香的化学成分及其药理作用研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志,2019, 25(23):211-218.
- [5] KAWANGISH H, HANG L. A lanostane-type teiterpene from a mushroom *Daedaiea dickins* [J]. *Phytochemistry*, 1997,46(5):959-961.
- [6] LAI K H, LU M C, DU Y C, et al. Cytotoxic lanostanoids from *Poria cocos*[J]. *J Nat Prod*, 2016, 79 (11):2805-2813.
- [7] PEI Y G, WU Q X, SHIA Y P. Triterpenoids and other constituents from *Euphorbia humifusae* [J]. *J Chin Chem Soc-Taip*, 2007, 54: 1565-1572.
- [8] MARINA D G, ANTONIO F, PIETRO M, et al. Cycloartane triterpenes from *Juncus effusus* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(4): 1017-1022.
- [9] LIU Q, CHEN C J, SHI X. Chemical constituents from *Aphanamixis grandifolia* [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2010, 58(11): 1431-1435.
- [10] LAGO J H, BROCHINI C B, ROQUE N F, et al. Terpenes from leaves of *Guarea macrophylla* (Meliaceae) [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55 (7) : 727-731.
- [11] NOVAES L T, GONCALVES K A, TRIVELLA D B B, et al. Formal total synthesis of actinoranone synthesis approaches and cytotoxic studies [J]. *J Org Chem*, 2018, 83(9):5160-5176.
- [12] AL-MUSAYEIB N M, ABBAS F A, AHMAD M S, et al. Labdane diterpenes from *Otostegia fruticosa* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54(8):771-775.
- [13] YIN J P, GU M LI Y, et al. Total synthesis of aphadilactones A-D [J]. *J Org Chem*, 2014, 79 (13) : 6294-6301.
- [14] HE X F, WANG X N, YUE J M, et al. Chemical constituents of *Polyalthia nemoralis* [J]. *Helv Chim Acta*, 2007, 90(4):783-791.
- [15] ZHANG Y, WANG J S, WEI D D, et al. Bioactive terpenoids from the fruits of *Aphanamixis grandifolia* [J]. *J Nat Prod*, 2013, 76(6): 1191-1195.
- [16] LIU J, YANG S P, NI G. Triterpenoids from *Aglaia odorata* var. *microphyllina* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2012, 14(10):929-939.
- [17] WANG X Y, TANG G H, YUAN C M, et al. Two new tirucallane triterpenoids from *Aphanamixis grandifolia* [J]. *Nat Prod Bioprospect*, 2012, 2(5): 222-226.
- [18] ZHANG G W, MA X Q, ZENG L M, et al. Two new bioactive sesquiterpenes from the soft coral *Sinularia* sp. [J]. *Nat Prod Res*, 2006, 20(7): 659-664.

[责任编辑 顾雪竹]