

广东桑叶化学成分及其 α -葡萄糖苷酶活性研究

唐本钦^{1,2}, 杨婷婷², 杨文强², 王文婧², 张晓琦², 叶文才^{1,2*}

1. 中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009

2. 暨南大学药学院 中药药效物质基础及创新药物研究广东省高校重点实验室, 广东 广州 510632

摘要: 目的 研究广东桑 *Morus atropurpurea* 叶的化学成分和生物活性。方法 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 及 HPLC 等柱色谱技术进行分离纯化, 根据波谱数据及理化性质鉴定化合物结构; 采用 pNP 法测定了多羟基生物碱类化合物对 α -葡萄糖苷酶的抑制作用。结果 从广东桑叶乙醇提取物中分离得到了 18 个化合物, 分别鉴定为 1-脱氧野尻霉素 (1)、fagomine (2)、胞苷 (3)、2-(1', 2', 3', 4'-四羟基丁基)-5-(2'', 3'', 4''-三羟基丁基)-吡嗪 (4)、2-(1', 2', 3', 4'-四羟基丁基)-6-(2'', 3'', 4''-三羟基丁基)-吡嗪 (5)、2-(1', 2', 3', 4'-四羟基丁基)-5-(1'', 2'', 3'', 4''-四羟基丁基)-吡嗪 (6)、槲皮素 3-O- β -D-葡萄糖苷 (7)、山柰酚 3-O- β -D-葡萄糖苷 (8)、山柰酚 3-O- β -D-芸香糖苷 (9)、菊苣苷 (10)、roseoside (11)、植醇 (12)、伞形花内酯 (13)、3-醛基吲哚 (14)、咖啡酸乙酯 (15)、蔗糖 (16)、 β -谷甾醇 (17)、胡萝卜苷 (18)。结论 化合物 5、6、14、15 为首次从桑属植物中分离得到, 化合物 3、4、7~13、16 为首次从该植物中分离得到。化合物 1~6 具有一定的抑制 α -葡萄糖苷酶的活性。

关键词: 广东桑; 多羟基生物碱; α -葡萄糖苷酶; 胞苷; 伞形花内酯

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2013)22-3109-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.22.003

Chemical constituents in leaves of *Morus atropurpurea* and their α -glucosidase activity

TANG Ben-qin^{1,2}, YANG Ting-ting², YANG Wen-qiang², WANG Wen-jing², ZHANG Xiao-qi², YE Wen-cai^{1,2}

1. Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China

2. Guangdong Province Key Laboratory of Pharmacodynamic Constituents of TCM and New Drugs Research, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the leaves of *Morus atropurpurea* and their biological activity. **Methods** The chemical constituents were isolated by silica gel, ODS, Sephadex LH-20 column chromatographies, as well as HPLC. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral analysis. The inhibitory effect of the compounds on α -glucosidase was tested by pNP method. **Results** Eighteen compounds were isolated from the leaves of *M. atropurpurea*. Their structures were identified as 1-deoxynojirincin (1), fagomine (2), cytidine (3), 2-(1', 2', 3', 4'-tetrahydroxybutyl)-5-(2'', 3'', 4''-trihydroxybutyl)-pyrazine (4), 2-(1', 2', 3', 4'-tetrahydroxybutyl)-6-(2'', 3'', 4''-trihydroxybutyl)-pyrazine (5), 2-(1', 2', 3', 4'-tetrahydroxybutyl)-5-(1'', 2'', 3'', 4''-tetrahydroxybutyl)-pyrazine (6), quercetin 3-O- β -D-glucopyranoside (7), kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside (8), kaempferol 3-O- β -rutinoside (9), cichorioside (10), roseoside (11), phytol (12), umbelliferone (13), 1H-indole-3-aldehyde (14), ethyl *trans*-caffeate (15), sucrose (16), β -sitosterol (17), and daucosterol (18). **Conclusion** Compounds 5, 6, 14, and 15 are isolated from the plants of *Morus* Stapf. for the first time, and compounds 3, 4, 7—13, and 16 are firstly reported from *M. atropurpurea*. Compounds 1—6 display the potential inhibitory activities on α -glucosidase.

Key words: *Morus atropurpurea* Roxb.; polyhydroxylated alkaloids; α -glucosidase; cytidine; umbelliferone

广东桑 *Morus atropurpurea* Roxb. 是桑科 (Moraceae) 桑属植物, 主产于广东、广西, 其化学成分研究较少, 本课题组曾从广东桑种子中分到 10

个化合物^[1]和从其根皮中分得 22 个化合物^[2-3]。现代研究表明桑叶中多羟基生物碱类化合物可抑制 α -葡萄糖苷酶的活性, 降低餐后血糖水平, 是桑叶降

收稿日期: 2013-09-12

基金项目: 国家科技支撑计划 (2013BAI1B05); 港澳台科技合作专项 (2013DFM30080); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (21612203); 广东省高校国际科技合作创新平台项目 (gihz1003)

作者简介: 唐本钦 (1986—), 男, 博士研究生, 研究方向为天然药物化学。

*通信作者 叶文才, 教授。Tel: (020)85220936 E-mail: chyewc@gmail.com

糖作用的主要活性物质^[4-8]。为对广东桑的资源进行综合开发利用,本课题组对其叶的化学成分进行了系统研究。通过多种柱色谱,共分离得到了18个化合物,分别鉴定为1-脱氧野尻霉素(1-deoxy-nojirincin, **1**)、fagomine (**2**)、胞苷(cytidine, **3**)、2-(1', 2', 3', 4'-四羟基丁基)-5-(2'', 3'', 4''-三羟基丁基)-吡嗪[2-(1', 2', 3', 4'-tetrahydroxybutyl)-5-(2'', 3'', 4''-trihydroxybutyl)-pyrazine, **4**]、2-(1', 2', 3', 4'-四羟基丁基)-6-(2'', 3'', 4''-三羟基丁基)-吡嗪[2-(1', 2', 3', 4'-tetrahydroxybutyl)-6-(2'', 3'', 4''-trihydroxybutyl)-pyrazine, **5**]、2-(1', 2', 3', 4'-四羟基丁基)-5-(1'', 2'', 3'', 4''-四羟基丁基)-吡嗪[2-(1', 2', 3', 4'-tetrahydroxybutyl)-5-(1'', 2'', 3'', 4''-tetrahydroxybutyl)-pyrazine, **6**]、槲皮素 3-*O*- β -D-葡萄糖苷(queracetin 3-*O*- β -D-glucopyranoside, **7**)、山柰酚 3-*O*- β -D-葡萄糖苷(kaempferol 3-*O*- β -D-glucopyranoside, **8**)、山柰酚 3-*O*- β -D-芸香糖苷(kaempferol 3-*O*- β -rutoside **9**)、菊苣苷(cichorioside, **10**)、roseoside (**11**)、植醇(phytol, **12**)、伞形花内酯(umbelliferone, **13**)、3-醛基吲哚(1H-indole-3-aldehyde, **14**)、咖啡酸乙酯(ethyl *trans*-caffeate, **15**)、蔗糖(sucrose, **16**)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, **17**)、胡萝卜苷(daucosterol, **18**)。化合物**5**、**6**、**14**、**15**为首次从桑属植物中分离得到,化合物**3**、**4**、**7**~**13**、**16**为首次从该植物中分离得到。化合物**1**~**6**有一定的抑制 α -葡萄糖苷酶的活性。

1 仪器与材料

X—5型显微熔点测定仪(北京泰克仪器公司);Jasco FT/IR—480 Plus Fourier Transform 红外光谱仪(日本分光株式会社);Jasco V—550 紫外/可见光谱仪(日本分光株式会社);Bruker AV—400/300 核磁共振仪(德国 Bruker 公司);Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪(美国 Thermo 公司);Dionex 分析型高效液相色谱仪(美国 Dionex 公司);Cosmosil C₁₈ 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μ m);Varian 制备型高效液相色谱仪(美国 Varian 公司);柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂);硅胶 GF254 薄层预制板(烟台化学工业研究所);Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司);ODS 柱色谱材料(德国 Merck 公司);所用试剂均为分析纯和色谱纯。

广东桑叶由广东省农科院蚕桑所提供,并由廖森泰研究员鉴定为广东桑 *Morus atropurpurea* Roxb. 的干燥叶。生药标本(编号 CP2010102603)存于暨

南大学药学院。

2 提取与分离

广东桑干燥叶 5.0 kg,用 95%乙醇渗漉提取,提取液减压浓缩至无醇味,得到总浸膏(550 g),加适量水混悬,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,分别得到石油醚部位、醋酸乙酯部位、正丁醇部位和水部位。水洗脱部分通过 732 (H⁺型)离子交换树脂,分别用水及 0.5 mol/L 氨水洗脱。氨水部分浓缩干燥得浸膏 20 g,浸膏经 HZ-202 强碱性离子交换树脂水洗脱。每 50 mL 为 1 个流分,经薄层检验,茚三酮显色,分为 4 个部分;每部分分别选用 HD-2 弱酸性阳离子交换树脂、Dowex 1×2 (OH⁻) 离子交换树脂、Sephadex LH-20 柱色谱分离得化合物 **1** (10 mg)、**2** (10 mg)、**3** (8 mg)、**4** (10 mg)、**5** (12 mg)、**6** (10 mg)。醋酸乙酯部位 190 g,经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(100:0→70:30)梯度洗脱得到 9 个馏份(Fr. 1~9)。Fr. 3 经反复硅胶柱色谱,氯仿-甲醇洗脱得到化合物 **17** (20 mg) 和 **12** (11 mg)。Fr. 5 经过硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(100:0→8:2)梯度洗脱,再经 ODS、Sephadex LH-20 及 HPLC 制备分离纯化,得到化合物 **13** (10 mg)、**14** (18 mg)、**15** (20 mg)。Fr. 10 和 Fr. 13 分别经 Sephadex LH-20 柱色谱、ODS 柱色谱及制备 HPLC 分离纯化得到化合物 **7** (22 mg)、**8** (20 mg)、**9** (20 mg)、**10** (5 mg)、**11** (4 mg)、**16** (20 mg)、**18** (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色晶体(甲醇),茚三酮显紫色, mp 196~198 °C; ESI-MS *m/z*: 186 [M+Na]⁺, 162 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ : 2.35 (1H, dd, *J* = 12.2, 10.9 Hz, H-1a), 2.44 (1H, ddd, *J* = 9.1, 6.2, 2.9 Hz, H-5), 3.01 (1H, dd, *J* = 12.2, 5.1 Hz, H-1e), 3.12 (1H, t, *J* = 9.1 Hz, H-4), 3.20 (1H, t, *J* = 9.1 Hz, H-3), 3.38 (1H, ddd, *J* = 10.9, 9.1, 5.1 Hz, H-2), 3.52 (1H, dd, *J* = 11.7, 6.2 Hz, H-6a), 3.72 (1H, dd, *J* = 11.7, 2.9 Hz, H-6b); ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) δ : 48.6 (C-1), 60.4 (C-5), 61.3 (C-6), 70.8 (C-2), 71.4 (C-4), 78.3 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[8],故鉴定化合物 **1** 为 1-脱氧野尻霉素。

化合物 **2**: 无色晶体(甲醇),茚三酮显紫色, mp 185~188 °C; ESI-MS *m/z*: 148 [M+H]⁺, 170 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ : 1.40 (1H, ddd, *J* = 13.0, 11.6, 4.5 Hz, H-2a), 1.94 (1H, dddd, *J* = 13.0, 5.1, 2.6, 2.2 Hz, H-2e), 2.48 (1H, ddd, *J* = 9.5, 6.6, 3.0

Hz, H-5), 2.55 (1H, dt, $J = 13.0, 2.6$ Hz, H-1a), 2.95 (1H, ddd, $J = 13.0, 4.5, 2.2$ Hz, H-1e), 3.12 (1H, dd, $J = 9.5, 9.2$ Hz, H-4), 3.49 (1H, ddd, $J = 11.6, 9.2, 5.1$ Hz, H-3), 3.58 (1H, dd, $J = 11.7, 6.6$ Hz, H-6a), 3.80 (1H, dd, $J = 11.7, 3.0$ Hz, H-6b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O) δ : 32.6 (C-2), 42.6 (C-1), 60.9 (C-5), 61.9 (C-6), 73.2 (C-3, 4)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为 fagomine。

化合物 **3**: 无色针晶 (甲醇), 茛三酮显紫色; ESI-MS m/z : 266 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 509 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ : 7.90 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6), 6.04 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5), 5.78 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-1'), 4.23 (1H, t, $J = 4.8$ Hz, H-2'), 4.11 (1H, t, $J = 5.6$ Hz, H-3'), 4.05 (1H, m, H-4'), 3.84 (1H, dd, $J = 12.8, 2.4$ Hz, H-5a'), 3.72 (1H, dd, $J = 12.8, 4.4$ Hz, H-5b'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O) δ : 162.5 (C-4), 153.1 (C-2), 143.1 (C-6), 95.6 (C-5), 90.3 (C-1'), 84.1 (C-4'), 74.0 (C-3'), 69.2 (C-2'), 60.6 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为胞苷。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 327 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 303 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ : 8.60 (1H, s, H-3), 8.42 (1H, s, H-6), 5.06 (1H, m, H-1'), 3.79 (1H, m, H-2'), 3.75 (1H, m, H-3'), 3.75 (1H, m, H-4'a), 3.58 (1H, m, H-4'b), 3.10 (1H, m, H-1'a), 2.87 (1H, m, H-1'b), 3.94 (1H, m, H-2''), 3.60 (1H, m, H-3''), 3.73 (1H, m, H-4'a), 3.55 (1H, m, H-4'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O) δ : 154.0 (C-2), 153.2 (C-5), 144.1 (C-6), 142.2 (C-3), 74.4 (C-3''), 73.4 (C-2'), 71.4 (C-1'), 71.3 (C-2''), 71.1 (C-3'), 63.0 (C-4'), 62.5 (C-4''), 37.5 (C-1'')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为 2-(1', 2', 3', 4'-四羟基丁基)-5-(2'', 3'', 4''-三羟基丁基)-吡嗪。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 327 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 303 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ : 8.52 (1H, s, H-3), 8.36 (1H, s, H-5), 5.05 (1H, m, H-1'), 3.79 (1H, m, H-2'), 3.75 (1H, m, H-3'), 3.75 (1H, m, H-4'a), 3.58 (1H, m, H-4'b), 3.10 (1H, m, H-1'a), 2.87 (1H, m, H-1'b), 3.94 (1H, m, H-2''), 3.60 (1H, m, H-3''), 3.73 (1H, m, H-4'a), 3.55 (1H, m, H-4'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O) δ : 155.9 (C-2), 153.9 (C-6), 143.4 (C-5), 140.3 (C-3), 74.3 (C-3''), 73.5 (C-2'), 71.4 (C-1'), 71.3 (C-2''), 71.1 (C-3'), 63.0 (C-4'), 62.5 (C-4''), 37.7 (C-1'')。以上数据与文献报

道一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为 2-(1', 2', 3', 4'-四羟基丁基)-6-(2'', 3'', 4''-三羟基丁基)-吡嗪。

化合物 **6**: 白色粉末 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ : 8.65 (1H, s, H-3), 8.58 (1H, s, H-6), 5.09 (1H, m, H-1'), 3.84 (1H, m, H-2'), 3.81 (1H, m, H-3'), 3.76 (1H, m, H-4'a), 3.60 (1H, m, H-4'b), 5.09 (1H, m, H-1''), 3.84 (1H, m, H-2''), 3.81 (1H, m, H-3''), 3.76 (1H, m, H-4'a), 3.60 (1H, m, H-4'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O) δ : 155.6 (C-2), 155.1 (C-5), 142.0 (C-6), 141.2 (C-3), 73.5 (C-2'), 73.5 (C-2''), 71.5 (C-1'), 71.4 (C-1''), 71.1 (C-3'), 71.1 (C-3''), 63.0 (C-4'), 63.0 (C-4'')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为 2-(1', 2', 3', 4'-四羟基丁基)-5-(1'', 2'', 3'', 4''-四羟基丁基)-吡嗪。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末 (甲醇), mp 226~228 °C; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 205, 257, 357; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 394, 1 664, 1 607, 1 493, 1 365, 1 305, 1 199, 1 061, 1 013, 800; ESI-MS m/z : 487 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ : 7.71 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.58 (1H, dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.24 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.22~3.71 (6H, m, Glc-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) δ : 159.1 (C-2), 135.8 (C-3), 179.6 (C-4), 163.2 (C-5), 100.1 (C-6), 166.3 (C-7), 94.9 (C-8), 158.6 (C-9), 105.8 (C-10), 123.2 (C-1'), 116.1 (C-2'), 146.0 (C-3'), 150.0 (C-4'), 117.1 (C-5'), 123.3 (C-6'), 104.5 (C-1''), 75.9 (C-2''), 78.3 (C-3''), 71.4 (C-4''), 78.5 (C-5''), 62.7 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为槲皮素 3- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末 (甲醇), mp 218~220 °C; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 204, 266, 350; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 406, 1 662, 1 609, 1 508, 1 363, 1 288, 1 183, 1 062, 1 014, 836; ESI-MS m/z : 471 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ : 8.06 (2H, m, H-2', 6'), 6.89 (2H, m, H-3', 5'), 6.40 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.26 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.21~3.70 (6H, m, Glc-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) δ : 158.6 (C-2), 135.6 (C-3), 179.7 (C-4), 163.2 (C-5), 100.0 (C-6), 166.1 (C-7), 94.9 (C-8), 159.2 (C-9), 105.9 (C-10), 122.9 (C-1'), 132.4 (C-2'), 116.2 (C-3'), 161.7 (C-4'), 116.2 (C-5'), 132.4 (C-6'), 104.2 (C-1''), 75.9 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.5 (C-4''), 78.6

(C-5''), 62.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为山柰酚-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末 (甲醇), mp 205~208 °C; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 204, 266, 350; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 389, 1 660, 1 607, 1 509, 1 362, 1 285, 1 211, 1 185, 1 063, 837; ESI-MS m/z : 617 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ : 8.05 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.37 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 5.11 (1H, m, H-1''), 4.51 (1H, s, H-1'''), 1.12 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) δ : 158.7 (C-2), 135.7 (C-3), 179.5 (C-4), 163.1 (C-5), 100.2 (C-6), 166.3 (C-7), 95.1 (C-8), 159.5 (C-9), 105.7 (C-10), 122.9 (C-1'), 132.5 (C-2'), 116.3 (C-3'), 161.6 (C-4'), 116.3 (C-5'), 132.5 (C-6'), 104.8 (C-1''), 75.9 (C-2''), 78.3 (C-3''), 71.6 (C-4''), 77.3 (C-5''), 68.7 (C-6''), 102.6 (C-1'''), 72.2 (C-2'''), 72.4 (C-3'''), 74.0 (C-4'''), 69.9 (C-5'''), 18.1 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为山柰酚-3-*O*- β -芸香糖苷。

化合物 **10**: 无色针晶 (氯仿-甲醇), mp 212~215 °C; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 263; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 416, 1 685, 1 566, 1 395, 1 289, 1 074; ESI-MS m/z : 363 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.64 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 6.34 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 7.54 (1H, s, H-5), 7.29 (1H, s, H-8), 5.79 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 4.16~4.58 (6H, m, Glc-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 161.7 (C-2), 114.6 (C-3), 144.2 (C-4), 114.3 (C-4a), 114.8 (C-5), 144.2 (C-6), 149.3 (C-7), 105.5 (C-8), 146.3 (C-8a), 103.2 (C-1'), 75.2 (C-2'), 79.7 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.9 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为菊苣苷。

化合物 **11**: 无色油状物 (甲醇), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 65^\circ$ (c 1.1, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 236; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 414, 2 919, 1 652, 1 384, 1 073; ESI-MS m/z : 409 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.86 (3H, m, H-4, 7, 8), 4.45~4.39 (1H, m, H-9), 2.52 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2a), 2.15 (1H, d, $J = 16.6$ Hz, H-2b), 1.92 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, H-13), 1.29 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.04 (3H, s, H-12), 1.03 (3H, s, H-11), 4.34 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.89~3.12 (6H, m, Glc-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 42.6 (C-1), 50.8 (C-2), 201.4 (C-3), 127.2 (C-4), 167.4 (C-5), 80.2

(C-6), 131.7 (C-7), 135.4 (C-8), 77.4 (C-9), 21.3 (C-10), 23.6 (C-11), 24.8 (C-12), 19.7 (C-13), 102.7 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.2 (C-5'), 63.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[14], 鉴定化合物 **11** 为 roseoside。

化合物 **12**: 黄色油状物 (甲醇); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 248, 267; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 374, 2 926, 1 730, 1 462, 1 378, 998; ESI-MS m/z : 295 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 5.43~5.34 (1H, m, H-2), 4.13 (2H, d, $J = 6.9$ Hz, H-1), 1.96 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-4), 1.64 (3H, s, H-20), 0.84 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-16), 0.82 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-17); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 22.9 (C-1), 28.2 (C-2), 39.6 (C-3), 25.0 (C-4), 37.5 (C-5), 33.0 (C-6), 37.6 (C-7), 24.7 (C-8), 37.6 (C-9), 32.9 (C-10), 36.9 (C-11), 25.3 (C-12), 40.1 (C-13), 140.5 (C-14), 123.3 (C-15), 59.6 (C-16), 22.8 (C-17), 20.0 (C-18), 19.9 (C-19), 16.4 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为植醇。

化合物 **13**: 无色针晶 (甲醇), mp 223~225 °C; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 203, 324; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 178, 1 682, 1 603, 1 567, 1 510, 1 412, 1 321, 1 238, 1 136, 988, 902, 833, 752; ESI-MS m/z : 163 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.20 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-3), 7.86 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-4), 7.46 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.81 (1H, dd, $J = 8.0, 4.0$ Hz, H-6), 6.72 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 163.9 (C-2), 112.4 (C-3), 146.2 (C-4), 130.8 (C-5), 114.7 (C-6), 163.4 (C-7), 103.6 (C-8), 157.4 (C-9), 113.3 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为伞形花内酯。

化合物 **14**: 无色针晶 (甲醇), mp 195~197 °C; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 208, 242, 295; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 169, 1 634, 1 614, 1 577, 1 520, 1 447, 1 433, 1 393, 1 243, 1 127, 787, 760, 641; ESI-MS m/z : 146 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 144 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 9.92 (1H, s, CHO), 8.20 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-4), 8.11 (1H, s, H-2), 7.51 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-7), 7.36~7.21 (2H, m, H-5, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 139.8 (C-2), 120.3 (C-3), 125.1 (C-4), 123.7 (C-5), 122.5 (C-6), 113.3 (C-7), 139.1 (C-8), 125.9 (C-9), 187.5 (-CHO)。以上数据与文献报道一致^[17], 鉴定化合物 **14** 为 3-醛基吲哚。

化合物 **15**: 褐色无定形粉末 (甲醇), mp 147~

148 °C; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 202, 218, 328; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 414, 1 676, 1 600, 1 525, 1 446, 1 372, 1 283, 1 180, 1 114, 977, 810; ESI-MS m/z : 207 $[\text{M}-\text{H}]^-$. ^1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 7.45 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-3), 6.16 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2), 6.96 (1H, s, H-2'), 6.85 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-6'), 6.70 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-5'), 4.13 (1H, q, $J = 7.1$ Hz, $-\text{OCH}_2$), 1.22 (1H, t, $J = 7.1$ Hz, $-\text{OCH}_3$); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 169.5 (C-1), 115.2 (C-2), 115.4 (C-3), 146.8 (C-1'), 127.8 (C-2'), 146.9 (C-3'), 149.6 (C-4'), 123.0 (C-5'), 116.6 (C-6'), 61.5 ($-\text{OCH}_2-$), 14.8 (CH_3)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为咖啡酸乙酯。

化合物 **16**: 黄色油状物 (甲醇); 香草醛-浓硫酸反应显黑色。ESI-MS m/z : 365 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 62.2 (C-1), 103.5 (C-2), 81.2 (C-3), 76.2 (C-4), 73.8 (C-5), 61.2 (C-6), 92.0 (C-1'), 72.2 (C-2'), 72.4 (C-3'), 69.0 (C-4'), 70.9 (C-5'), 60.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **16** 为蔗糖。

化合物 **17**: 无色针晶 (氯仿), mp 140~142 °C, TLC 的 R_f 值、显色行为与 β -谷甾醇对照品一致, 且与对照品混合熔点不变, 故鉴定化合物 **17** 为 β -谷甾醇。

化合物 **18**: 白色粉末 (氯仿), mp 280~282 °C, TLC 的 R_f 值、显色行为与胡萝卜苷对照品一致, 且与对照品混合熔点不变, 故鉴定化合物 **18** 为胡萝卜苷。

4 降血糖活性测试

化合物 **1~6** 为多羟基生物碱类化合物, 文献报道这类化合物具有降血糖作用^[3-8]。本实验采用 pNP 法对分离得到的多羟基生物碱类化合物进行抑制 α -葡萄糖苷酶活性测试。实验结果显示, 化合物 **1~6** 对 α -葡萄糖苷酶均有抑制作用, 其半数抑制浓度 (IC_{50}) 分别为 40.0、65.0、2.5、1.9、2.0 和 7.2 mg/L。其中化合物 **3~6** 对 α -葡萄糖苷酶抑制作用优于阳性对照药阿卡波糖 (IC_{50} 9.25 mg/L)。

参考文献

- [1] 轧 雯, 张晓琦, 叶文才, 等. 广东桑种子的化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2006, 37(4): 301-303.
- [2] 吴东玲, 张晓琦, 黄晓君, 等. 广东桑根皮的化学成分

研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(15): 1978-1982.

- [3] Wang W J, Wu D L, Liao S T, *et al.* Two 2-phenylbenzofuran derivatives from *Morus atropurpurea* [J]. *Nat Prod Commun*, 2013, 8(5): 599-600.
- [4] Kimuar M, Chen F J, Nakashima N, *et al.* Antihyperglycemic effects of N-containing sugars derived from mulberry leaves in streptozocin induced diabetic mice [J]. *Wakan Iyakugaku Zasshi*, 1995, 12(3): 214-219.
- [5] Asano N, Tomioka E, Kizu H, *et al.* Sugars with nitrogen in the ring isolated from the leaves of *Morus bombycis* [J]. *Carbohydr Res*, 1994, 253: 235-245.
- [6] Asano N, Tomioka E, Kizu H, *et al.* Polyhydroxylated alkaloids isolated from mulberry tree (*Morus alba* L.) and silk worms (*Bombyx mori* L.) [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(9): 4208-4213.
- [7] Asano N, Oseki K, Tomioka E, *et al.* N-containing sugars from *Morus alba* and their glycosidase inhibitory activities [J]. *Carbohydr Res*, 1994, 259(2): 243-255.
- [8] 韩伟立, 刘 利, 张晓琦, 等. 鲁桑叶化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(8): 695-698.
- [9] 龚运淮, 丁立生. 天然产物核磁共振碳谱分析 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 2005.
- [10] 陈 磊, 宋增艳, 王津江, 等. 白背三七地山部分化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 33(3): 373-376.
- [11] Sumoto K, Irie M, Mibu N, *et al.* Formation of pyrazine derivatives from D-glucosamine and their deoxyribonucleic acid (DNA) strand breakage activity [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(3): 792-794.
- [12] 易 衍, 巫 鑫, 王 英, 等. 霸王花黄酮类成分研究 [J]. 中药材, 2011, 34(5): 712-716.
- [13] 崔 莹. 寸节七化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1498-1501.
- [14] Yamano Y, Ito M. Synthesis of optically active vomifoliol and roseoside stereoisomers [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(5): 541-546.
- [15] 王 斌, 姜登钊, 李国强, 等. 柞柳抗肿瘤萜类成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 697-701.
- [16] 景 莹, 张晓琦, 韩伟立, 等. 蒙桑叶化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22: 181-184.
- [17] 石宝俊, 俞桂新, 王峥涛. 林荫千里光的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2010, 41(1): 26-28.
- [18] 蓝鸣生, 罗 超, 谭昌恒, 等. 壮药山风的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(9): 1708-1711.
- [19] 李 芳, 陈佩东, 丁安伟. 蒲黄化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(4): 667-669.