

# 降香檀叶的非黄酮类成分研究

吕玲<sup>1,2</sup>, 李威霆<sup>3</sup>, 谢海辉<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院华南植物园, 广东省应用植物学重点实验室, 中国科学院华南农业植物分子分析与遗传改良重点实验室, 广州 510650; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 武汉科技大学化学与化工学院, 武汉 430081)

**摘要:** 为阐明降香檀(*Dalbergia odorifera* T. Chen)叶的化学成分, 采用色谱分离方法, 从叶的醇提和水煮液中得到 8 个非黄酮类化合物。经理化性质和波谱分析, 分别鉴定为(3S)-6,7-二羟基-6,7-二氢芳樟醇(1)、淫羊藿次苷 B1 (2)、淫羊藿次苷 B6 (3)、淫羊藿次苷 F2 (4)、苯甲醇  $\beta$ -巢菜糖苷 (5)、苯乙醇  $\beta$ -巢菜糖苷 (6)、2,3-丁二醇 2-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (7)和腺嘌呤 (8)。化合物 1 为单萜、2 和 3 为大柱香波龙烷糖苷、4~6 为芳基糖苷、7 为烷基糖苷、8 为嘌呤, 均为首次从该植物中报道。

**关键词:** 降香檀; 叶; 非黄酮类成分; 淫羊藿次苷; 芳基糖苷

doi: 10.11926/jtsb.3941

## Non-flavonoid Constituents from the Leaves of *Dalbergia odorifera*

LÜ Ling<sup>1,2</sup>, LI Wei-ting<sup>3</sup>, XIE Hai-hui<sup>1\*</sup>

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Applied Botany, Key Laboratory of South China Agricultural Plant Molecular Analysis and Genetic Improvement, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** To clarify the chemical constituents in the leaves of *Dalbergia odorifera* T. Chen (Leguminosae), eight non-flavonoid compounds were isolated from the ethanol extract and decoction of the leaves by means of chromatographic separation techniques. Based on spectral data, their structures were identified as (3S)-6,7-dihydroxy-6,7-dihydrolinalool (1), icariside B1 (2), icariside B6 (3), icariside F2 (4), benzyl alcohol  $\beta$ -vicianoside (5), phenethyl alcohol  $\beta$ -vicianoside (6), butane-2,3-diol 2-O- $\beta$ -D-glucoside (7), and adenine (8). Compound 1 is a monoterpene, compounds 2 and 3 are megastigmane glucosides, compounds 4–6 are aryl glycosides, compound 7 is an alkyl glucoside, and compound 8 is a purine. All the compounds were reported from this species for the first time.

**Key words:** *Dalbergia odorifera*; Leaf; Non-flavonoid constituent; Icariside; Aryl glycoside

降香檀(*Dalbergia odorifera* T. Chen)为豆科(Leguminosae)黄檀属乔木, 原产海南, 见于白沙、东方、乐东和崖县, 又名海南黄花梨。其心材红褐色, 木质坚硬, 纹理清晰, 有光泽, 干燥后不变形、不开裂, 耐湿耐腐蚀, 并有独特的香气, 是制作高档家具和工艺品的优质材料; 还供药用, 称降香,

收载于我国药典中, 有化瘀止血, 理气止痛之功效, 用于吐血, 衄血, 外伤出血, 肝郁胁痛, 胸痹刺痛, 跌扑伤痛, 呕吐腹痛<sup>[1-2]</sup>。因乱砍滥伐, 现存降香檀数量少, 是珍稀红木树种, 为国家二级保护植物。在我国华南地区有种植, 但由于该树种生长极其缓慢, 成材需数十年乃至上百年时间。降香檀叶近革

收稿日期: 2018-05-07 接受日期: 2018-06-22

基金项目: 中国科学院大学生创新实践训练计划基金; 广东省应用型科技研发专项(2016B020239004)资助

This work was supported by Innovation Training Programs for Undergraduates, Chinese Academy of Sciences and Guangdong Applied Science and Technology Research and Development Program (Grant No. 2016B020239004).

作者简介: 吕玲, 女, 硕士研究生。E-mail: 981925852@qq.com

\* 通信作者 Corresponding author. E-mail: xiehaih@scbg.ac.cn

质, 卵形或椭圆形, 叶长15~25 cm, 有淡淡的香味, 可再生, 资源丰富, 值得开发利用。

降香檀心材的化学成分主要为挥发油类和黄酮类, 含量约为3.79%和2.50%。挥发油成分主要为橙花叔醇、2,4-二甲基-2,4-庚二烯醛、氧化石竹烯、2,4-二甲基-2,6-庚二烯醛、蒎烯、金合欢醇等, 以橙花叔醇含量最高<sup>[3]</sup>。黄酮类成分已报道了90多个化合物, 包括黄酮、异黄酮、二氢黄酮、二氢异黄酮、黄烷、异黄烷、新黄酮、查尔酮、紫檀素、双黄酮、Xanthone等结构类型, 以异黄酮类为主<sup>[4-8]</sup>。此外, 降香檀心材中还报道了17个倍半萜类、6个芳基苯唑呋喃类、2个木脂素类、2个脂肪酸类和1个烷基酮类化合物<sup>[4-6]</sup>。降香檀叶的挥发油成分主要有2-甲氧基-4-乙基苯酚、棕榈酸、苯酚、2-甲基-6-羟基喹啉和17个低含量成分等, 与心材相比, 种类和含量都有明显差别<sup>[3,9]</sup>。降香檀叶中的黄酮类成分仅报道了鹰嘴豆芽素A (biochanin A)、染料木素(genistein)、鸢尾黄素(tectorigenin)、樱黄素(prunetin)和6-羟基鹰嘴豆芽素A (6-hydroxybiochanin A)共5个异黄酮类, 其他类型化合物未见报道<sup>[10-11]</sup>。本文报道从降香檀叶中分离得到的1个单萜、2个大柱香波龙烷糖苷、3个芳基糖苷、1个烷基糖苷和1个嘌呤类的结构(图1), 这些非黄酮类化合物均为首次从该植物中报道。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

试验材料于2015年12月采自广东省湛江市麻章区华仁黄花梨种植专业合作社, 由中国科学院华南植物园叶华谷研究员鉴定为降香檀(*Dalbergia odorifera* T. Chen)叶。

青岛谱科分离材料公司柱层析硅胶(100~200目); 烟台江友硅胶开发公司薄层色谱(TLC) HSGF<sub>254</sub> 硅胶板, 先紫外显色, 再喷洒硫酸-乙醇烤热显色; 利穗科技(苏州)公司中压色谱柱[填料 Chromatorex C18 SMB100, 粒径20~45 μm, 内柱长400 mm, 内径(i.d.) 25 mm]; Cosmosil 公司5C18-MS-II 色谱柱(5 μm, 分析用250 mm×4.6 mm i.d., 制备用250 mm×20 mm i.d.); GE Healthcare Bio-Sciences AB 公司葡聚糖凝胶 LH-20。

### 1.2 仪器和试剂

利穗科技(苏州)公司 EZ Purifier 100 中压液相

色谱(MPLC)仪; 岛津公司 LC-6AD 高效液相色谱(HPLC)仪和 RID-10A 示差检测器; 北京创新通恒科技公司 LC3000 HPLC 仪和 UV3000 检测器; 应用生物系统公司 MDS SCIEX API 2000 LC-MS/MS 联用仪, 电喷雾(ESI)电离源; Bruker 公司 Ascend-500 核磁共振(NMR)仪, 化学位移值( $\delta$ , ppm)以溶剂峰为参照。

提取用乙醇为食用级, 萃取和柱层析用氯仿、正丁醇、甲醇为分析纯, 高效液相色谱用甲醇和乙腈为色谱纯。

### 1.3 提取和分离

新鲜降香檀叶在50℃鼓风烘干, 粉碎。取粉末2700 g, 用95%乙醇浸泡3次, 溶剂体积依次为13.5、10.8和10.8 L, 每次浸泡2 d, 不时用棍棒搅动, 放出溶液, 过滤, 减压浓缩至干, 得乙醇提取物357 g。滤渣加水10.8 L, 煮沸0.5 h, 抽滤, 滤液减压浓缩至4.5 L。将乙醇提取物溶于水煮液中, 倒入分液漏斗, 用氯仿萃取4次, 每次3 L, 合并萃取液, 用无水硫酸钠脱水, 减压浓缩至干, 得氯仿萃取物141 g。水溶液用正丁醇萃取5次, 每次3 L, 合并萃取液, 脱水, 减压浓缩至干, 得正丁醇萃取物167 g。

取正丁醇萃取物165 g, 用甲醇溶解, 加入硅胶200 g, 拌匀, 减压抽干溶剂, 倒出, 研磨, 过40目筛。取硅胶3300 g, 用氯仿搅匀, 倒入层析柱中, 缓慢放出溶剂, 用纸筒敲打柱壁, 至硅胶面不再下降为止。倒入样品, 敲实, 层析柱内径11.8 cm, 硅胶高度78.1 cm, 柱体积8536 mL。依次用氯仿(18 L)、氯仿-甲醇混合液[95:5, 27 L→9:1, 24 L→85:15, 32 L→8:2, 25 L→75:25, 40 L→7:3, 26 L→6:4, 17 L, V/V(下同)]、甲醇(10 L)洗脱, 收集洗脱流份, 每份1 L, 减压浓缩至干, TLC 检查, 合并主点相同的流份, 得组分 DLB1~DLB23。DLB6 (1.42 g)经 MPLC 分离, 以甲醇-水梯度洗脱, 流速10 mL min<sup>-1</sup>, 流份经 TLC 检查, 合并为亚组分 DLB6-1~DLB6-6。DLB6-2 经凝胶柱分离, 用甲醇洗脱, 洗脱物经 HPLC 纯化, 以甲醇-水(18:82)为流动相, 流速6 mL min<sup>-1</sup>, 得化合物 1 (保留时间  $t_R$ =61.1 min, 8 mg)。DLB8 (1.62 g)经 MPLC 分离, 以甲醇-水梯度洗脱, 流份经 TLC 检查, 合并为亚组分 DLB8-1~DLB8-19。DLB8-10 经凝胶柱分离, 以甲醇洗脱, 洗脱物经 HPLC 纯化, 以乙腈-水(15:85)为流动相, 流速7 mL min<sup>-1</sup>,

得化合物 **3** ( $t_R=107.0$  min, 2.6 mg)。DLB9 (2.08 g) 经 MPLC 分离, 以甲醇-水梯度洗脱, 流份经 TLC 检查, 合并为亚组分 DLB9-1~DLB9-15。DLB9-2 有白色沉淀析出, 过滤, 得化合物 **8** (12.1 mg)。DLB12 (6.27 g) 经 MPLC 分离, 以甲醇-水梯度洗脱, 流份经 TLC 检查, 合并为亚组分 DLB12-1~DLB12-22。DLB12-3 (327 mg) 经凝胶柱分离, 以甲醇洗脱, 得化合物 **7** (30.2 mg), DLB12-8 (290 mg) 经凝胶柱分离, 以甲醇洗脱, 流份经 TLC 检查, 合并为组分 DLB12-8-1~DLB12-8-5。DLB12-8-2 经 HPLC 纯化, 以乙腈-水(10:90)为流动相, 流速  $7\text{ mL min}^{-1}$ , 得化合物 **2** ( $t_R=42.0$  min, 27.4 mg)。DLB12-8-3 经 HPLC 纯化, 以乙腈-水(12:88)为流动相, 流速  $7\text{ mL min}^{-1}$ , 得化合物 **4** ( $t_R=32.5$  min, 17.8 mg)。DLB13 (2.87 g) 经 MPLC 分离, 以甲醇-水梯度洗脱, 流份经 TLC 检查, 合并为亚组分 DLB13-1~DLB13-16。DLB13-6 经凝胶柱分离, 以甲醇洗脱, 洗脱物经 HPLC 纯化, 以甲醇-水(30:70)为流动相, 流速  $6\text{ mL min}^{-1}$ , 得化合物 **5** ( $t_R=71.1$  min, 18.6 mg)。DLB13-7 (135 mg) 经凝胶柱分离, 以甲醇洗脱, 流份经 TLC 检查, 合并为组分 DLB13-7-1~DLB13-7-5。DLB13-7-2 (50 mg) 经 HPLC 纯化, 以甲醇-水(25:75)为流动相, 流速  $7\text{ mL min}^{-1}$ , 得化合物 **5** ( $t_R=35.6$  min, 3.2 mg)。DLB13-8 经凝胶柱分离, 用甲醇洗脱, 洗脱物经 HPLC 纯化, 以甲醇-水(30:70)为流动相, 流速  $6\text{ mL min}^{-1}$ , 得化合物 **6** ( $t_R=92.0$  min, 19.5 mg)。

#### 1.4 结构鉴定

化合物 **1** 无色油状物(氯仿); ESI-MS  $m/z$ :

211  $[M + Na]^+$ , 227  $[M + K]^+$ , 187  $[M - H]^-$ , 223  $[M + Cl]^-$ , 分子量 188, 分子式  $C_{10}H_{20}O_3$ ; 核磁共振谱中出现两套信号峰, 按氢谱积分计算两者的比例为 14:9 (**1a**:**1b**)。 **1a**:  $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 500 MHz):  $\delta$  5.92 (1H, dd,  $J = 17.4, 10.8$  Hz, H-2), 5.20 (1H, d,  $J = 17.4, 1.6$  Hz, *trans*-H-1), 5.02 (1H, d,  $J = 10.8, 1.6$  Hz, *cis*-H-1), 3.22 (1H, dd,  $J = 10.5, 1.9$  Hz, H-6), 1.25 (3H, s, H<sub>3</sub>-10), 1.16/1.13 (各 3H, s, H<sub>3</sub>-8/9);  $^{13}C$  NMR ( $CD_3OD$ , 125 MHz):  $\delta$  112.0 (C-1), 146.6 (C-2), 73.9 (C-3), 40.8 (C-4), 26.7 (C-5), 80.2 (C-6), 73.9 (C-7), 25.5/25.1 (C-8/9), 27.7 (C-10); **1b**:  $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 500 MHz):  $\delta$  5.91 (1H, dd,  $J = 17.4, 10.8$  Hz, H-2), 5.20 (1H, d,  $J = 17.4, 1.6$  Hz, *trans*-H-1), 5.02 (1H, d,  $J = 10.8, 1.6$  Hz, *cis*-H-1), 3.22 (1H, dd,  $J = 10.5, 1.9$  Hz, H-6), 1.26 (3H, s, H<sub>3</sub>-10), 1.15/1.13 (各 3H, s, H<sub>3</sub>-8/9);  $^{13}C$  NMR ( $CD_3OD$ , 125 MHz):  $\delta$  112.0 (C-1), 146.4 (C-2), 73.9 (C-3), 40.8 (C-4), 26.8 (C-5), 80.1 (C-6), 73.8 (C-7), 25.5 (C-8), 25.1 (C-9), 28.0 (C-10)。以上数据与文献[12]报道的一致, 故鉴定为(3*S*,6*S*)-6,7-二羟基-6,7-二氢芳樟醇(**1a**)和(3*S*,6*R*)-6,7-二羟基-6,7-二氢芳樟醇(**1b**)的混合物, 为一对差向异构体。

化合物 **2** 白色粉末(甲醇); ESI-MS  $m/z$ : 409  $[M + Na]^+$ , 425  $[M + K]^+$ , 385  $[M - H]^-$ , 421  $[M + Cl]^-$ , 分子量 386, 分子式  $C_{19}H_{30}O_8$ ;  $^1H$  NMR ( $DMSO-d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  5.76 (1H, s, H-8), 4.24 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'), 4.17 (1H, tt,  $J = 11.3, 4.1$  Hz, H-3), 2.11 (3H, s, H<sub>3</sub>-10), 1.32 (3H, s, H<sub>3</sub>-12), 1.28 (3H, s, H<sub>3</sub>-13), 1.07 (3H, s, H<sub>3</sub>-11);  $^{13}C$  NMR ( $DMSO-d_6$ , 125 MHz):  $\delta$  35.9 (C-1), 47.4 (C-2), 71.1 (C-3), 46.5

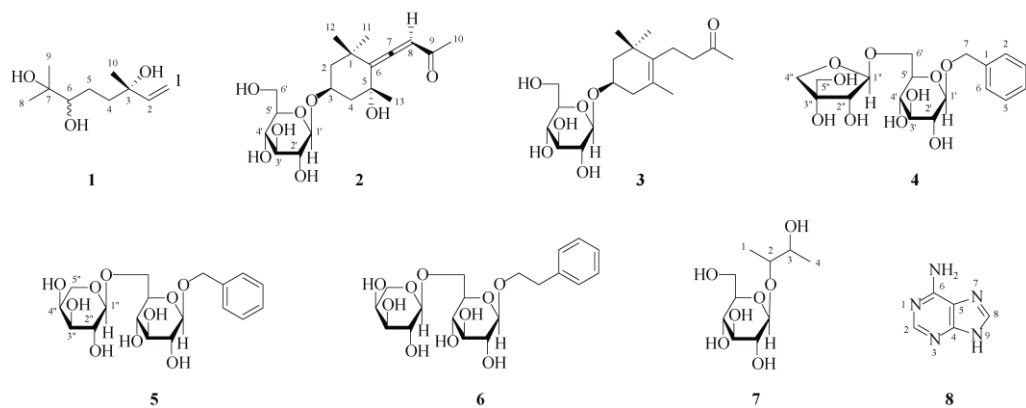


图1 化合物 **1**~**8** 的结构

Fig. 1 Structures of compounds **1**~**8**

(C-4), 70.8 (C-5), 119.0 (C-6), 209.5 (C-7), 100.1 (C-8), 198.2 (C-9), 26.6 (C-10), 32.0 (C-11), 29.1 (C-12), 30.7 (C-13), 101.7 (C-1'), 73.9 (C-2'), 77.2 (C-3'), 70.5 (C-4'), 77.2 (C-5'), 61.5 (C-6')。以上数据与文献[13]报道的一致, 故鉴定为淫羊藿次苷B1。

**化合物 3** 白色粉末(甲醇); ESI-MS  $m/z$ : 395  $[M + Na]^+$ , 411  $[M + K]^+$ , 371  $[M - H]^-$ , 407  $[M + Cl]^-$ , 分子量 372, 分子式  $C_{19}H_{32}O_7$ ;  $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 500 MHz):  $\delta$  4.42 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'), 4.06 (1H, m, H-3), 2.14 (3H, s, H<sub>3</sub>-10), 1.62 (3H, s, H<sub>3</sub>-13), 1.05/1.04 (各 3H, s, H<sub>3</sub>-11/12);  $^{13}C$  NMR ( $CD_3OD$ , 125 MHz):  $\delta$  38.7 (C-1), 47.4 (C-2), 73.1 (C-3), 39.7 (C-4), 126.1 (C-5), 137.5 (C-6), 22.9 (C-7), 45.0 (C-8), 211.5 (C-9), 30.0 (C-10), 29.7 (C-11), 28.6 (C-12), 19.9 (C-13), 102.4 (C-1'), 75.2 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献[14]报道的(DMSO- $d_6$ )基本一致, 故鉴定为淫羊藿次苷 B6。

**化合物 4** 白色粉末(甲醇); ESI-MS  $m/z$ : 425  $[M + Na]^+$ , 441  $[M + K]^+$ , 401  $[M - H]^-$ , 437  $[M + Cl]^-$ , 分子量 402, 分子式  $C_{18}H_{26}O_{10}$ ;  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  7.41 (2H, dd,  $J = 7.2, 1.5$  Hz, H-2,6), 7.34 (1H, td,  $J = 7.2, 1.5$  Hz, H-3,5), 7.28 (1H, tt,  $J = 7.2, 1.5$  Hz, H-4), 4.91 (1H, d,  $J = 3.0$  Hz, H-1''), 4.78, 4.57 (各 1H, d,  $J = 12.2$  Hz, H<sub>2</sub>-7), 4.22 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'), 3.88, 3.60 (各 1H, d,  $J = 9.3$  Hz, H<sub>2</sub>-4''), 3.34 (2H, s, H-5'');  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz):  $\delta$  137.9 (C-1), 127.8 (C-2,6), 128.2 (C-3,5), 127.4 (C-4), 70.3 (C-7), 101.9 (C-1'), 73.3 (C-2'), 76.6 (C-3'), 69.5 (C-4'), 75.7 (C-5'), 67.7 (C-6'), 109.3 (C-1''), 75.9 (C-2''), 78.8 (C-3''), 73.4 (C-4''), 63.2 (C-5'')。以上数据与文献[15]报道的一致, 故鉴定为淫羊藿次苷 F2。

**化合物 5** 白色粉末(甲醇); ESI-MS  $m/z$ : 425  $[M + Na]^+$ , 441  $[M + K]^+$ , 401  $[M - H]^-$ , 437  $[M + Cl]^-$ , 分子量 402, 分子式  $C_{18}H_{26}O_{10}$ ;  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  7.40 (2H, dd,  $J = 7.4, 1.6$  Hz, H-2,6), 7.34 (2H, td,  $J = 7.4, 1.6$  Hz, H-3,5), 7.27 (1H, tt,  $J = 7.4, 1.6$  Hz, H-4), 4.80, 4.58 (各 1H, d,  $J = 12.2$  Hz, H<sub>2</sub>-7), 4.24 (1H, d,  $J = 6.3$  Hz, H-1''), 4.22 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1');  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz):  $\delta$  138.0 (C-1), 127.8 (C-2,6), 128.1 (C-3,5), 127.3 (C-4), 70.2 (C-7), 101.9 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.6 (C-3'), 69.5 (C-4'), 75.7 (C-5'), 68.2 (C-6'), 103.5 (C-1''), 70.6

(C-2''), 72.5 (C-3''), 67.3 (C-4''), 64.8 (C-5'');  $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 500 MHz):  $\delta$  7.42 (2H, br d,  $J = 7.3$  Hz, H-2,6), 7.33 (2H, br t,  $J = 7.3$  Hz, H-3,5), 7.26 (1H, br t,  $J = 7.3$  Hz, H-4), 4.91, 4.66 (各 1H, d,  $J = 11.8$  Hz, H<sub>2</sub>-7), 4.37 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'), 4.34 (1H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-1'');  $^{13}C$  NMR ( $CD_3OD$ , 125 MHz):  $\delta$  139.1 (C-1), 129.3 (C-2,6), 129.2 (C-3,5), 128.6 (C-4), 71.9 (C-7), 103.4 (C-1'), 75.1 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.7 (C-4'), 77.0 (C-5'), 69.5 (C-6'), 105.2 (C-1''), 72.4 (C-2''), 74.2 (C-3''), 69.5 (C-4''), 66.7 (C-5'')。以上数据与文献[16-17]报道的一致, 故鉴定为苯甲醇  $\alpha$ -L-阿拉伯糖-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-葡萄糖苷, 即苯甲醇  $\beta$ -巢菜糖苷。

**化合物 6** 白色粉末(甲醇); ESI-MS  $m/z$ : 439  $[M + Na]^+$ , 455  $[M + K]^+$ , 415  $[M - H]^-$ , 451  $[M + Cl]^-$ , 分子量 416, 分子式  $C_{19}H_{28}O_{10}$ ;  $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 500 MHz):  $\delta$  7.26 (4H, br s, H-2,3,5,6), 7.17 (1H, m, H-4), 4.31 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1'), 4.30 (1H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-1'');  $^{13}C$  NMR ( $CD_3OD$ , 125 MHz):  $\delta$  140.1 (C-1), 129.3 (C-2,6), 130.0 (C-3,5), 127.2 (C-4), 37.2 (C-7), 71.8 (C-8), 104.4 (C-1'), 75.0 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.6 (C-4'), 76.9 (C-5'), 69.5 (C-6'), 105.1 (C-1''), 72.4 (C-2''), 74.2 (C-3''), 69.4 (C-4''), 66.7 (C-5'')。以上数据与文献[17]报道的一致, 故鉴定为苯乙醇  $\alpha$ -L-阿拉伯糖-(1 $\rightarrow$ 6)-葡萄糖苷, 即苯乙醇  $\beta$ -巢菜糖苷。

**化合物 7** 白色粉末(甲醇); ESI-MS  $m/z$ : 275  $[M + Na]^+$ , 291  $[M + K]^+$ , 251  $[M - H]^-$ , 287  $[M + Cl]^-$ , 分子量 252, 分子式  $C_{10}H_{20}O_7$ ;  $^1H$  NMR ( $CD_3OD$ , 500 MHz):  $\delta$  4.34 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'), 3.67/3.66 (各 1H, dd,  $J = 6.1, 2.9$  Hz, H-2/3), 1.16/1.14 (各 3H, d,  $J = 6.1$  Hz, H<sub>3</sub>-1/4);  $^{13}C$  NMR ( $CD_3OD$ , 125 MHz):  $\delta$  16.0 (C-1), 80.3 (C-2), 70.3 (C-3), 18.7 (C-4), 102.3 (C-1'), 74.9 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.6 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献[18]报道的( $C_5D_5N$ )基本一致, 故鉴定为 2,3-丁二醇 2- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖苷。

**化合物 8** 白色粉末(甲醇); ESI-MS  $m/z$ : 158  $[M + Na]^+$ , 174  $[M + K]^+$ , 134  $[M - H]^-$ , 170  $[M + Cl]^-$ , 分子量 135, 分子式  $C_5H_5N_5$ ;  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  12.86 (1H, br s, H-9), 8.11, 8.09 (各 1H, br s, H-2,8), 7.11 (2H, br s, NH<sub>2</sub>);  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz):  $\delta$  152.4 (C-2), 150.2 (C-4), 118.5 (C-5), 155.9 (C-6), 138.9 (C-8)。以上数据与文献[19]报道的一致, 故鉴定为腺嘌呤。

## 2 结果和讨论

从降香檀叶的醇提和水煮液中分离鉴定了(3S)-6,7-二羟基-6,7-二氢芳樟醇(1)、淫羊藿次苷B1(2)、淫羊藿次苷B6(3)、淫羊藿次苷F2(4)、苯甲醇 $\beta$ -巢菜糖苷(5)、苯乙醇 $\beta$ -巢菜糖苷(6)、2,3-丁二醇2-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(7)和腺嘌呤(8),这些非黄酮类化合物均为首次从该植物中报道。

在原代人脐静脉内皮细胞体外实验和雄性小鼠体内实验中,淫羊藿次苷B6(3)可通过减少高迁移率族蛋白B1(HMFB1)诱导的促炎性血管刺激物来恢复血管完整性,从而降低脓毒症死亡率<sup>[20]</sup>;在体外还有弱的抗凝血活性,在400  $\mu\text{g mL}^{-1}$ 浓度下对血小板聚集的抑制率为22.9%<sup>[21]</sup>;并可抑制脂多糖诱导的小鼠小胶质Bv-2细胞中一氧化氮的产生( $\text{IC}_{50}=50.9 \mu\text{mol L}^{-1}$ )<sup>[22]</sup>。淫羊藿次苷F2(4)对HEK293T细胞中核因子(NF)- $\kappa\text{B}$ 的转录表达显示出中等抑制活性<sup>[23]</sup>。化合物4和苯乙醇 $\beta$ -巢菜糖苷(6)在体外对人急性早幼粒白血病HL-60细胞的增殖有强抑制活性, $\text{IC}_{50}$ 值分别为5.31和6.98  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ;还可抑制人红白血病HEL-299细胞的增殖, $\text{IC}_{50}$ 值分别为38.31和68.52  $\mu\text{mol L}^{-1}$ <sup>[24]</sup>。腺嘌呤(8)是遗传物质DNA和RNA的组成单元,广泛参与遗传、代谢等生命活动,其代谢缺陷能引起诸多严重疾病,如智力缺陷、心血管疾病、肾衰竭、痛风和血毒症<sup>[25]</sup>。腺嘌呤还能促进白细胞增生,使白细胞数目增加,用于苯中毒、抗药和抗甲状腺药等引起的白细胞减少症,尤其是肿瘤化学治疗时引起的白细胞减少症,也用于急性粒细胞减少症<sup>[26]</sup>。

降香檀叶含有淫羊藿次苷B6、淫羊藿次苷F2、苯乙醇 $\beta$ -巢菜糖苷、腺嘌呤等活性化合物,预示它可能具有抗炎、抑制白血病细胞增殖、促进白细胞增生等保健功能。

### 参考文献

- [1] CHUN W Y. Flora of Hainan, Vol. 2 [M]. Beijing: Science Press, 1965: 289–290.  
陈焕镛. 海南植物志, 第2卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1965: 289–290.
- [2] Chinese Pharmacopoeia Commission. The Pharmacopoeia of the People's Republic of China, Vol. 1 [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015: 229–230.  
国家药典委员会. 中华人民共和国药典, 一部 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 229–230.
- [3] YANG Z H, MEI C, HE X H, et al. Advance in studies on chemical constitutions, pharmacological mechanism and pharmacokinetic profile of *Dalbergiae Odoriferae Lignum* [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 2013, 38(11): 1679–1683. doi: 10.4268/cjcm20131107.  
杨志宏, 梅超, 何雪辉, 等. 降香化学成分、药理作用及药代特征的研究进展 [J]. *中国中药杂志*, 2013, 38(11): 1679–1683. doi: 10.4268/cjcm20131107.
- [4] THE S N. A review on the medicinal plant *Dalbergia odorifera* species: Phytochemistry and biological activity [J]. *Evid Based Complement Alternat Med*, 2017, 2017: 7142370. doi: 10.1155/2017/7142370.
- [5] WANG H, MEI W L, GUO Z K, et al. Chemical constituents of *Dalbergia odorifera* [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 2014, 39(9): 1625–1629. doi: 10.4268/cjcm20140916.  
王昊, 梅文莉, 郭志凯, 等. 降香的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2014, 39(9): 1625–1629. doi: 10.4268/cjcm20140916.
- [6] WANG H, MEI W L, YANG D L, et al. Phenolic compounds from the heart wood of *Dalbergia odorifera* T. Chen [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2014, 26(6): 856–859,842. doi: 10.16333/j.1001-6880.2014.06.011.  
王昊, 梅文莉, 杨德兰, 等. 降香中的酚性化合物 [J]. *天然产物研究与开发*, 2014, 26(6): 856–859,842. doi: 10.16333/j.1001-6880.2014.06.011.
- [7] GUO L B, SUN L L, DENG Q, et al. Studies on flavonoids from *Lignum Dalbergiae Odoriferae* (II) [J]. *J Chin Med Mat*, 2010, 33(6): 915–917.  
郭丽冰, 孙丽丽, 邓琪, 等. 降香中黄酮类化学成分研究(II) [J]. *中草药*, 2010, 33(6): 915–917.
- [8] GUO L B, WANG L. Studies on flavonoids from *Dalbergia odorifera* [J]. *Chin Trad Herb Drugs*, 2008, 39(8): 1147–1149.  
郭丽冰, 王蕾. 降香中黄酮类化学成分研究 [J]. *中草药*, 2008, 39(8): 1147–1149.
- [9] BI H P, SONG X P, HAN C R, et al. Studies on the chemical constituents of the essential oil from the leaves of *Dalbergia odorifera* T. Chen [J]. *J Chin Med Mat*, 2004, 27(10): 733–735. doi: 10.3321/j.issn:1001-4454.2004.10.013.  
毕和平, 宋小平, 韩长日, 等. 降香檀叶挥发油成分的研究 [J]. *中草药*, 2004, 27(10): 733–735. doi: 10.3321/j.issn:1001-4454.2004.10.013.
- [10] LI L, LIU J Z, LUO M, et al. Efficient extraction and preparative separation of four main isoflavonoids from *Dalbergia odorifera* T. Chen leaves by deep eutectic solvents-based negative pressure cavitation extraction followed by macroporous resin column chromatography [J]. *J Chromatogr B*, 2016, 1033–1034: 40–48. doi: 10.1016/j.jchromb.2016.08.005.
- [11] LI J Y, CHEN D L. Antioxidant activity of the extracts from *Dalbergia*

- odorifera* T. Chen leaves *in vitro* [J]. *Med Plant*, 2013, 4(6): 58–61.
- [12] WANG J P, GUAN Z Y, DONG C F, et al. Chemical constituents of *Illicium burmanicum* [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 2014, 39(13): 2526–2530. doi: 10.4268/cjcm20141333.  
王佳平, 管正叶, 董传福, 等. 中缅八角化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2014, 39(13): 2526–2530. doi: 10.4268/cjcm20141333.
- [13] XUE P F, LU X H, WANG B, et al. The megastigmane glycosides from herb of *Potentilla multifida* [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 2005, 30(13): 983–986. doi: 10.3321/j.issn:1001-5302.2005.13.006.  
薛培凤, 路新华, 王邠, 等. 多裂委陵菜中的四甲基环己烯型单萜苷 [J]. *中国中药杂志*, 2005, 30(13): 983–986. doi: 10.3321/j.issn:1001-5302.2005.13.006.
- [14] TI H H, XU L X, CHEN Z H, et al. Megastigmane sesquiterpenes and phenylpropanols from *Epimedium pseudowushanense* [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 2015, 23(1): 99–102. doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2015.01.014.  
迺慧慧, 徐良雄, 陈志辉, 等. 拟巫山淫羊藿的 megastigmane 糖苷和苯丙醇类成分 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2015, 23(1): 99–102. doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2015.01.014.
- [15] HAN J J, LIU H, GUO P, et al. Chemical constituents from *Serissa japonica* [J]. *J Chin Med Mat*, 2016, 39(1): 94–97. doi: 10.13863/j.issn1001-4454.2016.01.022.  
韩晶晶, 柳航, 郭培, 等. 六月雪全草化学成分研究 [J]. *中药材*, 2016, 39(1): 94–97. doi: 10.13863/j.issn1001-4454.2016.01.022.
- [16] WU B, LI W, LIN W H, et al. Studies on the antibacterial chemical components of *Senecio cannabifolius* Less. (III) [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2005, 17(4): 440–443. doi: 10.3969/j.issn.1001-6880.2005.04.014.  
吴斌, 李文, 林文辉, 等. 麻叶千里光抗菌化学成分的研究(III) [J]. *天然产物研究与开发*, 2005, 17(4): 440–443. doi: 10.3969/j.issn.1001-6880.2005.04.014.
- [17] LEE S Y, KIM K H, LEE I K, et al. A new flavonol glycoside from *Hylomecon vernalis* [J]. *Arch Pharm Res*, 2012, 35(3): 415–421. doi: 10.1007/s12272-012-0303-8.
- [18] KITAJIMA J, ISHIKAWA T, TANAKA Y. Water-soluble constituents of fennel: I. Alkyl glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 2013, 46(10): 1643–1646. doi: 10.1248/cpb.46.1643.
- [19] ZHOU J L, JIANG Y, BI Z M, et al. Study on nucleosides from *Fritillaria puziensis* [J]. *Chin Pharm J*, 2008, 43(12): 894–896. doi: 10.3321/j.issn:1001-2494.2008.12.004.  
周建良, 姜艳, 毕志明, 等. 蒲圻贝母中核苷类化学成分研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2008, 43(12): 894–896. doi: 10.3321/j.issn:1001-2494.2008.12.004.
- [20] ZHOU W, OH J, LEE W, et al. The first cyclomegastigmane rhododendroside A from *Rhododendron brachycarpum* alleviates HMGB1-induced sepsis [J]. *Biochim Biophys Acta*, 2014, 1840(6): 2042–2049. doi: 10.1016/j.bbagen.2014.02.016.
- [21] LI L Z, GAO P Y, SONG S J, et al. Monoterpenes and flavones from the leaves of *Crataegus pinnatifida* with anticoagulant activities [J]. *J Funct Foods*, 2015, 12: 237–245. doi: 10.1016/j.jff.2014.11.012.
- [22] GUO Q, BAI R F, SU G Z, et al. Chemical constituents from the roots and stems of *Litsea cubeba* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2016, 18(1): 51–58. doi: 10.1080/10286020.2015.1118063.
- [23] LI W, YANG S Y, YAN X T, et al. NF- $\kappa$ B inhibitory activities of glycosides and alkaloids from *Zanthoxylum schinifolium* stems [J]. *Chem Pharm Bull*, 2014, 62(2): 196–202. doi: 10.1248/cpb.c13-00759.
- [24] THAO N P, LUYEN B T T, DIEP C N, et al. *In vitro* evaluation of the antioxidant and cytotoxic activities of constituents of the mangrove *Lumnitzera racemosa* Willd [J]. *Arch Pharm Res*, 2015, 38(4): 446–455. doi: 10.1007/s12272-014-0429-y.
- [25] WU P P, HUANG L Y, HUANG L P, et al. Analysis of the extraction of adenine from *Anoectochilus roxburghii* [J]. *Chin Hosp Pharm J*, 2013, 33(3): 215–218. doi: 10.13286/j.cnki.chinhosp pharmacyj.2013.03.004  
吴萍萍, 黄丽英, 黄丽萍, 等. 金线莲中腺嘌呤的提取与分析 [J]. *中国医院药学杂志*, 2013, 33(3): 215–218. doi: 10.13286/j.cnki.chinhosp pharmacyj.2013.03.004.
- [26] WANG J Y, ZHU S G, XU C F. *Biochemistry*, Vol. 1 [M]. 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 2002: 6.  
王镜岩, 朱圣庚, 徐长法. *生物化学*, 上册 [M]. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2002: 6.