

# 石椒草化学成分研究

蒋崇云, 李淑聪, 武倩, 周港忠, 张春磊<sup>\*</sup>

(中国药科大学中药学院, 南京 211198)

**摘要** 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 和制备型高效液相等色谱方法对石椒草属植物石椒草 *Boenninghausenia sessilicarpa* 全草乙醇提取物的石油醚萃取部位进行分离纯化, 同时根据化合物波谱数据对单体化合物进行结构鉴定。从石油醚萃取部位共分离鉴定了 15 个香豆素类化合物, 结构鉴定分别为: 欧芹烯酮酚甲醚(1)、九里香素(2)、3-(1,1-二甲基烯丙基)-8-羟基-7-甲氧基香豆素(3)、花椒毒素(4)、异茴芹素(5)、状芸香素(6)、异去甲基呋喃羽叶芸香素(7)、欧前胡素(8)、珊瑚菜内脂(9)、白芷脑素(10)、白当归素(11)、新比克白芷内酯(12)、chalepin(13)、鲁望桔内酯(14)、3-(1,1-二甲基烯丙基)-花椒内酯(15)。化合物 1~3、6~10 和 14~15 均首次从石椒草中分离得到。

**关键词** 芸香科; 石椒草; 香豆素; 化学成分

中图分类号 R914 文献标志码 A 文章编号 1000-5048(2023)04-0468-06

doi: 10.11665/j.issn.1000-5048.2023020402

引用本文 蒋崇云, 李淑聪, 武倩, 等. 石椒草化学成分研究[J]. 中国药科大学学报, 2023, 54(4): 468–473.

Cite this article as: JIANG Chongyun, LI Shucong, WU Qian, et al. Chemical composition of *Boenninghausenia sessilicarpa* [J]. *J China Pharm Univ*, 2023, 54(4): 468–473.

## Chemical composition of *Boenninghausenia sessilicarpa*

JIANG Chongyun, LI Shucong, WU Qian, ZHOU Gangzhong, ZHANG Chunlei<sup>\*</sup>

School of Traditional Chinese Medicine, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China

**Abstract** The petroleum ether fraction of ethanol extracts from *Boenninghausenia sessilicarpa* was isolated by combination of several chromatographic methods including silica gel, ODS, and Sephadex LH-20 column chromatography, and finally purified by preparative HPLC. The structures of the isolated compounds were identified based on the spectral data. As a result, 15 coumarin compounds were isolated and identified from the petroleum ether extraction. Their structures were determined as osthenon (1), murrangatin (2), 3-(1,1-dimethylallyl)-8-hydroxy-7-methoxycoumarin (3), xanthotoxin (4), isopimpinellin (5), chalepinsin (6), isodemethylfuropinarine (7), imperatorin (8), phellopterin (9), heraclenol (10), byakangelicin (11), neobyakangelicol (12), chalepin (13), luvangetin (14), 3-(1,1-dimethylallyl)-xanthyletin (15). Among them, compounds 1~3, 6~10 and 14~15 were firstly isolated from *B. sessilicarpa*.

**Key words** Rutaceae; *Boenninghausenia sessilicarpa*; coumarin; chemical compositions

石椒草 (*Boenninghausenia sessilicarpa*) 为芸香科 (Rutaceae) 石椒草属, 主要分布于云南东北部、四川西南部, 多见于海拔较高的山地; 具有疏风解表、清热解毒、行气活血等功效, 可用于治疗支气管炎、肺炎、胃痛腹胀、泌尿系统感染等<sup>[1-2]</sup>; 目前针对石椒草的化学成分研究较少, 从石椒草中分离得到化学成分主要为香豆素、生物碱类等<sup>[2]</sup>。现

代药理研究表明石椒草具有抗炎、镇痛、解热等功效<sup>[3]</sup>。为深入研究石椒草药效物质基础, 本研究对石椒草的化学成分进行了系统的研究。从石椒草中分离得到 15 个香豆素类化合物, 分别鉴定为: 欧芹烯酮酚甲醚(1)、九里香素(2)、3-(1,1-二甲基烯丙基)-7-羟基-8-甲氧基香豆素(3)、花椒毒素(4)、异茴芹素(5)、状芸香素(6)、异去甲基呋喃羽叶

芸香素(7)、欧前胡素(8)、珊瑚菜内脂(9)、白芷脑素(10)、白当归素(11)、新比克白芷内酯(12)、chalepin(13)、鲁望桔内酯(14)、3-(1,1-二甲基丙基)-花椒内酯(15),其中化合物1~3、6~10和14~15均首次从石椒草中分离得到。

## 1 仪器与材料

1260 分析及制备型高效液相色谱仪(美国安捷伦公司);LC-20AT 高效液相色谱仪、紫外检测器(日本岛津公司);AV-300/AV-500 型核磁共振仪(德国布鲁克公司);100~200、200~300 目硅胶, GF<sub>254</sub> 硅胶(青岛海洋化工有限公司);RP-C<sub>18</sub> 反相柱色谱填料(上海月旭科技公司);Sephadex LH-20(英国 GE healthcare Bio-Sciences AB 公司);氘代试剂(美国剑桥同位素实验室);所用试剂均为分析纯或色谱纯。

实验所需的石椒草植物于 2019 年 9 月采集于云南省,经江苏省南京市中国药科大学中药学院中药资源系谢国勇副教授鉴定为芸香科石椒草属植物石椒草(*Boenninghausenia sessilicarpa*),植物标本保存于江苏省中药评价与转化重点实验室。

## 2 提取与分离

干燥的石椒草(15.0 kg)全草粉碎,经 95% 乙醇回流提取 3 次,合并提取液,减压浓缩得到浸膏 1 079.9 g,加蒸馏水混悬后,依次用石油醚、乙酸乙酯、氯仿和正丁醇萃取,减压浓缩得到石油醚部位(273.4 g)、氯仿部位(351.4 g)、乙酸乙酯部位(104.3 g)、正丁醇部位(117.6 g)。石油醚部位(273.4 g)采用硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(100:0→0:1)以及丙酮-甲醇(10:1→0:1)梯度洗脱,得到 Fr. 1~6。Fr. 1 采用硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇(100:0→1:1)梯度洗脱,得到 Fr. 1.1~1.4。Fr. 1.1 经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水(10%→100%)进行梯度洗脱,得到组分 Fr. 1.1.1~1.1.4。Fr. 1.1.3 通过 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)分离纯化后得到化合物 11(20.4 mg);Fr. 1.1.4 经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(30:1→0:1)梯度洗脱,再通过 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)和制备型 HPLC(乙腈-水,47:53)分离纯化得到化合物 14(38.2 mg,  $t_R = 35.8$  min)。Fr. 1.2 经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水(10%→100%)进行梯度洗脱,得

到组分 Fr. 1.2.1~1.2.7。Fr. 1.2.2 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)分离纯化得到化合物 12(8.2 mg);Fr. 1.2.4 经 Sephadex LH-20 柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)和制备型 HPLC(甲醇-水,64:36)分离纯化得到化合物 5(10.1 mg,  $t_R = 17.2$  min);Fr. 1.2.6 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)和制备型 HPLC(甲醇-水,78:22)分离纯化得到化合物 15(20.2 mg,  $t_R = 22.3$  min)。Fr. 1.3 经 ODS 分离得到组分 Fr. 1.3.1~1.3.5, 其中 Fr. 1.3.4 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)和制备型 HPLC(乙腈-水,27:73)分离得到化合物 10(13.7 mg,  $t_R = 27.3$  min)。Fr. 1.4 经 ODS 柱色谱分离得到组分 Fr. 1.4.1~1.4.5, 其中 Fr. 1.4.1 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)洗脱,之后经过制备型 HPLC(乙腈-水,24:76)分离得到化合物 3(17.2 mg,  $t_R = 21.1$  min);Fr. 1.4.2 经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(100:0→0:1)梯度洗脱,再通过 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)洗脱后得到化合物 6(6.3 mg);Fr. 1.4.4 经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇(20:1→0:1)梯度洗脱,再通过 Sephadex LH-20 柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)和制备型 HPLC(乙腈-水,47:53)分离纯化得到化合物 8(6.3 mg,  $t_R = 25.1$  min)。Fr. 3 经 ODS 柱色谱分离后得到组分 Fr. 3.1~3.5, 其中 Fr. 3.3 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)和制备型 HPLC(乙腈-水,52:48)分离得到化合物 7(40.7 mg,  $t_R = 35.1$  min)。Fr. 4 经 ODS 柱色谱分离后得到组分 Fr. 4.1~4.7, 其中 Fr. 4.2 通过 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)洗脱后分离得到化合物 2(7.3 mg);Fr. 4.3 经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇(20:1→0:1)梯度洗脱,再通过 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)和制备型 HPLC(乙腈-水,64:36)分离纯化得到化合物 4(6.3 mg,  $t_R = 14.1$  min);Fr. 4.5 经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(30:1→0:1)梯度洗脱,再通过 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)和制备型 HPLC(乙腈-水,47:53)纯化得到化合物 1(70.3 mg,  $t_R = 18.1$  min);Fr. 4.6 经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(30:1→0:1)梯度洗脱,通过 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)和制备型 HPLC(乙腈-水,43:57)分离得到化合物 9(22.1 mg,  $t_R = 43.1$  min);Fr. 4.7 经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(20:1→0:1)梯度洗脱,通过 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)和制备型 HPLC(乙腈-水,58:42)

分离得到化合物 13(27.4 mg,  $t_R = 24.3$  min)。化

合物 1~15 的结构见图 1。

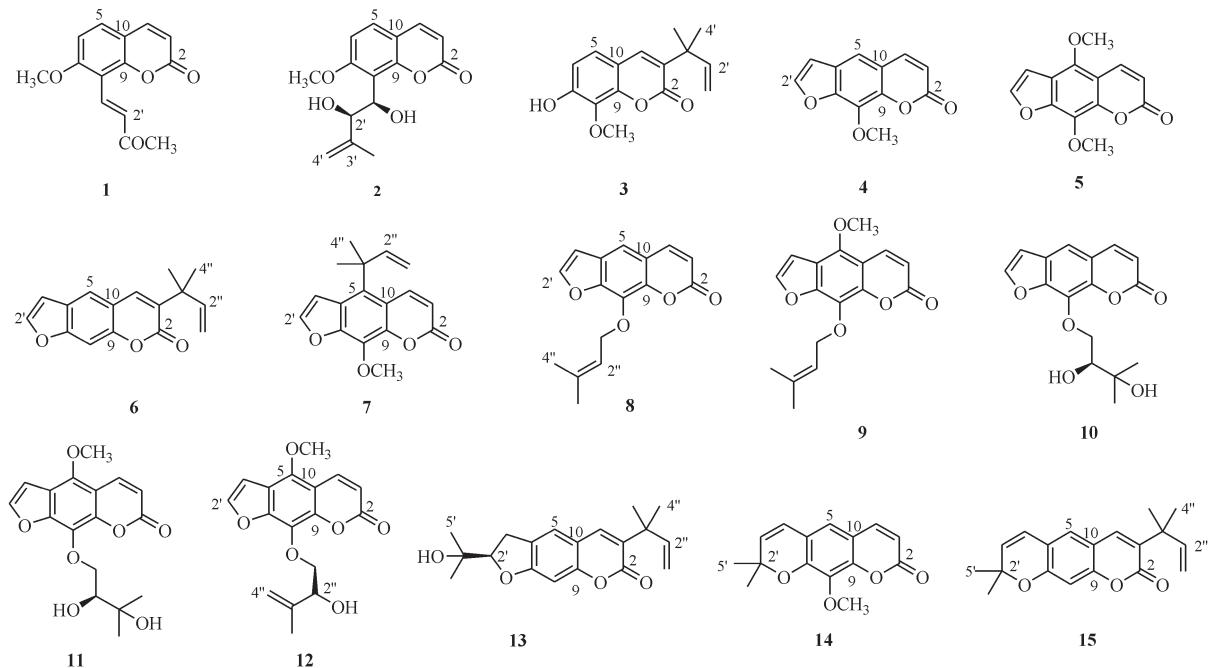


Figure 1 Chemical structure of compounds 1-15

### 3 结构鉴定

**化合物 1** 无色结晶, ESI-MS  $m/z$  245.08 [M+H]<sup>+</sup>。分子式为  $C_{14}H_{12}O_4$ 。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.98 (1H, d,  $J = 16.8$  Hz, H-1'), 7.67 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-4), 7.47 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-5), 7.35 (1H, d,  $J = 16.8$  Hz, H-2'), 6.93 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-6), 6.31 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-3), 4.00 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.43 (3H, s, CH<sub>3</sub>) ; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 199.4 (C-3'), 161.9 (C-7), 160.0 (C-2), 154.1 (C-9), 143.5 (C-4), 132.8 (C-1'), 131.3 (C-2'), 130.1 (C-5), 113.8 (C-10), 113.2 (C-3), 107.9 (C-6), 112.1 (C-8), 56.5 (OCH<sub>3</sub>), 27.8 (C-4')。该化合物的波谱数据与文献[4]报道的基本一致, 故鉴定化合物 1 为欧芹烯酮酚甲醚(ostheneon)。

**化合物 2** 无色结晶, ESI-MS  $m/z$  277.10 [M+H]<sup>+</sup>。分子式为  $C_{15}H_{16}O_5$ 。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.63 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-4), 7.40 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-5), 6.88 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-6), 6.25 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-3), 5.32 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-1'), 4.64 (2H, q,  $J = 1.7$  Hz, H-4'), 4.55 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2'), 3.97 (3H, s, OCH<sub>3</sub>) ,

1.77 (3H, s, H-5') ; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 160.5 (C-2), 160.3 (C-7), 153.0 (C-9), 144.0 (C-3'), 143.9 (C-4), 128.7 (C-5), 116.2 (C-10), 113.7 (C-4'), 113.4 (C-3), 113.1 (C-8), 108.0 (C-6), 78.4 (C-2'), 69.6 (C-1'), 56.3 (OCH<sub>3</sub>), 17.5 (C-5')。该化合物的波谱数据与文献[5]报道的基本一致, 故鉴定化合物 2 为九里香素(murrangatin)。

**化合物 3** 黄色固体, ESI-MS  $m/z$  261.11 [M+H]<sup>+</sup>。分子式为  $C_{15}H_{16}O_4$ 。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.63 (1H, s, H-4), 7.01 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-5), 6.90 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-6), 6.15 (1H, dd,  $J = 17.3, 10.9$  Hz, H-2'), 5.06 (2H, dd,  $J = 17.1, 1.1$  Hz, H-3'), 3.92 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 1.43 (3H, s, H-4'), 1.43 (3H, s, H-5') ; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 160.3 (C-2), 150.1 (C-7), 142.0 (C-2'), 145.6 (C-9), 139.0 (C-4), 133.1 (C-8), 131.1 (C-3), 123.7 (C-5), 114.1 (C-10), 111.0 (C-6), 108.2 (C-3'), 60.6 (OCH<sub>3</sub>), 39.9 (C-1'), 25.3 (C-4'), 25.3 (C-5')。该化合物的波谱数据与文献[6]报道的基本一致, 故鉴定化合物 3 为 3-(1,1-二甲基烯丙基)-8-羟基-7-甲氧基香豆素[3-(1,1-dimethylallyl)-8-hydroxy-7-methoxycoumarin]。

**化合物 4** 黄色针状结晶, ESI-MS  $m/z$  217.05 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>。分子式为  $C_{12}H_8O_4$ 。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.78 (1H, d,  $J$  = 9.0 Hz, H-4), 7.71 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-2'), 7.37 (1H, s, H-5), 6.84 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-3'), 6.39 (1H, d,  $J$  = 9.0 Hz, H-3), 4.32 (3H, s, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 160.5 (C-2), 147.9 (C-7), 146.8 (C-2'), 144.4 (C-9), 143.2 (C-4), 133.0 (C-8), 126.3 (C-6), 116.7 (C-5), 115.0 (C-3), 113.2 (C-10), 106.9 (C-3'), 61.5 (OCH<sub>3</sub>)。该化合物的波谱数据与文献[7]报道的基本一致, 故鉴定化合物**4**为花椒毒素(xanthotoxin)。

**化合物 5** 黄色固体, ESI-MS  $m/z$  247.06 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>。分子式为  $C_{13}H_{10}O_5$ 。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.14 (1H, d,  $J$  = 9.5 Hz, H-4), 7.65 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-2'), 7.01 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-3'), 6.30 (1H, d,  $J$  = 9.5 Hz, H-3), 4.19 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>), 4.18 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 160.5 (C-2), 150.2 (C-7), 145.3 (C-2'), 144.5 (C-5), 143.9 (C-9), 139.5 (C-4), 128.4 (C-8), 115.0 (C-6), 113.0 (C-3), 107.8 (C-10), 105.2 (C-3'), 61.8 (8-OCH<sub>3</sub>), 61.0 (5-OCH<sub>3</sub>)。该化合物的波谱数据与文献[8]报道的基本一致, 故鉴定化合物**5**为异茴芹素(isopimpinellin)。

**化合物 6** 黄色固体, ESI-MS  $m/z$  255.10 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>。分子式为  $C_{16}H_{14}O_3$ 。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.70 (1H, s, H-4), 7.69 (1H, d,  $J$  = 2.3 Hz, H-2'), 7.67 (1H, s, H-5), 7.46 (1H, s, H-8), 6.84 (1H, d,  $J$  = 2.3 Hz, H-3'), 6.24 (1H, dd,  $J$  = 17.2, 11.0 Hz, H-2"), 5.16 (2H, d,  $J$  = 17.2 Hz, H-3"), 1.54 (3H, s, H-4"), 1.54 (3H, s, H-5"); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 159.9 (C-2), 155.9 (C-7), 154.3 (C-9), 146.6 (C-2'), 145.5 (C-2"), 138.3 (C-4), 133.2 (C-3), 124.6 (C-6), 119.5 (C-5), 116.0 (C-10), 112.3 (C-3"), 106.3 (C-3'), 99.0 (C-8), 40.5 (C-1"), 26.2 (C-4"), 26.2 (C-5")。该化合物的波谱数据与文献[9]报道的基本一致, 故鉴定化合物**6**为状芸香素(chalepensin)。

**化合物 7** 黄色油状物, ESI-MS  $m/z$  285.11 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>。分子式为  $C_{17}H_{16}O_4$ 。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.46 (1H, d,  $J$  = 10.3 Hz, H-4), 7.64 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-2'), 7.24 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz,

H-3'), 6.26 (1H, d,  $J$  = 10.3 Hz, H-3), 6.24 (2H, d,  $J$  = 10.2 Hz, H-3"), 4.20 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.95 (1H, dd,  $J$  = 17.4, 10.2 Hz, H-2"), 1.70 (3H, s, H-4"), 1.70 (3H, s, H-5"); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 159.9 (C-2), 149.8 (C-7), 148.5 (C-2'), 145.2 (C-4), 144.3 (C-9), 132.8 (C-8), 131.5 (C-2"), 126.3 (C-6), 124.5 (C-5), 114.6 (C-3), 112.1 (C-10), 111.9 (C-3"), 108.3 (C-3'), 61.5 (OCH<sub>3</sub>), 44.2 (C-1"), 32.2 (C-4"), 32.2 (C-5")。该化合物的波谱数据与文献[10]报道的一致, 故鉴定化合物**7**为异去甲基呋喃羽叶芸香素(isodemethylfuropinarine)。

**化合物 8** 黄色固体, ESI-MS  $m/z$  271.09 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>。分子式为  $C_{16}H_{14}O_4$ 。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.76 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-2'), 7.69 (1H, d,  $J$  = 9.5 Hz, H-4), 7.36 (1H, s, H-5), 6.81 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-3'), 6.36 (1H, d,  $J$  = 9.5 Hz, H-3), 5.62 (1H, d,  $J$  = 7.0 Hz, H-2"), 5.00 (2H, d,  $J$  = 7.0 Hz, H-1"), 1.74 (3H, s, H-5"), 1.71 (3H, s, H-4"); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 160.6 (C-2), 148.7 (C-7), 146.7 (C-2'), 144.6 (C-9), 144.5 (C-4), 139.8 (C-3"), 131.8 (C-8), 126.0 (C-6), 119.9 (C-2"), 116.6 (C-10), 114.8 (C-3), 113.2 (C-5), 106.8 (C-3'), 70.3 (C-1"), 25.9 (C-4"), 18.3 (C-5")。该化合物的波谱数据与文献[11]报道的基本一致, 故鉴定化合物**8**为欧前胡素(imperatorin)。

**化合物 9** 白色固体, ESI-MS  $m/z$  301.11 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>。分子式为  $C_{17}H_{16}O_5$ 。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.12 (1H, d,  $J$  = 9.7 Hz, H-4), 7.62 (1H, d,  $J$  = 2.3 Hz, H-2'), 7.00 (1H, d,  $J$  = 2.3 Hz, H-3'), 6.27 (1H, d,  $J$  = 9.7 Hz, H-3), 5.60 (1H, t,  $J$  = 7.3 Hz, H-2"), 4.18 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.84 (2H, d,  $J$  = 7.3 Hz, H-1"), 1.74 (3H, s, H-5"), 1.71 (3H, s, H-4"); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 160.6 (C-2), 150.9 (C-7), 145.2 (C-2'), 144.5 (C-5), 144.4 (C-9), 139.5 (C-4), 139.7 (C-3"), 127.0 (C-8), 114.7 (C-6), 120.0 (C-2"), 107.7 (C-10), 112.8 (C-3), 105.2 (C-3'), 70.5 (C-1"), 60.9 (OCH<sub>3</sub>), 25.9 (C-4"), 18.3 (C-5")。该化合物的波谱数据与文献[11]报道的基本一致, 故鉴定化合物**9**为珊瑚菜内脂(phellopterin)。

**化合物 10** 白色固体, ESI-MS  $m/z$  305.10 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>。分子式为  $C_{16}H_{16}O_6$ 。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz,

$\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.75 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-4), 7.70 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-2'), 7.37 (1H, s, H-5), 6.82 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-3'), 6.35 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-3), 4.76 (2H, dd,  $J = 10.2, 2.4$  Hz, H-1''), 3.95 (1H, dd,  $J = 7.8, 2.4$  Hz, H-2''), 1.34 (3H, s, H-5''), 1.30 (3H, s, H-4'');  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 160.4 (C-2), 147.9 (C-7), 146.9 (C-2'), 144.4 (C-4), 143.3 (C-9), 131.7 (C-8), 126.2 (C-6), 116.5 (C-10), 114.8 (C-3), 13.7 (C-5), 106.9 (C-3'), 76.3 (C-2''), 75.7 (C-1''), 71.7 (C-3''), 26.6 (C-5''), 25.2 (C-4'')。该化合物的波谱数据与文献[12]报道的基本一致,故鉴定化合物**10**为白芷脑素(heraclenol)。

**化合物**11**** 黄色针状结晶, ESI-MS  $m/z$  335.11 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>。分子式为  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_{7\circ}$ 。 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.17 (1H, d,  $J = 9.8$  Hz, H-4), 7.81 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-2'), 7.20 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-3'), 6.25 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-3), 4.57 (2H, dd,  $J = 10.2, 2.8$  Hz, H-1''), 4.20 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.85 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.7$  Hz, H-2''), 1.29 (3H, s, H-5''), 1.24 (3H, s, H-4'');  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 162.6 (C-2), 151.6 (C-7), 146.9 (C-2'), 146.0 (C-5), 144.8 (C-9), 141.4 (C-4), 128.3 (C-8), 116.2 (C-6), 113.0 (C-3), 108.5 (C-10), 106.4 (C-3'), 78.3 (C-2''), 76.8 (C-1''), 72.7 (C-3''), 61.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 26.2 (C-5''), 25.2 (C-4'')。该化合物的波谱数据与文献[13]报道的基本一致,故鉴定化合物**11**为白当归素(byakangelicin)。

**化合物**12**** 黄色结晶, ESI-MS  $m/z$  317.10 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>。分子式为  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6\circ$ 。 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.07 (1H, d,  $J = 9.8$  Hz, H-4), 7.62 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-2'), 7.01 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-3'), 6.23 (1H, d,  $J = 9.8$  Hz, H-3), 5.14 (2H, s, H-4''), 4.49 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.9$  Hz, H-2''), 4.44 (2H, dd,  $J = 10.0, 2.9$  Hz, H-1''), 4.17 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 1.79 (3H, s, H-5'');  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 160.2 (C-2), 150.2 (C-7), 145.2 (C-2'), 144.8 (C-5), 143.9 (C-3''), 143.0 (C-9), 139.5 (C-4), 126.6 (C-8), 114.4 (C-6), 112.6 (C-3), 112.6 (C-4''), 107.3 (C-10), 105.3 (C-3''), 77.6 (C-1''), 73.8 (C-2''), 60.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 18.9 (C-5'')。该化合物的波谱数据与文献[14]报道的基本一致,故鉴定化合物

**12**为新比克白芷内酯(neobyakangelicol)。

**化合物**13**** 白色固体, ESI-MS  $m/z$  315.16 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>。分子式为  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4\circ$ 。 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.48 (1H, s, H-4), 7.20 (1H, s, H-5), 6.68 (1H, s, H-8), 6.16 (1H, dd,  $J = 16.8, 11.2$  Hz, H-2''), 5.10 (2H, m, H-3''), 4.72 (1H, t,  $J = 9.3$  Hz, H-2'), 3.20 (2H, d,  $J = 9.3$  Hz, H-3'), 1.44 (3H, s, H-4''), 1.44 (3H, s, H-5''), 1.36 (3H, s, H-6'), 1.23 (3H, s, H-5'');  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 162.4 (C-2), 160.3 (C-7), 154.6 (C-9), 145.6 (C-2''), 138.2 (C-4), 130.8 (C-3), 124.7 (C-6), 123.3 (C-5), 113.1 (C-10), 112.1 (C-3''), 97.1 (C-8), 91.0 (C-2'), 71.7 (C-4''), 40.3 (C-1''), 29.6 (C-3''), 26.1 (C-5''), 25.9 (C-4''), 24.4 (C-5''), 24.4 (C-6')。该化合物的波谱数据与文献[15]报道的基本一致,故鉴定化合物**13**为chalepin。

**化合物**14**** 无色结晶, ESI-MS  $m/z$  259.09 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>。分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\circ$ 。 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.58 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-4), 6.84 (1H, s, H-5), 6.33 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-4'), 6.23 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-3), 5.72 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-3''), 4.17 (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.52 (3H, s, H-5''), 1.52 (3H, s, H-6');  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 160.5 (C-2), 149.4 (C-7), 148.5 (C-9), 143.5 (C-4), 131.3 (C-3''), 121.3 (C-4'), 119.2 (C-5), 119.1 (C-6), 113.4 (C-10), 113.2 (C-2), 77.9 (C-2''), 61.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 28.3 (C-5''), 28.3 (C-6')。该化合物的波谱数据与文献[16]报道的基本一致,故鉴定化合物**14**为鲁望桔内酯(luvangetin)。

**化合物**15**** 无色结晶, ESI-MS  $m/z$  297.15 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>。分子式为  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3\circ$ 。 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.48 (1H, s, H-4), 7.04 (1H, s, H-5), 6.69 (1H, s, H-8), 6.35 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-4'), 6.18 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-2''), 5.68 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-3''), 5.11 (3H, s, H-3''), 1.45 (3H, s, H-4''), 1.45 (3H, s, H-5''), 1.46 (3H, s, H-6');  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 160.0 (C-2), 156.0 (C-9), 154.7 (C-7), 145.7 (C-2''), 137.7 (C-5), 131.8 (C-3), 131.1 (C-3''), 124.8 (C-4), 121.1 (C-4'), 118.4 (C-6), 113.2 (C-10), 112.2 (C-3''), 103.7 (C-8), 77.5 (C-2''), 40.5 (C-1''), 28.3 (C-5''), 28.3 (C-6''), 26.2 (C-4''), 26.2 (C-

5"）。该化合物的波谱数据与文献[17]报道的基本一致, 故鉴定化合物 **15** 为 3-(1,1-二甲基烯丙基)-花椒内酯[3-(1,1-dimethylallyl)-xanthyletin]。

#### 4 结 论

石椒草植物的化学成分十分丰富, 包括香豆素、生物碱、挥发油、芳香化合物等<sup>[18]</sup>。其中, 以香豆素类化合物和生物碱类化合物含量最高, 相关文献表明, 国内外学者陆续从中分离出了许多香豆素类及生物碱类成分, 如 umbelliferone、scopoletin、白藓碱等<sup>[2]</sup>。

本研究从石椒草 95% 乙醇提取物石油醚部位中共分离得到 15 个化合物, 香豆素类化合物是石椒草中的主要化合物。化合物 **1** ~ **3**、**6** ~ **10** 和 **14** ~ **15** 均为首次从该植物中分离得到, 进一步丰富了石椒草的化学成分, 为其药理活性研究提供了重要的物质基础。本课题组系统研究了石椒草的化学成分, 从传统民族药石椒草 95% 乙醇提取物的石油醚、氯仿萃取部位共分离得到化合物 85 个, 化合物类型主要为香豆素和生物碱, 这为石椒草资源的进一步利用开发奠定了基础。

#### References

- [1] Editorial Board of the Flora of China. *Flora of China: Volume 43* (中国植物志: 第 43 卷) [M]. Beijing: Science Press, 1997: 84.
- [2] Luo SQ, Lv ZK, Wang FC. Chemical studies on *Boenninghausenia sessilicarpa*[J]. *Chin J Pharm* (中国医药工业杂志), 1987, **18**(5): 216-218.
- [3] Yang QY, Fang WS. A survey of chemical and pharmacologic studies on *Boenninghausenia* sp. plants[J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, **15**(1): 66-70, 76.
- [4] Ju-Ichi M. Chemical study of citrus plants in the search for cancer chemopreventive agents[J]. *Yakugaku zasshi*, 2005, **125**(3): 231-254.
- [5] Khanh PN, Spiga O, Trezza A, et al. Coumarins isolated from *Murraya paniculata* in vietnam and their inhibitory effects against enzyme soluble epoxide hydrolase (sEH) [J]. *Planta Med*, 2016, **3**(3): e68-e71.
- [6] Feng T, Wang RR, Cai XH, et al. Anti-human immunodeficiency virus-1 constituents of the bark of *Poncirus trifoliata*[J]. *Chem Pharm Bull*, 2010, **58**(7): 971-975.
- [7] Donia, Abd ERM. Phytochemical and pharmacological studies on *Scorzonera alexandrina* Boiss[J]. *J Saudi Chem Soc*, 2016, **20**: 433-439.
- [8] Yu SY, Xia GY, Sun JW, et al. Isolation and structural characterization of chemical constituents from fruits of *Physalis pubescens*[J]. *Chin Tradit Herbal Drugs* (中草药), 2018, **49**(19): 4500-4506.
- [9] Quintanilla-Licea R, Mata-Cárdenas BD, Vargas-Villarreal J, et al. Antiprotozoal activity against *Entamoeba histolytica* of plants used in northeast Mexican traditional medicine. Bioactive compounds from *Lippia graveolens* and *Ruta chalepensis*[J]. *Molecules*, 2014, **19**(12): 21044-21065.
- [10] Yang CS, Han SQ, Zhou T, et al. Study on coumarins of *Trigonostemon lutescens*[J]. *Chin Tradit Herbal Drugs*, 2018, **49**(24): 5751-5755.
- [11] Sun B, Ao YL, Wang DZ, et al. Chemical constituents of petroleum ether extract from the stems and leaves of *Humulus scandens*[J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2022, **53**(2): 178-184.
- [12] Yan G, Qiao ZH, Wu YJ, et al. Study on coumarins and alkaloids from stems of *Clausena lenis*[J]. *Chin Tradit Herbal Drugs* (中草药), 2020, **51**(7): 1825-1830.
- [13] Wu SH, Li K, Zhang HK, et al. Chemical constituents of Huoxiang Zhengqi Liquid[J]. *Chin Tradit Herbal Drugs* (中草药), 2021, **42**(11): 2189-2192.
- [14] Adebajo AC, Reisch J. Minor furocoumarins of *Murraya koenigii* [J]. *Fitoterapia*, 2000, **71**(3): 334-337.
- [15] Hu S, Guo JM, Zhang WH, et al. Chemical constituents from stems and leaves of *Clausena emarginata*[J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2019, **44**(10): 2096-2101.
- [16] Xiong YT, Huang G, Yao ZL, et al. Screening effective antifungal substances from the bark and leaves of *Zanthoxylum avicinnae* by the bioactivity-guided isolation method[J]. *Molecules*, 2019, **24**(23): 4207.
- [17] Anaya AL, Macías-Rubalcava M, Cruz-Ortega R, et al. Allelochemicals from *Stauranthus perforatus*, a Rutaceous tree of the Yucatan Peninsula, Mexico[J]. *Phytochemistry*, 2005, **66**(4): 487-494.
- [18] Chen YS. Studies on lactone constituents from *Boennighausenia sessilicarpa* Lev[J]. *Acta Pharm Sin*, 1989, **24**(4): 260-263.