

耳叶牛皮消水溶性部位的化学成分研究

张宝^{1,2,3}, 姚成芬^{1,3}, 汪洋^{1,3}, 蒋礼^{1,3}, 马雪^{1,2}, 孙佳^{1,3}, 张桂青^{1,3}, 李勇军^{1,2*}

1. 贵州医科大学 贵州省药物制剂重点实验室, 贵州 贵阳 550004

2. 贵州医科大学 民族药与中药开发应用教育部工程研究中心/国家苗药工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550004

3. 贵州医科大学药学院, 贵州 贵阳 550004

摘要: 目的 对耳叶牛皮消 *Cynanchum auriculatum* 水溶性部位的化学成分进行研究。方法 综合运用 D-101 大孔树脂柱色谱、反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等色谱技术进行分离纯化, 并利用 MS、NMR 等现代波谱学技术对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果 从耳叶牛皮消水溶性部位分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为异菰苈亭 (1)、异秦皮啉 (2)、去乙酰基萝藦苷元 (3)、吐叶醇 (4)、4,4-二甲基庚二酸 (5)、异落叶松脂素 (6)、3-羟基吡啶 (7)、3-羟基-2-甲基吡啶 (8)、5-羟基-2-羟甲基吡啶 (9)、2-甲基-6-(2',3',4'-三羟基丁基) 吡嗪 (10)、kiwionol (11)、picein (12)、腺苷 (13)、cynanoneside B (14)、cynanoneside A (15)。结论 化合物 1~2、4~13 均首次从鹅绒藤属植物中分离得到, 化合物 15 首次从该植物中分离得到。

关键词: 耳叶牛皮消; 鹅绒藤属; 异落叶松脂素; 吐叶醇; 2-甲基-6-(2',3',4'-三羟基丁基) 吡嗪

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)04-0786-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.04.005

Chemical constituents in water fraction of *Cynanchum auriculatum*

ZHANG Bao^{1,2,3}, YAO Cheng-fen^{1,3}, WANG Yang^{1,3}, JIANG Li^{1,3}, MA Xue^{1,2}, SUN Jia^{1,3}, ZHANG Gui-qing^{1,3}, LI Yong-jun^{1,2}

1. Guizhou Provincial Key Laboratory of Pharmaceutics, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China

2. Engineering Research Center for the Development and Application of Ethnic Medicine and TCM, Ministry of Education/National Engineering Research Center of Miao's Medicines, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China

3. School of Pharmacy, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Cynanchum auriculatum*. **Methods** Compounds were isolated and purified by using a combination of various chromatographic techniques including D-101 macroporous adsorptive resins, silica gel, Sephadex LH-20, and other methods. Their structures were elucidated by MS, NMR, and other modern spectroscopies. **Results** Fifteen compounds were isolated and identified as isocopoletin (1), isofraxidin (2), deacetylmetaplexigenin (3), vomifoliol (4), 4,4-dimethyl heptanedioic acid (5), (+)-isolariciresinol (6), 3-hydroxypyridine (7), 3-hydroxy-2-methylpyridine (8), 5-hydroxyl-2-hydroxymethylpyridine (9), 2-methyl-6-(2',3',4'-trihydroxybutyl)-pyrazine (10), kiwionol (11), picein (12), adenosine (13), cynanoneside B (14), and cynanoneside A (15). **Conclusion** Compounds 1—2, 4—13 are isolated from the plants of genus *Cynanchum* Linn for the first time, while compound 15 is firstly obtained from *C. auriculatum*.

Key words: *Cynanchum auriculatum* Royle ex Wight; *Cynanchum* Linn.; (+)-isolariciresinol; vomifoliol; 2-methyl-6-(2',3',4'-trihydroxybutyl)-pyrazine

耳叶牛皮消 *Cynanchum auriculatum* Royle ex Wight 为萝藦科 (Asclepiadaceae) 鹅绒藤属 *Cynanchum* Linn. 植物, 又名牛皮消、飞来鹤、隔

山消等, 药用部位为其块根, 是民间常用草药, 在我国已有 1 000 多年的药用历史, 始载于宋朝《开宝本草》^[1-2]。耳叶牛皮消主要产于贵州、四川、广

收稿日期: 2017-10-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81760700); 贵州省优青项目 (201511); 贵州省教育厅项目 (201304, ZYRC2014012); 贵州省创新人才团队项目 (20165613/5677)

作者简介: 张宝 (1993—), 在读硕士, 研究方向为药效物质基础研究。Tel: 18798753353 E-mail: 1004800340@qq.com

*通信作者 李勇军, 教授, 硕士生导师, 研究方向为药效物质基础研究。Tel: (0851)86908468 E-mail: liyongjun026@126.com

西等地,具有清热解毒、散结行瘀、消食的功效,并用于治疗噎食饱胀、小儿肺炎、胃炎等^[3-6]。耳叶牛皮消含有多种化学成分,主要包括C₂₁甾体苷类、多糖类、磷脂类、苯酮类、氨基酸类等^[7-10]。由于以耳叶牛皮消为主药组成的隔山消颗粒及其民间应用多为水煎煮提取,为阐明耳叶牛皮消水溶性部位的物质基础,本课题组对耳叶牛皮消水溶性部位进行系统的化学成分研究,从中分离得到15个化合物,分别鉴定为异菝葜亭(isocopoletin, **1**)、异秦皮定(isofraxidin, **2**)、去乙酰基萝藦昔元(deacetylmetaplexigenin, **3**)、吐叶醇(vomifoliol, **4**)、4,4-二甲基庚二酸(4,4-dimethyl heptanedioic acid, **5**)、异落叶松脂素[(+)-isolariciresinol, **6**]、3-羟基吡啶(3-hydroxypyridine, **7**)、3-羟基-2-甲基吡啶(3-hydroxy-2-methylpyridine, **8**)、5-羟基-2-羟甲基吡啶(5-hydroxyl-2-hydroxymethylpyridine, **9**)、2-甲基-6-(2',3',4'-三羟基丁基)吡嗪[2-methyl-6-(2',3',4'-trihydroxybutyl)-pyrazine, **10**]、kiwionol(**11**)、picein(**12**)、腺苷(adenosine, **13**)、cynanoneside B(**14**)、cynanoneside A(**15**)。化合物**1**~**2**、**4**~**13**均首次从鹅绒藤属植物中分离得到,化合物**15**首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

ACQUITY-TQD 质谱仪(美国 Waters 公司); Agilent-QTOF 质谱仪(美国 Agilent 公司); JEOL-ECX-500 MHz 核磁共振波谱仪、JNM-ECS-400 MHz 核磁共振波谱仪(日本 JEOL 公司); BUCHI B-490 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司); MCI 75~150 μm (日本三菱化学公司); D-101 大孔树脂、柱色谱硅胶及硅胶 GF₂₅₄ 预制板(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20(瑞士 Pharmacia Biotech 公司); 化学试剂均为分析纯,水为蒸馏水。

耳叶牛皮消药材由贵州飞云岭药业股份有限公司提供,经贵阳中医学院王世清教授鉴定为萝藦科植物耳叶牛皮消 *Cynanchum auriculatum* Royle ex Wight 的干燥块根。

2 提取与分离

干燥的耳叶牛皮消粗粉 15 kg,用 70%乙醇回流提取 3 次,合并后减压回收溶剂,得到稠膏,将稠膏加水溶解成每毫升含 1 g 生药的溶液,静置,取上清液经 D-101 大孔吸附树脂柱色谱,依次用水、60%乙醇洗脱。收集 60%乙醇洗脱部分,减压回收溶剂至稠膏 315 g,取全部稠膏经硅胶柱色谱以氯

仿-甲醇(10:0→7:3,加少量醋酸)进行梯度洗脱,分段收集,各段进行 TLC 检测合并,得到 7 个组分(Fr. 1~7)。

Fr. 1 经正相硅胶柱色谱(氯仿-醋酸乙酯 10:0.5→7:3)及 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇洗脱)纯化,得到化合物 **1** (10.0 mg)。Fr. 2 经正相硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 9.5:0.5→9:1)及 Sephadex LH-20(甲醇洗脱)纯化,得到化合物 **2** (10.0 mg)。Fr. 4 经 Sephadex LH-20 色谱(甲醇洗脱)及反复正相硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 9:1→5:5;石油醚-醋酸乙酯 6:4→1:9)纯化,得到化合物 **3** (100.0 mg)、**4** (43.1 mg)。Fr. 5 经反复 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇、50%丙酮洗脱)、反复正相硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 9.5:0.5→2.5:7.5、氯仿-醋酸乙酯 9:1→7:3)及重结晶(丙酮)纯化,得到化合物 **5** (76.1 mg)、**6** (32.1 mg)、**7** (10.5 mg)。Fr. 6 经 MCI 柱色谱(水-乙醇梯度洗脱)、Sephadex LH-20 柱色谱(50%丙酮、50%甲醇洗脱)及正相硅胶柱色谱(醋酸乙酯-甲醇-醋酸 9.5:0.5:0.05;氯仿-甲醇 9:1;醋酸乙酯-甲醇-醋酸 9.7:0.3:0.05→8:2:0.05)纯化,得到化合物 **8** (13.6 mg)、**9** (25.8 mg)、**10** (10.9 mg)、**11** (22.0 mg)、**12** (19.8 mg)。Fr. 7 经 MCI 柱色谱(水-乙醇梯度洗脱),再经反复 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇、50%甲醇洗脱)及硅胶柱色谱(醋酸乙酯-甲醇-醋酸 9.7:0.3:0.05→8:2:0.05;醋酸乙酯-甲醇 10:0→9:1;氯仿-甲醇-醋酸 9:1:0.5)纯化,得到化合物 **13** (42.0 mg)、**14** (9.2 mg)、**15** (100 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末,易溶于甲醇。ESI-MS m/z : 193.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 191.4 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 C₁₀H₈O₄。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.86 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-4), 7.12 (1H, s, H-5), 6.77 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-3), 3.91 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 164.0 (C-2), 152.9 (C-7), 151.4 (C-9), 147.1 (C-4), 146.1 (C-6), 112.6 (C-3), 112.5 (C-10), 109.8 (C-5), 103.9 (C-8), 56.8 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11],故鉴定化合物 **1** 为异菝葜亭。

化合物 **2**: 白色粉末,易溶于甲醇。ESI-MS m/z : 223.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 221.5 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 C₁₁H₁₀O₅。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.85 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 6.90 (1H, s, H-5), 6.20 (1H, d, J = 9.6 Hz,

H-3), 3.94 (3H, s, 6-OCH₃), 3.89 (3H, s, 8-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 163.6 (C-2), 147.7 (C-8), 146.6 (C-4), 146.4 (C-9), 144.8 (C-7), 136.3 (C-8), 112.4 (C-3), 111.9 (C-10), 105.0 (C-5), 61.6 (8-OCH₃), 56.8 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故化合物 **2** 鉴定为异秦皮啶。

化合物 **3**: 米白色粉末, 易溶于甲醇和吡啶。ESI-MS *m/z*: 381.4 [M+H]⁺, 379.9 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₁H₃₂O₆。 ¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ: 6.51 (1H, s, H-6), 3.93 (1H, m, H-12), 3.37 (1H, m, H-3), 2.62 (3H, s, 21-CH₃), 1.99 (3H, s, 18-CH₃), 1.44 (3H, s, 19-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 209.6 (C=O), 140.3 (C-5), 118.8 (C-6), 92.5 (C-17), 89.3 (C-14), 74.3 (C-8), 71.6 (C-3), 68.9 (C-12), 60.4 (C-13), 44.9 (C-9), 43.4 (C-4), 39.2 (C-1), 37.3 (C-10), 35.0 (C-15), 34.2 (C-7), 32.8 (C-16), 32.1 (C-2), 29.5 (C-11), 27.9 (C-21), 18.5 (C-19), 9.4 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **3** 为去乙酰基萝藦苣元。

化合物 **4**: 无色油状物, 易溶于甲醇。ESI-MS *m/z*: 225.4 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₃H₂₀O₃。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 5.87 (1H, s, H-4), 5.78 (2H, m, H-7, 8), 4.31 (1H, m, H-9), 2.47 (1H, d, *J* = 17.2 Hz, H-2a), 2.15 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2b), 1.91 (3H, d, *J* = 1.2 Hz, H-13), 1.23 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-10), 1.03 (3H, s, H-11), 1.01 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 201.3 (C-3), 167.5 (C-5), 136.9 (C-8), 129.9 (C-7), 127.1 (C-4), 80.0 (C-6), 68.6 (C-9), 50.7 (C-2), 42.4 (C-1), 24.5 (C-12), 23.8 (C-10), 23.4 (C-11), 19.6 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **4** 为吐叶醇。

化合物 **5**: 白色针状结晶, 易溶于甲醇。ESI-MS *m/z*: 189.3 [M+H]⁺, 分子式为 C₉H₁₆O₄。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.95 (1H, s, 1-OH), 2.17 (4H, t, *J* = 7.6 Hz, H-2, 6), 1.46 (4H, t, *J* = 7.2 Hz, H-3, 5), 1.24 (6H, s, -CH₃×2); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 174.5 (C-1, 7), 33.6 (C-2, 6), 28.4 (C-3~5), 24.4 (-CH₃×2)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **5** 为 4,4-二甲基庚二酸。

化合物 **6**: 米白色粉末, 易溶于甲醇。ESI-MS *m/z*: 358.8 [M-H]⁻, 405.1 [M+HCOO]⁻, 分子式为 C₂₀H₂₄O₆。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.73 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5), 6.67 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'),

6.65 (1H, s, H-2), 6.61 (1H, dd, *J* = 7.8, 2.0 Hz, H-6), 6.17 (1H, s, H-6'), 3.78 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-7), 3.78 (3H, s, OCH₃), 3.76 (3H, s, OCH₃), 3.70 (1H, m, H-9a), 3.67 (2H, m, H-9'), 3.39 (1H, m, H-9b), 2.77 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-7'), 2.00 (1H, m, H-8'), 1.75 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 149.1 (C-3), 147.2 (C-3'), 146.0 (C-4'), 145.3 (C-4), 138.7 (C-6'), 134.2 (C-1), 129.0 (C-1'), 123.2 (C-6), 117.4 (C-5'), 116.0 (C-5), 113.7 (C-2), 112.3 (C-2'), 65.9 (C-9'), 62.1 (C-9), 56.3 (OCH₃×2), 48.1 (C-7), 48.0 (C-8), 39.9 (C-8'), 33.6 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为异落叶松脂素。

化合物 **7**: 无色针状结晶, 易溶于甲醇。ESI-MS *m/z*: 96.1 [M+H]⁺, 分子式为 C₅H₅NO。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 8.07 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 7.99 (1H, dd, *J* = 4.0, 1.6 Hz, H-6), 7.24 (2H, m, H-4, 5); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 155.9 (C-3), 140.8 (C-6), 138.3 (C-2), 125.9 (C-5), 124.5 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **7** 为 3-羟基吡啶。

化合物 **8**: 白色无定形固体, 易溶于甲醇。ESI-MS *m/z*: 110.1 [M+H]⁺, 分子式为 C₆H₇NO。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.85 (1H, d, *J* = 4.7 Hz, H-6), 7.14 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-4), 7.08 (1H, dd, *J* = 8.2, 4.7 Hz, H-5), 2.39 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 153.8 (C-3), 147.6 (C-2), 139.4 (C-6), 123.7 (C-4), 123.1 (C-5), 18.4 (-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为 3-羟基-2-甲基吡啶。

化合物 **9**: 无色针状结晶, 易溶于甲醇。ESI-MS *m/z*: 126.1 [M+H]⁺, 分子式为 C₆H₇NO₂。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 8.01 (1H, d, *J* = 2.8 Hz, H-2), 7.37 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 7.25 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.8 Hz, H-4), 4.59 (2H, s, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 154.8 (C-3), 152.5 (C-6), 137.2 (C-2), 125.1 (C-5), 123.4 (C-4), 65.2 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为 5-羟基-2-羟甲基吡啶。

化合物 **10**: 白色粉末, 易溶于甲醇。ESI-MS *m/z*: 199.1 [M+H]⁺, 分子式为 C₉H₁₄N₂O₃。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.31 (1H, s, H-3), 8.28 (1H, s, H-5), 3.73 (1H, m, H-2'), 3.54 (1H, m, H-4'b), 3.39 (1H, m, H-4'a), 3.35 (1H, m, H-3'), 3.02 (1H, dd, *J* =

14.0, 2.8 Hz, H-1'b), 2.67 (1H, dd, $J = 13.6, 10.0$ Hz, H-1'a), 2.44 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 155.0 (C-6), 152.5 (C-2), 142.4 (C-5), 141.5 (C-3), 75.1 (C-3'), 71.4 (C-2'), 63.3 (C-4'), 38.8 (C-1'), 21.1 (-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为 2-甲基-6-(2',3',4'-三羟基丁基)吡嗪。

化合物 **11**: 白色粉末, 易溶于甲醇。ESI-MS m/z : 209.2 [M + H - 2H₂O]⁺, 分子式为 C₁₃H₂₄O₄。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.05 (1H, dd, $J = 16.0, 1.2$ Hz, H-7), 5.78 (1H, dd, $J = 16.0, 6.4$ Hz, H-8), 4.34 (1H, m, H-9), 4.05 (1H, m, H-3), 1.75 (2H, m, H-4), 1.65 (1H, t, $J = 12.0$ Hz, H-2), 1.44 (1H, m, H-2), 1.27 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.20 (3H, s, H-13), 1.14 (3H, s, H-12), 0.84 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 136.1 (C-7), 131.2 (C-8), 79.0 (C-5), 77.8 (C-6), 69.6 (C-9), 65.3 (C-3), 46.5 (C-4), 45.7 (C-2), 40.7 (C-1), 27.6 (C-11), 27.1 (C-13), 26.3 (C-12), 24.3 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **11** 为 kiwionol。

化合物 **12**: 白色粉末, 易溶于甲醇。ESI-MS m/z : 299.9 [M + H]⁺, 343.9 [M + HCOO]⁻, 分子式为 C₁₄H₁₈O₇。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.98 (2H, d, $J = 11.0$ Hz, H-2, 6), 7.17 (2H, d, $J = 11.5$ Hz, H-3, 5), 5.03 (1H, dd, $J = 6.5, 2.0$ Hz, H-1'), 3.90 (1H, dd, $J = 15.0, 2.5$ Hz, H-6'a), 3.70 (1H, dd, $J = 12.4, 5.6$ Hz, H-6'b), 3.38~3.52 (4H, m, H-2'~5'), 2.57 (3H, s, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 199.4 (C-7), 163.1 (C-4), 132.6 (C-1), 131.7 (C-2, 6), 117.2 (C-3, 5), 101.5 (C-1'), 78.3, 77.9 (C-3', 5'), 74.8 (C-2'), 71.2 (C-4'), 62.4 (C-6'), 26.5 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **12** 为 picein。

化合物 **13**: 白色粉末, 微溶于甲醇。ESI-MS m/z : 266.1 [M - H]⁻, 分子式为 C₁₀H₁₃N₅O₄。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.35 (1H, s, H-2), 8.13 (1H, s, H-8), 7.38 (2H, s, -NH₂), 5.87 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 3.67 (1H, m, H-5'a), 3.55 (1H, m, H-5'b); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.2 (C-6'), 156.2 (C-6), 152.5 (C-2), 149.1 (C-4), 140.0 (C-8), 119.4 (C-5), 87.9 (C-1'), 86.0 (C-4'), 73.5 (C-2'), 70.7 (C-3'), 61.7 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **13** 为腺苷。

化合物 **14**: 白色粉末, 易溶于甲醇。ESI-MS m/z :

313.1 [M - H]⁻, 分子式为 C₁₄H₁₈O₈。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.68 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-6), 6.69 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3), 6.49 (1H, dd, $J = 8.6, 2.4$ Hz, H-5), 5.00 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 3.92 (1H, m, H-6'), 3.73 (1H, dd, $J = 12.1, 5.1$ Hz, H-6'), 3.40~3.56 (4H, m, H-2'~5'), 2.63 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 200.4 (C = O), 164.9 (C-2), 160.9 (C-4), 133.3 (C-6), 121.1 (C-1), 110.7 (C-5), 103.6 (C-3), 102.3 (C-1'), 78.3 (C-5'), 78.3 (C-3'), 74.8 (C-2'), 71.1 (C-4'), 62.4 (C-6'), 32.1 (-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **14** 为 cynanoneside B。

化合物 **15**: 米白色粉末, 微溶于甲醇。ESI-MS m/z : 312.9 [M - H]⁻, 359.5 [M + HCOO]⁻, 分子式为 C₁₄H₁₈O₈。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.36 (1H, s, 3-OH), 7.10 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-5), 6.97 (1H, d, $J = 2.9$ Hz, H-2), 6.91 (1H, dd, $J = 9.2, 2.9$ Hz, H-6), 5.33 (1H, brs, 2'-OH), 5.13 (1H, brs, 3'-OH), 5.05 (1H, brs, 4'-OH), 4.82 (1H, d, $J = 5.7$ Hz, H-1'), 4.57 (1H, t, $J = 5.7$ Hz, 6'-OH), 3.70 (1H, dd, $J = 12.0, 5.2$ Hz, H-6'), 3.46 (1H, dd, $J = 11.5, 6.3$ Hz, H-6'), 3.32 (1H, m, H-3'), 3.30 (1H, m, H-5'), 3.27 (1H, m, H-4'), 3.17 (1H, m, H-2'), 2.50 (3H, s, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 199.0 (C-7), 151.8 (C-4), 149.7 (C-3), 129.1 (C-1), 120.5 (C-6), 117.6 (C-2), 114.5 (C-5), 101.6 (C-1'), 77.1 (C-5'), 76.8 (C-3'), 73.4 (C-2'), 69.7 (C-4'), 60.7 (C-6'), 31.7 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **15** 为 cynanoneside A。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典 (上册) [M]. 第2版. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.
- [3] 印敏, 冯煦, 董云发, 等. 白首乌化学成分与药理活性研究进展 [J]. 中国野生植物资源, 2004, 23(2): 8-11.
- [4] 贵州省药品监督管理局. 贵州省中药材、民族药材质量标准 [M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2003.
- [5] 李艳, 黎开燕. 隔山消的药理作用研究进展 [J]. 现代中西医结合杂志, 2015, 24(2): 213-215.
- [6] 陈亚, 徐晓燕. 白首乌的药理作用及其开发利用 [J]. 时珍国医国药, 2013, 24(4): 936-937.
- [7] 郑威. 耳叶牛皮消的化学成分及抗肿瘤作用研究进

- 展 [J]. 健康研究, 2010, 30(6): 465-467.
- [8] 何江波, 贾 静, 句红萍, 等. 耳叶牛皮消化学成分研究 [J]. 中药材, 2015, 38(11): 2318-2320.
- [9] 郭 娜, 李晓鹏, 许 枏, 等. 耳叶牛皮消中 C21 甾类化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2016, 33(1): 28-33.
- [10] 余黎微, 郑 威, 唐 婷, 等. 耳叶牛皮消化学成分的研究 [J]. 健康研究, 2015, 35(6): 627-628.
- [11] 梁文娟, 马青云, 蒋合众, 等. 红毛丹果壳的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(7): 1271-1275.
- [12] 张 涛, 朴俊虹, 袁 蕾, 等. 刺五加化学成分及自由基清除活性研究 [J]. 中草药, 2012, 43(6): 1057-1060.
- [13] 陈 艳. 民族药隔山消的化学成分的研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2003.
- [14] 杨佳倩, 贺文军, 谭宁华, 等. 头花马先蒿和管花马先蒿的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(4): 600-603.
- [15] 袁珊琴, 于能江, 赵毅民, 等. 络石藤化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 179-181.
- [16] 朱 倩, 朱山寅. 连翘的化学成分研究 [J]. 海峡药学, 2012, 24(12): 255-256.
- [17] 何成军, 彭 成, 戴 欧, 等. 益母草注射液化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(21): 3048-3052.
- [18] 王宏鹏, 谢泽平, 况 焱, 等. 海洋链霉菌 B170167 发酵产物中含氮化合物及其细胞毒活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(10): 1557-1561.
- [19] 李占林, 李丹毅, 李 锐, 等. 文冠果果壳中一个新生物碱 [J]. 药学报, 2006, 41(12): 1197-1200.
- [20] Shi T X, Wang S, Zeng K W, *et al.* Inhibitory constituents from the aerial parts of *Polygala tenuifolia* on LPS-induced NO production in BV2 microglia cells [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2013, 23(21): 5904-5908.
- [21] Strack D, Heilemann J, Wray V, *et al.* Structures and accumulation patterns of soluble and insoluble phenolics from *Norway spruce* needles [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(8): 2071-2078.
- [22] 王晓丹, 郭 坤, 郭敬兰, 等. 翅果油树叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(2): 236-240.
- [23] Jiang Y F, Choi H G, Li Y, *et al.* Chemical constituents of *Cynanchum wilfordii* and the chemotaxonomy of two species of the family Asclepiadaceae, *C. wilfordii* and *C. auriculatum* [J]. *Arch Pharm Res*, 2011, 34(12): 2021-2027.
- [24] Lin Y L, Lin T C. Two acetophenone glucosides, cynanonesides A and B, from *Cynanchum taiwanianum* and revision of the structure for cynandione A [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60(4): 368-370.