

大果木姜子果实倍半萜类成分及神经保护作用研究

周 浪^{1,2}, 陈发菊^{1,2}, 王 丽^{1,2},

廖 秀^{1,2}, 潘 雄^{1,2}, 杨 娟^{1,2}, 杨小生^{1,2}, 李齐激^{1,2*}

¹贵州医科大学 省部共建药用植物功效与利用国家重点实验室; ²贵州省天然产物研究中心, 贵阳 550014

摘 要: 为探究大果木姜子的倍半萜类成分及神经保护作用, 采用硅胶柱色谱、反相柱色谱和半制备高效液相等色谱技术对大果木姜子果实乙醇提取物的进行分离纯化, 通过理化性质与核磁共振波谱数据并结合参考文献鉴定化合物的结构。从大果木姜子果实提取物中分离鉴定了 25 个倍半萜类化合物: camganoid B (1)、4,10-diepi-guaiol (2)、愈创醇 (3)、(+)-异愈创木醇 (4)、magnodelavin C (5)、(4*S*,5*R*,7*S*)-4,11-dihydroxy-guaia-1(2),9(10)-dien (6)、(1*S*,4*S*,5*S*,7*R*)-4,13-dihydroxyguaia-10-ene (7)、pancherione (8)、lancilimboid D (9)、lancilimboid E (10)、山姜烯酮 (11)、litsemene B (12)、stachytriol (13)、 α -桉叶醇 (14)、 β -桉叶醇 (15)、6 α -hydroxy-4(15)-eudesmen-1-one (16)、*ent*-4(15)-eudesmen-1 α ,11-diol (17)、7-epi-4-eudesmene-1 β ,11-diol (18)、rosifoliol (19)、6,8-cycloeudesm-4(15)-en-1-ol (20)、1-oxo-5 α ,7 α H-eudesma-3-en-14-al (21)、假虎刺酮 (22)、anhuienosol (23)、4-eudesmene-1 β ,11-diol (24)、 α -香附酮 (25)。其中, 化合物 2~7、9~25 为首次从大果木姜子中分离到。活性筛选结果表明, 化合物 3、10、12、19 在 30 μ mol/L 下对 *N*-甲基-*D*-天冬氨酸损伤的 PC12 细胞具有保护作用。该研究结果丰富了大果木姜子化学成分库, 为进一步研究与开发利用大果木姜子提供了一定的科学依据。

关键词: 大果木姜子; 果实; 倍半萜; 神经保护作用

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

Sesquiterpenoids from the fruits of *Cinnamomum migao* and their neuroprotective effects

ZHOU Lang^{1,2}, CHEN Fa-ju^{1,2}, WANG Li^{1,2},

LIAO Xiu^{1,2}, PAN Xiong^{1,2}, YANG Juan^{1,2}, YANG Xiao-sheng^{1,2}, Li Qi-ji^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Functions and Applications of Medicinal Plants, Guizhou Medical University; ²Natural

Products Research Center of Guizhou Province, Guiyang 550014, China

Abstract: This study aims to investigate the sesquiterpenoids from the fruits of *Cinnamomum migao* and evaluate their neuroprotective effects. The ethanol extract from the fruits of *C. migao* was isolated and purified by silica gel and reversed phase column chromatography, semi-preparative HPLC. Their structures were identified by physicochemical properties, comprehensive spectral data combined with relevant literatures. Twenty-five sesquiterpenes were isolated from the fruits of the *C. migao*, which were identified as camganoid B (1),

4,10-diepi-guaiol (2), guaiol (3), bulnesol (4), magnodelavin C (5), (4*S*,5*R*,7*S*)-4,11-dihydroxy-guaia-1(2),9(10)-dien (6), (1*S*,4*S*,5*S*,7*R*)-4,13-dihydroxyguaia-10-ene (7), pancherione (8), lancilimboid D (9), lancilimboid E (10), alpinone (11), litsemene B (12), stachyriol (13), α -eudesmol (14), β -eudesmol (15), 6*\alpha*-hydroxy-4(15)-eudesmen-1-one (16), *ent*-4(15)-eudesmen-1*\alpha*,11-diol (17), 7-epi-4-eudesmene-1*\beta*,11-diol (18), rosifoliol (19), 6,8-cycloeudesm-4(15)-en-1-ol (20), 1-oxo-5*\alpha*,7*\alpha*H-eudesma-3-en-14- al (21), carissone (22), anhuienosol (23), 4-eudesmene-1*\beta*,11-diol (24), α -cyperone (25). Compounds 2-7, 9-25 were isolated from *C. migao* for the first time. The results of neuroprotective effects showed that compounds 3, 10, 12, 19 exhibited protective activity against *N*-Methyl-*D*-aspartic acid-induced neurotoxicity in PC12 cells at 30 μ mol/L. In conclusion, this finding enriched the chemical composition of *C. migao*, and provided a reference for the development and utilization of the plant resource in the future.

Keywords: *Cinnamomum migao*; fruits; sesquiterpenoid; neuroprotective effects

樟科 (Lauraceae) 樟属 (*Cinnamomum*) 植物, 全世界约有 250 种, 我国约 50 种^[1]。主要分布于热带和亚热带亚洲、澳大利亚、太平洋岛屿和其他地区, 在中国, 主要分布于云南、贵州、广西、广东、湖北、四川等省。樟属植物是重要的中药材来源 (如肉桂、柴桂、锡兰肉桂等), 香料来源 (如肉桂、锡兰肉桂、柴桂), 在城市绿化、树木用材、景观植物广泛应用, 是重要的资源植物。药材大果木姜子为樟科樟属植物米槁 (*Cinnamomum migao* H. W. Li) 干燥果实^[2]。在我国仅分布在云南东南部、广西西部和贵州南部地区。为贵州苗族、布依族民间习用药物, 收载于《中华本草苗药卷》《贵州省中药材, 民族药材质量标准》, 以成熟果实入药, 具有治疗胸腹痛, 胸闷腹痛, 哮喘的功效, 为贵州“十大苗药”之一。文献研究显示, 对大果木姜子的生物活性研究主要在心血管、抗病毒、抗菌、抗炎镇痛^[3,4]等方面, 对大果木姜子的化学成分研究较少, 仅有少量倍半萜和单萜类成分被报道^[5]。

N-甲基-*D*-天冬氨酸 (*N*-methyl-*D*-aspartic acid, NMDA) 是动物机体中天然存在的一种氨基酸衍生物, 是众所周知的 NMDA 受体选择性激动剂, 临床上, 许多 NMDA 受体拮抗剂已被用于治疗谷氨酸兴奋毒性诱导的神经退行性疾病。大鼠肾上腺嗜铬细胞瘤细胞 (PC12 细胞) 具有神经细胞的特征, 通常用于神经保护作用的研究^[6]。前期我们已从大果木姜子果实中发现了 3 个新的倍半萜类成分, 包括 1 个类青蒿素类成分, 具有 6/6/7/5 四环系统; 2 个倍半萜类具有神经保护作用^[7]。为了进一步探究大果木姜子新颖结构与神经保护活性成分, 本研究进一步对大果木姜子果实化学成分进行系统研究, 并开展 NMDA-诱导的 PC12 细胞损伤模型来评价神经保护作用, 为大果木姜子的开发与利用提供一定的科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Bruker NEO 型 600 MHz 超导核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Agilent 1260 型分析型高效液相色谱仪 (美国 Agilent 科技公司); LC-20A 型半制备型高效液相色谱仪 (日本

Shimadzu 公司)；Eyelan-1200B 型旋转蒸发仪(日本 Eyela 器械株式会社)；ZF-7 型三用紫外分析仪(上海嘉鹏科技有限公司)；PC101NT 型隔膜泵(德国 VACUUBRAND 公司)；SHIMADZU shim-pack GIS 型 HPLC 分析柱(4.6×250 mm, 5 μm, 日本 Shimadzu 公司)；SHIMADZU shim-pack GIS 型 HPLC 半制备柱(10×250 mm, 5 μm, 日本 Shimadzu 公司)。

GF₂₅₄ 型薄层色谱板(青岛海洋化工厂)；柱色谱硅胶(200~300 目, 青岛海洋化工厂)；色谱甲醇、乙腈(美国 TEDIA 公司)；氘代甲醇(纯度>99.8%, 批号:PR-32764/051821ME1, 美国剑桥 CIL 公司)；氘代氯仿(纯度>99.8%, 批号:P5DUSRSR, 上海安耐吉化学有限公司)；DMEM 高糖培养基(批号: 6124154, 美国 Thermo Fisher 公司)；青霉素链霉素溶液(批号: 20240410, 苏州新赛美生物科技有限公司)；胰蛋白酶(批号: 2223103, 以色列 Biological Industries 公司)；胎牛血清(批号: SA240119, 武汉普诺赛生命科技有限公司)；噻唑蓝(MTT)(批号: P2354245, 上海阿达玛斯贝塔化学试剂有限公司)；NMDA(批号: 280010, 美国 MCE 公司)；地佐环平(MK-801)(批号: 262870, 美国 MCE 公司)；磷酸盐缓冲液(PBS)(批号: WHB824E061, 武汉普诺赛生命科技有限公司)。

1.2 植物材料和细胞

大果木姜子经贵州中医药大学孙庆文教授鉴定为樟科樟属植物米槁(*Cinnamomum migao* H. W. Li)的果实。于2019年10月采集于贵州罗甸县, 凭证标本(GZLD20191001)已保存在贵州省天然产物研究中心。

PC12(大鼠肾上腺嗜铬细胞瘤)细胞株购自中国科学院细胞生物学研究所。

1.3 实验方法

1.3.1 提取与分离

将干燥的大果木姜子果实(40 kg)粉碎, 用95%乙醇回流提取4次, 回收溶剂得到3 kg 浸膏。将浸膏分散于25 L水中, 依次采用石油醚、乙酸乙酯萃取得到相应的段位。其中石油醚部分1.3 kg(Fr.A), 乙酸乙酯部分0.7 kg(Fr.B)。

石油醚部分采用200~300目硅胶进行柱色谱分离, 以石油醚:乙酸乙酯(1:0→0:1, V/V)进行梯度洗脱, 薄层色谱检测合并得到13个粗流分Fr.A1~Fr.A13。Fr.A4部分经过硅胶柱色谱, 选用石油醚:乙酸乙酯(20:1, V/V)洗脱, 得到化合物2(18 mg)、3(30 mg)。Fr.A7部分经硅胶柱色谱, 分成10个流分Fr.A7-1~Fr.A7-10分。Fr.A7-3经半制备HPLC分离(75%乙腈-水, 2.5 mL/min), 得到化合物4(11 mg, $t_R=30.9$ min); Fr.A7-4(6 g)选用反相C-18中压制备, 甲醇-水(60%→90%, V/V)梯度洗脱, 分成4个流分

Fr.A7-4-60%~Fr.A7-4-90%, Fr.A7-4-80%部分经半制备 HPLC 分离(60%乙腈-水, 2 mL/min), 得到化合物 **14** (60 mg, $t_R=40.3$ min), **15** (73 mg, $t_R=41.5$ min)。Fr.A7-7 (10 g) 部分选用反相 C-18 中压制备, 甲醇-水 (60%→90%, V/V) 梯度洗脱, 分成 4 个流分 Fr.A7-7-60%~Fr.A7-7-90%; Fr.A7-7-70%经半制备 HPLC 分离 (55%乙腈-水, 2 mL/min), 得到化合物 **13** (106 mg, $t_R=21.0$ min); Fr.A7-7-80%经半制备 HPLC 分离 (80%乙腈-水, 2 mL/min), 得到化合物 **20** (13 mg, $t_R=16.3$ min)。Fr.A7-8 经半制备 HPLC 分离 (75%乙腈-水, 2mL/min), 得到化合物 **21** (16 mg, $t_R=20.3$ min)。Fr.A10 部分经过硅胶柱色谱, 分成 10 个流分 (Fr.A10-1~Fr.A10-10); Fr.A10-9 (20 g) 部分选用反相 C-18 中压制备, 甲醇-水 (60%→90%, V/V) 梯度洗脱, 得到 4 个流分 Fr.A10-9-60%~Fr.A10-9-90%; Fr.A10-9-60%经半制备 HPLC 分离 (70%甲醇-水, 2 mL/min), 得到化合物 **11** (20 mg, $t_R=25.3$ min)、**16** (11 mg, $t_R=27.4$ min); Fr.A10-9-80%经半制备 HPLC 分离 (80%乙腈-水, 2 mL/min), 得到化合物 **19** (21 mg, $t_R=24.5$ min)。

乙酸乙酯部分 (Fr.B) 采用 200~300 目硅胶进行柱色谱分离, 以石油醚:乙酸乙酯 (8:1→0:1, V/V) 进行梯度洗脱, 合并相同相近部分得到馏分 Fr.B1~Fr.B8。Fr.B5 部分选用反相 C-18 中压制备, 甲醇-水 (40%→70%, V/V) 梯度洗脱, 分成 4 个流分 Fr.B5-40%~Fr.B5-70%; Fr.B5-50%经半制备 HPLC 分离 (48%乙腈-水, 2 mL/min), 得到化合物 **18** (16 mg, $t_R=44.6$ min); Fr.B5-50%经硅胶柱色谱, 选用石油醚:乙酸乙酯 (10:1, V/V) 等度洗脱, 得到化合物 **25** (12 mg); Fr.B5-60%经半制备 HPLC 分离 (45%乙腈-水, 2 mL/min), 得到化合物 **1** (3 mg, $t_R=43.8$ min); Fr.B5-60%经半制备 HPLC 分离 (60%乙腈-水, 2 mL/min), 得到化合物 **22** (8 mg, $t_R=31.5$ min); Fr.B5-60%经半制备 HPLC 分离 (75%甲醇-水, 2 mL/min), 得到化合物 **12** (20 mg, $t_R=32.1$ min); Fr.B5-60%经半制备 HPLC 分离 (73%乙腈-水, 2 mL/min), 得到化合物 **8** (14 mg, $t_R=56.3$ min)。Fr.B6 部分选用反相 C-18 中压制备, 甲醇-水 (40%→70%, V/V) 梯度洗脱, 得到 4 个流分 (Fr.B6-40%~Fr.B6-70%); Fr.B6-40%经半制备 HPLC 分离 (40%甲醇-水, 2 mL/min), 得到化合物 **9** (13 mg, $t_R=22.5$ min)、**23** (2 mg, $t_R=26.8$ min)、**24** (3 mg, $t_R=27.3$ min); Fr.B6-50%经半制备 HPLC 分离 (48%甲醇-水, 2 mL/min), 得到化合物 **10** (7 mg, $t_R=24.4$ min)。Fr.B6-60%经半制备 HPLC 分离 (40%甲醇-水, 2 mL/min), 得到化合物 **17** (5 mg, $t_R=23.4$ min)。Fr.B8 部分选用反相 C-18 中压制备, 甲醇-水 (15%→90%, V/V) 梯度洗脱, 分成 5 个流分 Fr.B8-15%~Fr.B8-90%; Fr.B8-90%经半制备 HPLC 分离 (66%甲醇-水, 2

mL/min), 得到化合物 **5** (20 mg, $t_R=24.2$ min)、**6** (6 mg, $t_R=25.3$ min)、**7** (8 mg, $t_R=33.6$ min)。

1.3.2 MTT 法测定化合物对 NMDA 诱导的 PC12 细胞损伤的保护作用

实验分组: 正常对照组、模型组 (2 mmol/L NMDA)、阳性药组 (30 μ mol/L MK801); 药物组 (30 μ mol/L)。

给药方式: 选取对数生长期的 PC12 细胞, 以 2×10^4 个/mL 的浓度接种于 96 孔板, 每孔 200 μ L, 置于 37 $^{\circ}$ C、5% CO₂ 的恒温培养箱孵化 4 d, 取出, 用 MK-801 和筛选化合物处理细胞 24 h, 再加入 NMDA (终浓度 2 mmol/L) 损伤 6 h, 处理后加入终浓度为 0.5 mg/mL 的 MTT, 继续于 37 $^{\circ}$ C 孵化 4 h 后, 取出, 用 100 μ L 二甲基亚砷代替培养液。酶标仪在 490 nm 处测量吸光度, 吸光度与细胞活力成正比, 通常情况下, 以给药组的细胞活力值与模型组细胞活力值差异来评估测试化合物对 NMDA-诱导的 PC-12 细胞的保护作用, 实验重复 3 次。

1.3.3 数据分析

采用 SPSS 软件 (27.0 版本) 进行数据分析。多组比较使用单因素方差分析 (ANOVA) 评估, 然后进行事后 LSD 检验, $P < 0.05$ 表示差异具有统计学意义。

2 实验结果

2.1 结构鉴定

化合物 1 白色固体; ESI-MS: m/z 291 [M + Na]⁺, 分子式为 C₁₅H₂₄O₄。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.62 (1H, m, H-4), 2.55 (1H, m, H-10), 2.53 (2H, m, H-2, 8a), 2.36 (1H, m, H-6a), 2.19 (1H, m, H-6b), 2.13 (3H, s, H-14), 2.03 (1H, m, H-5a), 1.96 (1H, m, H-8b), 1.73 (1H, m, H-5b), 1.67 (1H, m, H-9a), 1.63 (3H, s, H-13), 1.29 (1H, s, H-9b), 1.28 (3H, s, Me-12), 1.06 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-15); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 85.3 (C-1), 46.7 (C-2), 214.5 (C-3), 46.2 (C-4), 29.9 (C-5), 33.7 (C-6), 171.9 (C-7), 39.7 (C-8), 24.2 (C-9), 42.3 (C-10), 208.2 (C-11), 21.0 (C-12), 26.3 (C-13), 30.3 (C-14), 17.9 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[8]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 camganoid B。

化合物 2 无色油状; ESI-MS: m/z 245 [M + Na]⁺, 分子式为 C₁₅H₂₆O。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.55 (1H, m, H-4), 2.42 (1H, m, H-2a), 2.32 (1H, p, $J = 8.0$ Hz, H-10), 2.24 (1H, d, $J = 15.1$ Hz, H-6a), 2.07 (1H, m, H-2b), 2.01 (1H, m, H-8a), 1.96 (1H, m, H-3a), 1.90 (1H, m, H-6b), 1.80 (1H, m, H-9a), 1.44 (1H, m, H-7), 1.37 (1H, m, H-9b), 1.32 (2H, m, H-3b, 8b), 1.16 (6H, s, H-12, 13), 1.02 (3H,

d, $J=7.2$ Hz, H-14), 0.98 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-15); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 141.1 (C-1), 33.9 (C-2), 31.3 (C-3), 45.1 (C-4), 140.1 (C-5), 27.2 (C-6), 49.9 (C-7), 29.1 (C-8), 33.3 (C-9), 34.8 (C-10), 73.9 (C-11), 26.3 (C-12), 27.4 (C-13), 19.3 (C-14), 19.7 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[9]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 4,10-diepi-guaiol。

化合物 3 为无色油状; ESI-MS: m/z 245 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.54 (1H, m, H-4), 2.44 (1H, m, H-2a), 2.30 (1H, m, H-10), 2.14 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H-6a), 2.11 (1H, m, H-2b), 1.96 (2H, m, H-3a, 6b), 1.82 (1H, m, H-8a), 1.72 (1H, m, H-9a), 1.57 (2H, m, H-7, H-9b), 1.46 (1H, m, H-8b), 1.29 (1H, m, H-3b), 1.19 (3H, s, H-12), 1.16 (3H, s, H-13), 1.00 (3H, d, $J=7.1$ Hz, H-14), 0.96 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-15); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 140.2 (C-1), 35.5 (C-2), 31.1 (C-3), 46.5 (C-4), 139.0 (C-5), 28.0 (C-6), 49.8 (C-7), 27.5 (C-8), 33.9 (C-9), 33.7 (C-10), 73.7 (C-11), 26.1 (C-12), 27.5 (C-13), 20.1 (C-14), 19.9 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[10]报道的基本一致, 因此确定该化合物为愈创醇。

化合物 4 为无色油状; ESI-MS: m/z 245 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.39 (1H, m, H-5), 2.29 (1H, m, H-2b), 2.15 (1H, m, H-2a), 2.13 (1H, m, H-9b), 2.11 (1H, m, H-4), 2.07 (1H, m, H-9a), 1.89 (1H, m, H-8b), 1.83 (1H, m, H-6b), 1.65 (3H, s, H-15), 1.63 (1H, m, H-3b), 1.43 (1H, m, H-7), 1.34 (1H, m, H-3a), 1.17 (6H, s, H-12, 13), 1.06 (1H, m, H-8a), 0.89 (3H, d, $J=7.1$ Hz, H-14), 0.79 (1H, m, H-6a); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 141.8 (C-1), 30.4 (C-2), 33.1 (C-3), 39.1 (C-4), 46.4 (C-5), 28.8 (C-6), 54.2 (C-7), 27.8 (C-8), 35.0 (C-9), 129.0 (C-10), 73.9 (C-11), 27.3 (C-12), 27.2 (C-13), 15.5 (C-14), 22.5 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[11]报道的基本一致, 因此确定该化合物为(+)-异愈创木醇。

化合物 5 无色油状; ESI-MS: m/z 261 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.61 (1H, d, $J=10.9$ Hz, H-5), 2.21 (2H, m, H-2b, 9b), 2.10 (2H, m, H-2a, 9a), 1.89 (1H, m, H-6b), 1.65 (2H, m, H-3), 1.65 (2H, m, H-7, 8b), 1.59 (1H, m, H-8a), 1.50 (3H, s, H-14), 1.47 (1H, m, H-6a), 1.18 (3H, s, H-12),

1.16 (3H, s, H-13), 1.03 (3H, s, H-15); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 136.0 (C-1), 28.6 (C-2), 39.1 (C-3), 80.7 (C-4), 49.2 (C-5), 27.4 (C-6), 46.5 (C-7), 26.0 (C-8), 34.4 (C-9), 127.9 (C-10), 74.4 (C-11), 26.3 (C-12), 28.4 (C-13), 21.0 (C-14), 21.8 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[12]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 magnodelavin C。

化合物 6 无色油状; ESI-MS: m/z 259 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.66 (1H, dd, $J=9.4, 3.6$ Hz, H-9), 5.53 (1H, d, $J=2.8$ Hz, H-2), 2.82 (1H, dd, $J=12.3, 5.9$ Hz, H-5), 2.55 (1H, d, $J=17.3$ Hz, H-3b), 2.35 (1H, dd, $J=17.3, 3.2$ Hz, H-3a), 1.82 (3H, s, H-15), 1.31 (3H, s, H-14), 1.17 (3H, s, H-12), 1.14 (3H, s, H-13); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 147.6 (C-1), 122.4 (C-2), 46.2 (C-3), 82.0 (C-4), 56.0 (C-5), 29.4 (C-6), 49.3 (C-7), 27.2 (C-8), 129.5 (C-9), 133.9 (C-10), 73.7 (C-11), 27.9 (C-12), 25.6 (C-13), 22.9 (C-14), 21.6 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[13]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 (4*S*,5*R*,7*S*)-4,11-dihydroxy-guaia-1(2),9(10)-dien。

化合物 7 无色油状; ESI-MS: m/z 261 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.84 (1H, s, H-14b), 4.73 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-14a), 3.11 (1H, dd, $J=11.6, 4.6$ Hz, H-1), 2.41 (1H, m, H-9b), 2.26 (1H, m, H-9a), 2.13 (1H, m, H-5), 1.81 (1H, m, H-2b), 1.76 (1H, m, H-8b), 1.70 (3H, m, H-2a, H-3), 1.63 (1H, m, H-7), 1.56 (1H, m, H-6b), 1.53 (1H, m, H-8a), 1.43 (1H, m, H-6a), 1.19 (3H, s, H-13), 1.18 (3H, s, H-12), 1.17 (3H, s, H-15); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 44.4 (C-1), 26.2 (C-2), 40.6 (C-3), 81.7 (C-4), 48.8 (C-5), 25.7 (C-6), 45.8 (C-7), 24.7 (C-8), 35.4 (C-9), 150.7 (C-10), 74.2 (C-11), 28.3 (C-12), 27.1 (C-13), 23.8 (C-14), 108.6 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[14]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 (1*S*,4*S*,5*S*,7*R*)-4,13-dihydroxyguaia-10-ene。

化合物 8 无色油状; ESI-MS: m/z 259 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.75 (1H, m, H-10), 2.70 (1H, m, H-6b), 2.69 (1H, m, H-4), 2.56 (1H, dd, $J=18.7, 6.3$ Hz, H-3b), 2.25 (1H, dd, $J=16.3, 10.3$ Hz, H-6a), 1.87 (2H, m, H-3a, 8b), 1.66 (1H, m, H-9b), 1.42 (2H, m, H-8a, 9a), 1.24 (1H, m, H-7), 1.24 (3H, s, H-12), 1.18 (3H, s, H-13), 1.18 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-14), 1.10 (3H,

d, $J = 7.1$ Hz, H-15); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 144.8 (C-1), 208.6 (C-2), 43.7 (C-3), 37.1 (C-4), 178.7 (C-5), 31.5 (C-6), 48.7 (C-7), 27.0 (C-8), 33.5 (C-9), 27.5 (C-10), 73.6 (C-11), 28.7 (C-12), 25.3 (C-13), 19.6 (C-14), 18.2 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[15]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 pancherione。

化合物 9 无色油状; ESI-MS: m/z 259 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.72 (2H, m, H-4, H-10), 2.70 (1H, m, H-6b), 2.56 (1H, dd, $J = 18.5, 6.3$ Hz, H-3b), 2.26 (1H, dd, $J = 17.6, 10.2$ Hz, H-6a), 1.97 (1H, m, H-3a), 1.92 (1H, m, H-8b), 1.86 (2H, m, H-7, 9b), 1.67 (1H, m, H-9a), 1.42 (1H, m, H-8a), 1.25 (3H, s, H-12), 1.19 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-14), 1.18 (3H, s, H-13), 1.10 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-15); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 144.8 (C-1), 208.7 (C-2), 43.7 (C-3), 37.1 (C-4), 178.8 (C-5), 27.5 (C-6), 48.7 (C-7), 25.3 (C-8), 28.9 (C-9), 29.0 (C-10), 73.7 (C-11), 28.7 (C-12), 25.2 (C-13), 19.6 (C-14), 18.2 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[16]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 lancilimboid D。

化合物 10 为无色油状; ESI-MS: m/z 259 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.84 (1H, m, H-4), 2.68 (1H, dd, $J = 15.1, 2.2$ Hz, H-3b), 2.56 (1H, m, H-6b), 2.49 (1H, dd, $J = 15.0, 12.1$ Hz, H-3a), 2.36 (1H, m, H-6a), 2.26 (1H, m, H-8a), 1.81 (1H, m, H-9b), 1.75 (1H, m, H-7), 1.74 (3H, q, $J = 1.5$ Hz, H-14), 1.64 (1H, m, H-10b), 1.45 (2H, m, H-9a, 10a), 1.22 (3H, s, H-13), 1.20 (3H, s, H-12), 0.96 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-15); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 130.7 (C-1), 205.0 (C-2), 43.4 (C-3), 44.7 (C-4), 162.8 (C-5), 33.0 (C-6), 43.4 (C-7), 38.7 (C-8), 31.6 (C-9), 26.8 (C-10), 73.4 (C-11), 27.8 (C-12), 26.8 (C-13), 14.6 (C-14), 14.6 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[16]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 lancilimboid E。

化合物 11 无色油状; ESI-MS: m/z 273 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.87 (1H, s, H-8), 2.87 (1H, m, H-11), 2.83 (1H, m, H-1), 2.77 (1H, m, H-5), 1.41 (3H, s, H-15), 1.18 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-13), 1.12 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-12), 1.04 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-14); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 52.5 (C-1), 33.0 (C-2), 24.6 (C-3), 36.3 (C-4), 62.8 (C-5), 105.6 (C-6),

176.9 (C-7), 123.4 (C-8), 199.4 (C-9), 88.1 (C-10), 30.1 (C-11), 20.7 (C-12), 20.8 (C-13), 14.5 (C-14), 25.7 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[17]报道的基本一致, 因此确定该化合物为山姜烯酮。

化合物 12 无色油状; ESI-MS: m/z 259 $[M + Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{24}O_2$ 。¹H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.83 (1H, m, H-5), 2.67 (1H, dd, $J = 15.1, 2.1$ Hz, H-8b), 2.47 (1H, dd, $J = 15.3, 12.2$ Hz, H-2b), 2.47 (1H, m, H-8a), 2.34 (1H, m, H-2a), 2.24 (1H, m, H-4), 1.80 (1H, m, H-3b), 1.73 (1H, m, H-7), 1.71 (3H, s, H-14), 1.63 (1H, m, H-6b), 1.43 (2H, m, H-3a, 6a), 1.20 (3H, s, H-12), 1.18 (3H, s, H-13), 0.95 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-15); ¹³C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 162.9 (C-1), 32.9 (C-2), 31.6 (C-3), 38.6 (C-4), 44.7 (C-5), 26.8 (C-6), 43.3 (C-7), 43.4 (C-8), 205.0 (C-9), 130.7 (C-10), 73.3 (C-11), 27.8 (C-12), 26.7 (C-13), 14.5 (C-14), 14.6 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[18]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 litsemene B。

化合物 13 块状晶体 (甲醇); ESI-MS: m/z 279 $[M + Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{28}O_3$ 。¹H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.55 (1H, m, H-4), 2.41 (1H, m, H-2b), 2.02 (2H, m, H-8b, 9b), 1.88 (1H, m, H-3b), 1.79 (2H, m, H-5, 7), 1.63 (2H, m, H-8a, 9a), 1.57 (1H, m, H-6b), 1.48 (1H, m, H-6a), 1.39 (1H, m, H-3a), 1.33 (1H, m, H-2a), 1.24 (3H, s, H-12), 1.14 (3H, s, H-13), 1.05 (3H, s, H-14), 0.89 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-15); ¹³C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 90.7 (C-1), 32.3 (C-2), 29.6 (C-3), 35.4 (C-4), 47.9 (C-5), 24.5 (C-6), 36.5 (C-7), 19.3 (C-8), 26.2 (C-9), 75.8 (C-10), 73.7 (C-11), 29.4 (C-12), 29.2 (C-13), 26.8 (C-14), 15.1 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[19]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 stachytriol。

化合物 14 白色块状固体; ESI-MS: m/z 221 $[M - H]^-$, 分子式为 $C_{15}H_{26}O$ 。¹H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.32 (1H, m, H-3), 2.09 (1H, m, H-2b), 1.97 (1H, m, H-6b), 1.87 (2H, m, H-2a, 5), 1.62 (1H, m, H-8b), 1.62 (3H, s, H-14), 1.47 (1H, m, H-9b), 1.36 (2H, m, H-1), 1.32 (1H, m, H-8a), 1.26 (1H, m, H-7), 1.20 (6H, s, H-12, 13), 1.16 (1H, m, H-9a), 0.98 (1H, m, H-6a), 0.77 (3H, s, H-15); ¹³C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.0 (C-1), 23.1 (C-2), 121.2 (C-3), 135.3 (C-4), 46.8 (C-5), 24.5 (C-6), 50.2 (C-7), 22.6 (C-8), 40.3 (C-9), 32.4 (C-10), 73.2

(C-11), 27.7 (C-12), 27.0 (C-13), 21.3 (C-14), 15.7 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[20]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 α -桉叶醇。

化合物 15 白色块状固体; ESI-MS: m/z 221 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{15}H_{26}O$ 。 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.71 (1H, q, $J=1.8$ Hz, H-14b), 4.44 (1H, q, $J=1.8$ Hz, H-14a), 2.30 (1H, m, H-3b), 1.99 (1H, m, H-3a), 1.77 (1H, m, H-5), 1.62 (2H, m, H-6b, 8b), 1.53 (2H, m, H-2), 1.44 (1H, m, H-9b), 1.36 (1H, m, H-1b), 1.31 (1H, m, H-7), 1.20 (6H, s, H-12, 13), 1.24 (1H, m, H-8a), 1.14 (3H, m, H-1a, 6a, 9a), 0.70 (3H, s, H-15); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 42.0 (C-1), 23.6 (C-2) 37.0 (C-3), 151.3 (C-4), 50.0 (C-5), 25.2 (C-6), 49.6 (C-7), 22.5 (C-8), 41.3 (C-9), 36.0 (C-10), 73.1 (C-11), 27.3 (C-12), 27.3 (C-13), 105.5 (C-14), 16.5 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[20]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 β -桉叶醇。

化合物 16 白色块状固体; ESI-MS: m/z 259 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{24}O_2$ 。 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.27 (H, s, H-14b), 5.01 (1H, s, H-14a), 3.86 (1H, t, $J=9.8$ Hz, H-6), 0.94 (3H, s, H-14), 0.90 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-13), 0.82 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-12); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 213.2 (C-1), 38.5 (C-2), 35.5 (C-3), 144.2 (C-4), 55.6 (C-5), 67.2 (C-6), 49.1 (C-7), 18.0 (C-8), 31.6 (C-9), 50.2 (C-10), 26.1 (C-11), 16.3 (C-12), 21.1 (C-13), 18.0 (C-14), 110.3 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[21]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 6 α -hydroxy-4(15)-eudesmen-1-one。

化合物 17 白色块状固体; ESI-MS: m/z 261 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$ 。 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.77 (1H, q, $J=1.8$ Hz, H-15b), 4.52 (1H, q, $J=1.8$ Hz, H-15a), 3.41 (1H, dd, $J=11.6, 4.5$ Hz, H-1), 2.31 (1H, ddd, $J=13.6, 5.0, 2.3$ Hz, H-3a), 2.11 (1H, td, $J=13.7, 5.4$ Hz, H-3b), 1.97 (1H, dt, $J=12.6, 3.2$ Hz, H-9a), 1.82 (1H, m, H-2a), 1.70 (1H, m, H-5), 1.68 (2H, m, H-6b, 8a), 1.56 (1H, m, H-2b), 1.34 (1H, m, H-7), 1.25 (1H, m, H-8b), 1.21 (1H, m, H-6a), 1.21 (6H, s, H-12, 13), 1.16 (1H, m, H-9b), 0.68 (3H, s, H-14); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 79.5 (C-1), 31.6 (C-2), 34.3 (C-3), 149.0 (C-4), 47.6 (C-5), 24.6 (C-6), 49.1 (C-7), 22.3 (C-8), 37.1 (C-9), 40.3 (C-10), 73.0 (C-11), 27.4 (C-12), 27.2 (C-13),

10.4 (C-14), 107.0 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[22]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 *ent*-4(15)-eudesmen-1 α ,11-diol。

化合物 18 针状晶体 (甲醇); ESI-MS: m/z 261 [M + Na]⁺, 分子式为 C₁₅H₂₆O₂。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 3.51 (1H, dd, J = 8.0, 8.0 Hz, H-1), 2.61 (1H, dd, J = 15.3, 3.5 Hz, H-6b), 2.03 (1H, m, H-6b), 1.65 (3H, s, H-15), 1.23 (3H, s, H-13), 1.17 (3H, s, H-12), 1.04 (3H, s, H-14); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 75.5 (C-1), 27.0 (C-2), 31.5 (C-3), 125.3 (C-4), 133.8 (C-5), 25.3 (C-6), 44.2 (C-7), 22.0 (C-8), 33.6 (C-9), 39.6 (C-10), 74.3 (C-11), 27.5 (C-12), 29.6 (C-13), 19.3 (C-14), 19.5 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[23]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 7-*epi*-4-eudesmene-1 β ,11-diol。

化合物 19 无色针状晶体 (甲醇); ESI-MS: m/z 245 [M + Na]⁺, 分子式为 C₁₅H₂₆O。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.43 (1H, d, J = 3.3 Hz, H-6), 1.20 (6H, s, H-12, 13), 1.15 (3H, d, J = 7.5 Hz, H-14), 1.11 (3H, s, H-15); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 39.7 (C-1), 17.9 (C-2), 33.8 (C-3), 39.0 (C-4), 150.7 (C-5), 120.9 (C-6), 45.5 (C-7), 20.4 (C-8), 41.5 (C-9), 34.6 (C-10), 73.7 (C-11), 27.4 (C-12), 27.5 (C-13), 28.0 (C-14), 22.6 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[24]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 *rosifoliol*。

化合物 20 无色油状; ESI-MS: m/z 243 [M + Na]⁺, 分子式为 C₁₅H₂₄O。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.82 (1H, m, H-14b), 4.80 (1H, m, H-14a), 3.52 (1H, dd, J = 11.2, 4.9 Hz, H-1), 2.28 (2H, m, H-3b, 9b), 2.00 (1H, m, H-3a), 1.96 (1H, m, H-5), 1.75 (1H, m, H-2b), 1.45 (1H, m, H-2a), 1.18 (1H, m, H-8), 1.02 (1H, m, H-6), 0.94 (6H, s, H-12, 13), 0.80 (3H, s, H-15), 0.90 (1H, m, H-9a); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 77.6 (C-1), 31.3 (C-2), 34.2 (C-3), 146.2 (C-4), 57.9 (C-5), 24.5 (C-6), 48.7 (C-7), 24.7 (C-8), 42.8 (C-9), 59.3 (C-10), 32.6 (C-11), 22.0 (C-12), 22.1 (C-13), 105.8 (C-14), 14.0 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[25]报道的基本一致, 因此确定化合物为 6,8-cycloeudesm-4(15)-en-1-ol。

化合物 21 无色针状晶体 (甲醇); ESI-MS: m/z 257 [M + Na]⁺, 分子式为 C₁₅H₂₂O₂。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 9.35 (1H, s, H-14), 6.64 (1H, d, J = 5.4 Hz, H-3), 2.80 (1H, m, H-9b), 2.53 (2H, m, H-2), 2.45 (1H, m, H-9a), 2.20 (1H, m, H-5),

1.86 (2H, m, H-6b, 7), 1.65 (1H, m, H-11), 1.63 (2H, m, H-8), 1.43 (1H, m, H-6a), 1.33 (3H, s, H-15), 0.94 (6H, d, $J=6.7$ Hz, H-12, 13); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 212.3 (C-1), 39.1 (C-2), 158.8 (C-3), 143.9 (C-4), 53.3 (C-5), 25.1 (C-6), 55.5 (C-7), 26.9 (C-8), 35.3 (C-9), 59.8 (C-10), 32.5 (C-11), 19.6 (C-12), 22.1 (C-13), 192.9 (C-14), 19.8 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[26]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 1-oxo-5 α ,7 α H-eudesma-3-en-14-al。

化合物 22 无色针状晶体 (甲醇); ESI-MS: m/z 259 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.87 (H, m, H-6b), 2.55 (1H, m, H-2b), 2.36 (1H, m, H-2a), 1.92 (1H, m, H-6a), 1.77 (3H, s, H-14), 1.25 (3H, s, H-15), 1.24 (3H, s, H-12), 1.20 (3H, s, H-13); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 37.5 (C-1), 33.9 (C-2), 199.3 (C-3), 128.8 (C-4), 162.9 (C-5), 28.9 (C-6), 49.8 (C-7), 22.7 (C-8), 42.1 (C-9), 36.0 (C-10), 72.6 (C-11), 26.9 (C-12), 27.6 (C-13), 11.0 (C-14), 22.6 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[27]报道的基本一致, 因此确定该化合物为假虎刺酮。

化合物 23 无色油状; ESI-MS: m/z 275 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.81 (1H, dd, $J=13.0, 5.1$ Hz, H-1), 2.93 (1H, m, H-6b), 2.65 (1H, dd, $J=16.4, 5.1$ Hz, H-2b), 2.57 (1H, dd, $J=16.3, 13.0$ Hz, H-2a), 2.17 (1H, m, H-9b), 1.97 (1H, m, H-6a), 1.79 (1H, m, H-8b), 1.79 (3H, s, H-15), 1.45 (2H, m, H-7, 8a), 1.30 (1H, m, H-9a), 1.26 (3H, s, H-13), 1.25 (3H, s, H-12), 1.17 (3H, s, H-14); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 74.7 (C-1), 42.5 (C-2), 197.3 (C-3), 130.0 (C-4), 162.1 (C-5), 28.8 (C-6), 48.9 (C-7), 22.4 (C-8), 37.8 (C-9), 41.5 (C-10), 72.6 (C-11), 26.8 (C-12), 27.7 (C-13), 16.4 (C-14), 11.1 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[28]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 anhuienosol。

化合物 24 无色油状; ESI-MS: m/z 261 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.47 (1H, dd, $J=9.0, 7.0$ Hz, H-1), 2.63 (1H, m, H-6b), 2.14 (1H, m, H-3b), 1.99 (1H, m, H-3a), 1.69 (2H, m, H-2b, 6a), 1.59 (3H, s, H-15), 1.24 (1H, m, H-2a), 1.21 (6H, s, H-12, 13), 1.01 (3H, s, H-14); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 78.5 (C-1), 27.3 (C-2), 32.1 (C-3), 124.1 (C-4), 133.8 (C-5), 26.7 (C-6), 49.9 (C-7), 23.0 (C-8), 39.0 (C-9), 39.6 (C-10), 72.9 (C-11), 26.9 (C-12),

27.3 (C-13), 17.5 (C-14), 19.1 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[23]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 4-eudesmene-1 β ,11-diol。

化合物 25 无色针状晶体 (甲醇); ESI-MS: m/z 241 [M + Na]⁺, 分子式为 C₁₅H₂₂O。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.78 (2H, d, J = 1.3 Hz, H-13), 1.78 (6H, m, H-12, 14), 1.22 (3H, s, H-15); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 37.6 (C-1), 34.0 (C-2), 198.7 (C-3), 129.0 (C-4), 162.4 (C-5), 33.1 (C-6), 46.1 (C-7), 27.1 (C-8), 42.1 (C-9), 36.0 (C-10), 149.3 (C-11), 109.2 (C-12), 20.8 (C-13), 11.1 (C-14), 22.6 (C-15)。经文献查阅, 以上数据与文献^[29]报道的基本一致, 因此确定该化合物为 α -香附酮。

化合物 1~25 的结构见图 1。

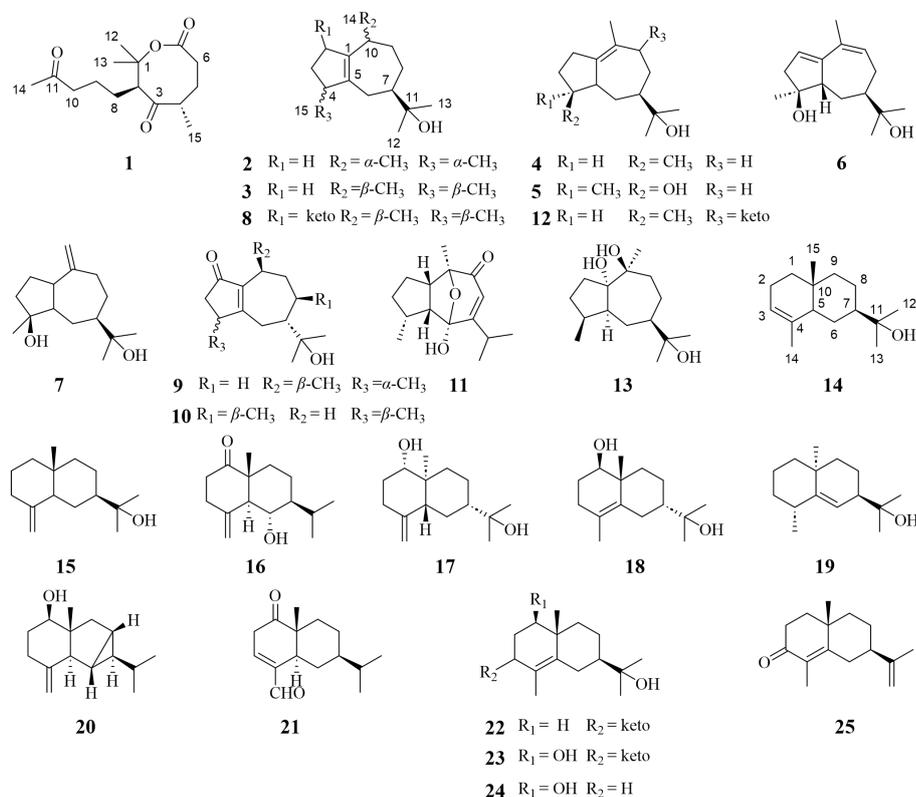


图 1 化合物 1~25 的化学结构

Fig.1 The chemical structures of compounds 1-25

2.2 神经保护作用评价

在本研究团队前期研究中, 发现愈创木烷型倍半萜 cinnamigones A、B 对 NMDA 损伤的 PC12 细胞具有保护作用^[7]。本研究在此基础上, 采用 MTT 法评估了化合物 2~5、8~10、12~15、18、19 对 NMDA 损伤 PC12 细胞保护作用, 地佐环平 (MK801) 作为阳性对照。以给药组的细胞活力值与模型组细胞活力值差异来评估测试化合物对 NMDA 损伤 PC-12 细

胞的保护作用（见图2），与模型组相比，化合物**3**、**10**、**12**、**19**在30 μmol/L时，具有神经保护作用（ $P < 0.001$ ）。

图2 化合物对NMDA损伤PC12细胞的保护作用（ $\bar{x} \pm s, n = 3$ ）

Fig. 2 Protective effects of the compounds against NMDA-injured PC12 cells ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

注：与对照组相比，### $P < 0.001$ ；与模型组（NMDA）相比，* $P < 0.05$ ，*** $P < 0.001$ 。

Note: Compared with control, ### $P < 0.001$; Compared with model (NMDA), * $P < 0.05$, *** $P < 0.001$.

3 结论

大果木姜子为贵州苗族、布依族民间习用药物，为贵州“十大苗药”之一，具有治疗胸腹痛，胸闷腹痛，哮喘的功效，特别在心血管系统具有重要的应用价值，但对大果木姜子的化学成分研究较少，在前期从大果木姜子果实中发现了3个新的倍半萜类成分及神经保护作用的基础上，进一步挖掘大果木姜子中新颖结构与神经保护活性成分，本研究从大果木姜子果实乙醇提取物中分离鉴定了25个倍半萜类化合物，包括12个愈创木烷型倍半萜、12个桉叶烷型倍半萜和1个其他类型倍半萜类化合物，化合物**2~7**、**9~25**为首次从大果木姜子中分离到。本研究采用NMDA诱导的PC12细胞损伤模型对部分单体化合物进行神经保护作用研究，发现4个（**3**、**10**、**12**、**19**）具有神经保护作用潜力的化合物；文献调研结果显示，化合物**12**（litsemene B）对H₂O₂诱导的SH-SY5Y细胞损伤具有保护活性，50 μmol/L时细胞存活率为54.81%^[18]，以上结果提示倍半萜类成分**3**、**10**、**12**、**19**可能是大果木姜子发挥神经保护作用的重要物质基础。本研究丰富了大果木姜子的化学成分库，为大果木姜子在神经保护作用的研究开发提供科学依据。

参考文献

- 1 Li HY, Li Y, Wei WJ, et al. Halimane and labdane diterpenoids from *Leonurus japonicus* and their anti-inflammatory activity[J]. *Phytochemistry*, 2020, 172: 112280.
- 2 Chinese Flora Editing Committee. *Flora of China: Vol 31 (中国植物志)*[M]. Beijing: Science Press, 1982: 176.
- 3 Sun XH, Sui YH, Qiu DW. Influence of *Cinnamomum migao* oil on hemodynamic action in anesthetized cats[J]. *China J Chin Mater Med (中国中药杂志)*, 1995, 20: 622-624, 641.
- 4 Liu TX, Liu QS, Sheng GY, et al. Filtration of active fractions with analgesic effect from *Cinnamomum migao*[J]. *J Beijing Univ Tradit Chin Med (北京中医药大学学报)*, 2010, 33: 550-554.
- 5 Muhammad I, Luo W, Shoaib RM, et al. Guaiane-type sesquiterpenoids from *Cinnamomum migao* H.W. Li: and their anti-inflammatory activities[J]. *Phytochemistry*, 2021, 190: 112850.
- 6 Mao QQ, Zhong XM, Li ZY, et al. Paeoniflorin protects against NMDA-induced neurotoxicity in PC12 cells via Ca²⁺ antagonism[J]. *Phytother Res*, 2011, 25: 681-685.
- 7 Zhou L, Yang LS, Wang L, et al. Cinnamigones A-C, three highly oxidized guaiane-type sesquiterpenes with neuroprotective activity from *Cinnamomum migao*[J]. *Phytochemistry*, 2023, 212: 113728.
- 8 Xiao YZ, Muhammad I, Ma XP, et al. Camganoids A and B, two new sesquiterpenes with different carbon skeletons

- isolated from fruits of *Cinnamomum migao*[J].Chin Herb Med,2022,14:638-642.
- 9 Ayubova M,Guelleh ZO,Guelleh MO,et al.Analytical investigations on *Boswellia occulta* essential oils[J].Phytochemistry,2019,164:78-85.
 - 10 Tissandié L,Gaysinski M,Brévard H,et al.Revisiting the chemistry of guaiacwood oil:identification and formation pathways of 5,11- and 10,11-epoxyguaianes[J].J Nat Prod,2017,8:526-537.
 - 11 Wu CC,Huang SL,Ko CH,et al.Antifungal sesquiterpenoids from *Michelia formosana* leaf essential oil against wood-rotting fungi[J].Molecules,2022,27:2136.
 - 12 Xie ZQ,Ding LF,Wang DS,et al.Sesquiterpenes from the leaves of *Magnolia delavayi* Franch and their cytotoxic activities[J].Chem Biodivers,2019,16(5):e190013.
 - 13 Li H,Peng SY,Yang DP,et al.Enantiomeric neolignans and a sesquiterpene from *Solanum erianthum* and their absolute configuration assignment[J].Chirality,2016,28:259-263.
 - 14 Sun ZJ,Zhang YT,Peng X,et al.Diverse sesquiterpenoids and polyacetylenes from *Atractylodes lancea* and their anti-osteoclastogenesis activity[J].J Nat Prod,2022,85:866-877.
 - 15 Raharivelomanana P,Bianchini JP,Faure R,et al.Two guaiane and eudesmane-type sesquiterpenoids from *Neocallitropsis pancheri*[J].Phytochemistry,1996,41:243-246.
 - 16 Muhammad I,Xiao YZ,Hassan SS,et al.Three new guaiane-type sesquiterpenoids and a monoterpene from *Litsea lancilimba* Merr[J].Nat Prod Res,2020,36:3271-3279.
 - 17 Itokawa H,Morita H,Osawa K,et al.Novel Guaiane and secoguaiane type sesquiterpenes from *Alpinia japonica*(Thunb) Miq[J].Chem Pharm Bull,1987,35:2849-2859.
 - 18 Zhang YJ,Bai M,Li JY,et al.Diverse sesquiterpenoids from *Litsea lancilimba* Merr. with potential neuroprotective effects against H₂O₂-induced SH-SY5Y cell injury[J].Chin J Nat Med,2022,20:701-711.
 - 19 Soliman HSM,El-Dib R,Shalaby NMM,et al.Isolation and structure determination of compounds from *Stachys yemenensis* Hedge[J].Nat Prod Commun,2007,2:977-980.
 - 20 Raharivelomanana P,Bianchini JP,Cambon A, et al.Two-dimensional NMR of sesquiterpenes.8-complete assignment of ¹H and ¹³C NMR spectra of seven sesquiterpene alcohols from *Neocallitropsis pancheri*[J].Magn Reson Chem,1995,33:233-235.
 - 21 Koorbanally C,Mulholland DA,Crouch NR.Eudesmane-type sesquiterpenoids from *Urginea epipega*(Urgineoideae; Hyacinthaceae)[J].Biochem Syst Ecol,2005,33:295-299.
 - 22 Isaka M,Palasarn S,Lapanun S,et al.γ-Lactones and ent-eudesmane sesquiterpenes from the endophytic fungus *Eutypella* sp. BCC 13199[J].J Nat Prod,2009,72:1720-1722.
 - 23 Su WC,Fang JM,Cheng YS.Sesquiterpenes from leaves of *Cryptomeria japonica*[J].Phytochemistry,1995,39:603-607.
 - 24 Southwell I A.The constituents of *Rubus rosifolius*.The structure of rosifoliol,a biogenetically significant sesquiterpenoid[J].Aust J Chem,1978,31:2527-2538.
 - 25 Kalembe D,Marschall H,Bradesi P.Constituents of the essential oil of *Solidago gigantea* Ait.(giant goldenrod)[J].Flavour Fragr J,2001,16:19-26.
 - 26 Gao X,Deng XH.A new eudesmane sesquiterpene from *Senecio cannabinifolius*[J].J Chem Res,2009,7:457-458.
 - 27 Wang CC,Kuoh CS,Wu TS.Constituents of *Persea japonica*[J].J Nat Prod,1996,59:409-411.
 - 28 Suresh G,Poornima B,Babu KS,et al.Cytotoxic sesquiterpenes from *Hedychium spicatum*:isolation,structure elucidation and structure–activity relationship studies[J].Fitoterapia,2013,86:100-107.
 - 29 Duan WL,Lou JH,Wang Q,et al.Study on the chemical constituents of *Cyperus papyrus*[J].Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发),2021,33:1129-1136.

收稿日期: 2024-05-30

接受日期:

基金项目：国家自然科学基金委-贵州喀斯特中心项目（U1812403）；国家自然科学基金项目（32160104）

*通信作者 E-mail: leeqli@163.com