

紫堇的化学成分研究

晁凌会, 彭治添, 任 易, 张云封, 孙 慧, 陈孝男, 姚会娜, 郑 姣, 屠鹏飞, 张 媛*, 李 军*
北京中医药大学中药学院 中药现代研究中心, 北京 100029

摘 要: 目的 研究紫堇 *Corydalis edulis* 全草的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱和半制备 HPLC 等色谱方法分离纯化, 结合其理化性质和 MS、NMR 等波谱学数据鉴定化合物的结构。结果 从紫堇乙醇提取物的正丁醇萃取部位分离鉴定了 15 个化合物, 分别鉴定为 6,7-亚甲二氧基二氢异香豆素 (1)、oxohydrastinine (2)、6,7-dimethoxyisoquinolin-1 (2H)-one (3)、6,7-methylenedioxy-1 (2H)-isoquinolinone (4)、(+)-丁香树脂素 (5)、桉皮树脂醇 (6)、红景天苷 (7)、1-(2-羟基苄基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (8)、淫羊藿次苷 D₂ (9)、水杨苷 (10)、淫羊藿次苷 F₂ (11)、淫羊藿次苷 B₂ (12)、烟酰胺 (13)、邻苯二酚 (14) 和 5-羟基-2-羟甲基吡啶 (15)。结论 化合物 1 为新天然产物, 化合物 3、5~12、14 和 15 为首次从紫堇属植物中分离得到, 化合物 2、4 和 13 为首次从紫堇中分离得到。

关键词: 紫堇; 喹诺酮; 木脂素; 6,7-亚甲二氧基二氢异香豆素; 6,7-dimethoxyisoquinolin-1 (2H)-one

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)07-1508-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.07.004

Chemical constituents from whole herbs of *Corydalis edulis*

CHAO Ling-hui, PENG Zhi-tian, REN Yi, ZHANG Yun-feng, SUN Hui, CHEN Xiao-nan, YAO Hui-na, ZHENG Jiao, TU Peng-fei, ZHANG Yuan, LI Jun

Modern Research Center for Traditional Chinese Medicine, School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the herbs of *Corydalis edulis*. **Methods** The compounds were isolated and purified by various column chromatographies, and their structures were identified by physiochemical properties and spectroscopic data. **Results** Fifteen compounds were isolated from the *n*-BuOH layer of EtOH extract of the herbs of *C. edulis*. and identified as 6,7-methylenedioxydihydroisocoumarin (1), oxohydrastinine (2), 6,7-dimethoxyisoquinolin-1 (2H)-one (3), 6,7-methylenedioxy-1 (2H)-isoquinolinone (4), (+)-syringaresinol (5), (+)-medioresinol (6), salidroside (7), isosalicin (8), icariside D₂ (9), salicin (10), icariside F₂ (11), icariside B₂ (12), nicotinamide (13), pyrocatechol (14), and 5-hydroxyl-2-hydroxymethylpyridine (15), respectively. **Conclusion** Compound 1 is a new natural product. Compounds 3, 5—12, 14, and 15 were isolated from *Corydalis* species for the first time. Compounds 2, 4, and 13 were firstly obtained from *C. edulis*.

Key words: *Corydalis edulis* Maxim.; quinolone; lignan; 6,7-methylenedioxydihydroisocoumarin; 6,7-dimethoxyisoquinolin-1 (2H)-one

紫堇为罂粟科紫堇属植物紫堇 *Corydalis edulis* Maxim. 的干燥全草, 具有清热解毒、杀虫止痒的功效; 主治疮疡肿毒、聤耳流脓、咽喉疼痛、顽癣、秃疮、毒蛇咬伤等^[1]。目前, 紫堇作为一种降血糖的茶饮在民间广泛使用。本课题组前期研究表明, 紫堇乙醇提取物能显著改善高脂高糖饮食诱导的 ApoE^{-/-}小鼠的空腹血糖水平, 改善注射葡萄糖耐量

和注射胰岛素耐量, 其作用强度与广泛使用的胰岛素促分泌剂格列齐特相当^[2]。但是, 迄今为止, 紫堇的化学成分研究未见报道。为阐明紫堇的药效物质基础, 本实验对紫堇乙醇提取物的正丁醇萃取部位进行了系统的化学成分研究, 共分离鉴定了 15 个化合物, 包括 1 个二氢异香豆素: 6,7-亚甲二氧基二氢异香豆素 (6,7-methylenedioxydihydroisocoumarin,

收稿日期: 2017-10-30

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目 (NCET-13-0693); 北京中医药大学自主课题 (2017-JYB-XS-069)

作者简介: 晁凌会 (1993—), 女, 硕士研究生。E-mail: chaolinghui@163.com

*通信作者 李 军, 男, 研究员, 博士生导师。E-mail: drlj666@163.com

张 媛, 女, 副教授, 硕士生导师。E-mail: zhy0723@126.com

1); 3个喹诺酮: oxohydrastinine (2)、6,7-dimethoxyisoquinolin-1 (2H)-one (3)、6,7-methylenedioxy-1 (2H)-isoquinolinone (4); 2个木脂素: (+)-丁香树脂素 [(+)-syringaresinol, 5]、桉皮树脂醇 [(+)-medioresinol, 6]; 6个苷类化合物: 红景天苷 (salidroside, 7)、1-(2-羟基苄基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (isosalicin, 8)、淫羊藿次苷 D₂ (icariside D₂, 9)、水杨苷 (salicin, 10)、淫羊藿次苷 F₂ (icariside F₂, 11)、淫羊藿次苷 B₂ (icariside B₂, 12); 3个其他类化合物: 烟酰胺 (nicotinamide, 13)、邻苯二酚 (pyrocatechol, 14) 和 5-羟基-2-羟甲基吡啶 (5-hydroxyl-2-hydroxymethylpyridine, 15)。其中化合物 1 为新天然产物, 化合物 3、5~12、14 和 15 为首次从紫堇属植物中分离得到, 化合物 2、4 和 13 为首次从紫堇中分离得到。

1 仪器与材料

Autopol IV 全自动旋光仪 (美国鲁道夫公司); 超快速高效液相-离子阱-飞行时间质谱仪、半制备型高效液相色谱仪 (日本岛津公司); Varian Inova-500 核磁共振仪 (美国 Varian 公司); 半制备 HPLC 色谱柱 (YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μ m, 日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 填料 (瑞典 Amersham Biosciences 公司); ODS (40~63 μ m, 德国 Merck 公司); Milli Q 超纯水机 (Millipore 公司); 柱色谱用硅胶 (200~300 目) 及薄层色谱用 GF₂₅₄ 硅胶预制板均为青岛海洋化工厂生产; 乙醇、石油醚、二氯甲烷、正丁醇、醋酸乙酯、正己烷、甲醇、乙腈等均为分析纯, 水为超纯水。

紫堇全草于 2013 年 4 月采自河南省禹州市, 由北京中医药大学中药现代研究中心屠鹏飞教授鉴定为 *Corydalis edulis* Maxim. 的全草。标本 (ZJ201304) 存放于北京中医药大学中药学院中药现代研究中心。

2 提取与分离

干燥并粉碎的紫堇药材 (4.0 kg) 依次用 95%、70%、50% 乙醇回流提取 (每次溶剂 40 L, 回流 2 h), 滤过, 合并提取液, 浓缩得浸膏 (1 274.0 g)。取浸膏 1 172.0 g, 用水分散, 依次用石油醚、二氯甲烷、正丁醇萃取, 分别得到石油醚部位 (103.8 g)、二氯甲烷部位 (43.8 g)、正丁醇部位 (112.5 g)。

正丁醇萃取物 (91.5 g) 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (60:1→0:1) 梯度洗脱得到 17 个流分 (Fr. A~Q)。Fr. F (2.7 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗

脱得到 2 个流分 (Fr. F1~F2)。Fr. F2 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (10:90→100:0) 梯度洗脱得到 11 个流分 (Fr. F2a~F2k)。Fr. F2e 经 Sephadex LH-20 柱色谱和半制备液相色谱纯化得到化合物 3 (3.8 mg)。Fr. G (3.8 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱得到 4 个流分 (Fr. G1~G4)。Fr. G3 (1.0 g) 经 ODS 柱色谱和半制备液相色谱分离纯化得化合物 2 (3.6 mg) 和 13 (12.2 mg)。Fr. H 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱得到 6 个流分 (Fr. H1~H6)。Fr. H4 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱得到 5 个流分 (Fr. H4a~H4e)。Fr. H4c 经硅胶柱色谱和半制备液相色谱纯化得化合物 4 (6.0 mg) 和 5 (1.4 mg)。Fr. I (5.0 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱得到 4 个流分 (Fr. I1~I4)。Fr. I3 经半制备液相色谱纯化得化合物 1 (25.8 mg)。Fr. J (4.8 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱得到 7 个流分 (Fr. J1~J7)。Fr. J2 经 Sephadex LH-20 柱色谱和半制备液相色谱纯化得到化合物 11 (7.5 mg)。Fr. L (10.5 g) 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (15:1→0:1) 梯度洗脱得到 6 个流分 (Fr. L1~L6)。Fr. L2 经 Sephadex LH-20 柱色谱和半制备液相色谱纯化得到化合物 15 (17.0 mg)。Fr. L3 经 Sephadex LH-20 柱色谱和半制备液相色谱纯化得到化合物 6 (12.2 mg)、7 (20.0 mg)、8 (11.7 mg)、9 (64.0 mg)、10 (5.1 mg) 和 14 (5.7 mg)。Fr. M (3.0 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱得到 3 个流分 (Fr. M1~M3)。Fr. M3 经 Sephadex LH-20 柱色谱和半制备液相色谱纯化得到化合物 12 (4.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末, HR-ESI-MS m/z : 193.048 3 $[M+H]^+$, 推测其分子式为 C₁₀H₈O₄, 不饱和度为 7。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) 谱中显示 1 个亚甲二氧基特征信号 [δ_H 6.05 (2H, s, -OCH₂O-)]; 2 个单氢质子信号 [δ_H 6.82 (1H, s, H-5), 7.37 (1H, s, H-8)] 以及 2 个亚甲基质子信号 [δ_H 4.48 (2H, t, J = 6.0 Hz, H₂-3), 2.99 (2H, t, J = 6.0 Hz, H₂-4)]。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 谱中显示 6 个芳香碳信号、3 个脂肪碳信号和 1 个酯羰基碳信号。以上 NMR 数据显示化合物 1 为二氢异香豆素类化合物。在 HMBC 中 (图 1), 观察到 δ_H 7.37 (H-8) 与 δ_C 167.2 (C-1), 以及 δ_H 4.48 (H-3) 与 δ_C 167.2 (C-1) 的相关

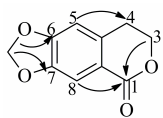


图1 化合物1的主要HMBC相关图

Fig. 1 Key HMBC correlations of compound 1

信号,证实了以上推断。因此鉴定化合物1为6,7-亚甲二氧基二氢异香豆素。Srivastava等^[3]于1962年合成了此化合物,本实验为首次报道从自然界分离得到该化合物,并首次通过2D-NMR对其核磁数据进行归属。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.37 (1H, s, H-8), 6.82 (1H, s, H-5), 6.05 (2H, s, -OCH₂O-), 4.48 (2H, t, J = 6.0 Hz, H₂-3), 2.99 (2H, t, J = 6.0 Hz, H₂-4); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 68.8 (C-3), 28.7 (C-4), 119.6 (C-4a), 108.2 (C-5), 154.1 (C-6), 148.9 (C-7), 109.7 (C-8), 138.4 (C-8a), 103.5 (-OCH₂O-), 167.2 (C=O)。以上数据与文献报道基本一致^[4],故鉴定化合物1为6,7-亚甲二氧基二氢异香豆素。

化合物2:白色粉末,ESI-MS m/z : 206 [M+H]⁺,分子式为C₁₁H₁₁NO₃。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.33 (1H, s, H-8), 6.72 (1H, s, H-5), 5.99 (2H, s, -OCH₂O-), 3.55 (2H, t, J = 7.0 Hz, H₂-3), 3.10 (3H, s, N-CH₃), 2.92 (2H, t, J = 7.0 Hz, H₂-4); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 166.5 (C-1), 49.3 (C-3), 28.6 (C-4), 123.9 (C-4a), 108.1 (C-5), 152.2 (C-6), 148.3 (C-7), 108.2 (C-8), 135.8 (C-8a), 35.3 (N-CH₃), 103.0 (-OCH₂O-)。以上数据与文献报道基本一致^[5],故鉴定化合物2为oxohydrastinine。

化合物3:白色粉末,ESI-MS m/z : 206 [M+H]⁺,分子式为C₁₁H₁₁NO₃。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.70 (1H, s, H-8), 7.13 (1H, s, H-5), 7.09 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-3), 6.64 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-4), 3.96 (3H, s, 7-OCH₃), 3.94 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 164.3 (C-1), 127.3 (C-3), 107.7 (C-4), 135.8 (C-4a), 107.8 (C-5), 155.6 (C-6), 150.9 (C-7), 107.8 (C-8), 120.7 (C-8a), 56.4 (6-OCH₃), 56.5 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[6],故鉴定化合物3为6,7-dimethoxyisoquinolin-1 (2H)-one。

化合物4:白色粉末,ESI-MS m/z : 190 [M+H]⁺,分子式为C₁₀H₇NO₃。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.12 (1H, brs, 2-NH), 7.49 (1H, s, H-8), 7.13 (1H, s, H-5), 7.05 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-3), 6.44 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-4), 6.14 (2H, s, -OCH₂O-); ¹³C-NMR (125

MHz, DMSO-*d*₆) δ : 161.0 (C-1), 127.5 (C-3), 104.6 (C-4), 135.1 (C-4a), 103.9 (C-5), 151.3 (C-6), 147.0 (C-7), 103.9 (C-8), 121.2 (C-8a), 101.7 (-OCH₂O-)。以上数据与文献报道基本一致^[7],故鉴定化合物4为6,7-methylenedioxy-1 (2H)-isoquinolinone。

化合物5:白色粉末, $[\alpha]_D^{21}$ +70° (c 0.1, MeOH); ESI-MS m/z : 417 [M-H]⁻,分子式为C₂₂H₂₆O₈。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.66 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.72 (2H, d, J = 4.0 Hz, H-7, 7'), 4.27 (2H, dd, J = 8.5, 6.5 Hz, H-9b, 9'b), 3.88 (2H, dd, J = 9.0, 3.0 Hz, H-9a, 9'a), 3.84 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH₃), 3.14 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 55.5 (C-8, 8'), 87.6 (C-7, 7'), 72.8 (C-9, 9'), 133.1 (C-1, 1'), 149.3 (C-3, 5, 3', 5'), 136.2 (C-4, 4'), 104.5 (C-2, 6, 2', 6'), 56.8 (C-3, 5, 3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8],故鉴定化合物5为(+)-丁香树脂素。

化合物6:白色粉末,ESI-MS m/z : 387 [M-H]⁻,分子式为C₂₁H₂₄O₇。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.95 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.82 (1H, dd, J = 8.0, 1.5 Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.66 (2H, s, H-2, 6), 4.72 (2H, d, J = 4.5 Hz, H-7, 7'), 4.25 (4H, m, H₂-9, 9'), 3.85 (9H, s, 3', 5', 3''-OCH₃), 3.15 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 133.7 (C-1), 111.0 (C-2), 149.2 (C-3), 147.4 (C-4), 116.1 (C-5), 120.1 (C-6), 87.7 (C-7), 55.3 (C-8), 72.6 (C-9), 133.1 (C-1'), 104.5 (C-2', 6'), 136.3 (C-4'), 149.4 (C-3', 5'), 87.5 (C-7'), 55.6 (C-8'), 72.7 (C-9'), 56.8 (3', 5'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9],故鉴定化合物6为椴皮树脂醇。

化合物7:白色粉末,ESI-MS m/z : 301 [M+H]⁺,分子式为C₁₄H₂₀O₇。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.06 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.70 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 4.29 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 4.03 (1H, m, H-4'), 3.86 (1H, m, H-6'a), 3.70 (1H, m, H-8a), 3.68 (1H, m, H-6'b), 3.36 (1H, m, H-3'), 3.30 (1H, m, H-8b), 3.28 (1H, m, H-5'), 3.20 (1H, m, H-2'), 2.84 (2H, dt, J = 7.5, 2.0 Hz, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 130.7 (C-1), 130.9 (C-2, 6), 116.1 (C-3, 5), 156.8 (C-4), 36.3 (C-7), 71.6 (C-8), 104.3 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.1 (C-3'), 72.1 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[10],故鉴定化合物7为红景天苷。

化合物 **8**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 287 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{13}H_{18}O_7$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.33 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-3), 7.12 (1H, dt, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-4), 6.80 (2H, m, H-5, 6), 4.94 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7a), 4.74 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7b), 4.40 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.90 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.70 (1H, dd, $J = 12.0, 5.5$ Hz, H-6'b), 3.35 (2H, m, H-3', 5'), 3.33 (1H, m, H-4'), 3.26 (1H, m, H-2'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 125.2 (C-1), 156.8 (C-2), 131.0 (C-3), 130.1 (C-4), 120.4 (C-5), 116.4 (C-6), 67.9 (C-7), 103.5 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为 1-(2-羟基苄基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 301 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{14}H_{20}O_7$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.14 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 7.02 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 4.86 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.89 (1H, dd, $J = 12.0, 1.5$ Hz, H-6'a), 3.71 (2H, m, H₂-8), 3.68 (1H, m, H-6'b), 3.45 (1H, m, H-5'), 3.44 (1H, m, H-2'), 3.41 (1H, m, H-3'), 3.40 (1H, m, H-4'), 2.76 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H₂-7); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 134.3 (C-1), 130.8 (C-2, 6), 117.8 (C-3, 5), 157.6 (C-4), 39.4 (C-7), 64.4 (C-8), 102.6 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.4 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.6 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为淫羊藿次苷 D₂。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 287 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{13}H_{18}O_7$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.33 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-3), 7.25 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-5), 7.21 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-6), 7.03 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4), 4.87 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.78 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-7a), 4.58 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-7b), 3.90 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.71 (1H, dd, $J = 12.0, 5.5$ Hz, H-6'b), 3.50 (1H, m, H-2'), 3.47 (1H, m, H-3'), 3.43 (1H, m, H-5'), 3.41 (1H, m, H-4'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 157.2 (C-1), 132.2 (C-2), 130.0 (C-3), 123.7 (C-4), 129.9 (C-5), 117.1 (C-6), 61.0 (C-7), 103.4 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.4 (C-4'), 78.3 (C-5'), 62.6 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为水杨苷。

化合物 **11**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 403 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{18}H_{26}O_{10}$ 。 1H -NMR (500 MHz,

CD_3OD) δ : 7.43 (2H, m, H-3, 5), 7.33 (2H, m, H-2, 6), 7.28 (1H, m, H-4), 5.03 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-1''), 4.89 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-7a), 4.85 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 4.66 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-7b), 4.33 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-2''), 3.98 (1H, m, H-6'a), 3.90 (1H, m, H-4''b), 3.67 (1H, m, H-4''a), 3.61 (1H, m, H-6'b), 3.60 (2H, s, H₂-5''), 3.37 (1H, m, H-4'), 3.35 (1H, m, H-3'), 3.34 (1H, m, H-5'), 3.29 (1H, m, H-2'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 139.0 (C-1), 129.3 (C-2, 6), 129.3 (C-3, 5), 128.7 (C-4), 71.8 (C-7), 103.2 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.8 (C-4'), 77.0 (C-5'), 68.7 (C-6'), 111.0 (C-1''), 78.1 (C-2''), 80.6 (C-3''), 75.0 (C-4''), 65.6 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为淫羊藿次苷 F₂。

化合物 **12**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 387 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{19}H_{30}O_8$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.17 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7), 6.19 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8), 4.34 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.92 (1H, m, H-3), 3.86 (1H, m, H-6'a), 3.67 (1H, dd, $J = 12.0, 5.0$ Hz, H-6'b), 3.35 (1H, m, H-3'), 3.29 (1H, m, H-4'), 3.27 (1H, m, H-5'), 3.13 (1H, m, H-2'), 2.41 (1H, dd, $J = 15.0, 8.5$ Hz, H-4a), 2.29 (3H, s, 10-CH₃), 1.81 (1H, dd, $J = 15.0, 8.5$ Hz, H-4b), 1.75 (1H, m, H-2a), 1.42 (1H, m, H-2b), 1.21 (3H, s, 13-CH₃), 1.20 (3H, s, 12-CH₃), 0.96 (3H, s, 11-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 36.0 (C-1), 45.2 (C-2), 72.7 (C-3), 38.2 (C-4), 68.4 (C-5), 71.1 (C-6), 145.3 (C-7), 133.8 (C-8), 200.2 (C-9), 27.4 (C-10), 29.5 (C-11), 25.5 (C-12), 20.2 (C-13), 102.9 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.6 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为淫羊藿次苷 B₂。

化合物 **13**: 无色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 123 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_6H_6N_2O$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 9.02 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-2), 8.69 (1H, dd, $J = 3.5, 1.5$ Hz, H-6), 8.29 (1H, m, H-4), 7.54 (1H, ddd, $J = 8.0, 5.0, 1.0$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 149.5 (C-2), 131.4 (C-3), 137.3 (C-4), 125.1 (C-5), 152.8 (C-6), 169.8 (C=O)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为烟酰胺。

化合物 **14**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 111 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_6H_6O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD)

δ : 7.85 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-4, 5), 6.77 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3, 6); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 161.9 (C-1, 2), 132.6 (C-4, 5), 115.6 (C-3, 6)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为邻苯二酚。

化合物 **15**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 126 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.02 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-6), 7.37 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-3), 7.24 (1H, dd, J = 8.5, 2.5 Hz, H-4), 4.59 (2H, s, CH_2); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 154.7 (C-2), 123.3 (C-3), 125.0 (C-4), 152.4 (C-5), 137.2 (C-6), 65.2 (CH_2OH)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为 5-羟基-2-羟甲基吡啶。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局. 中华本草 (第9卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] Zheng J, Zhao Y, Lun Q, *et al.* *Corydalis edulis* Maxim. promotes insulin secretion via the activation of protein Kinase Cs (PKCs) in mice and pancreatic β cells [J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 40454.
- [3] Srivastava J N, Chaudhury D N. Dihydroisocoumarins. IV. Reaction with N-bromosuccinimide. A new route to some isocoumarin syntheses [J]. *J Org Chem*, 1962, 27(12): 4337-4341.
- [4] Morimoto T, Fujioka M, Fuji K, *et al.* Rh (I)-catalyzed CO gas-free carbonylative cyclization of organic halides with tethered nucleophiles using aldehydes as a substitute for carbon monoxide [J]. *J Organomet Chem*, 2007, 692(1): 625-634.
- [5] Su Y, Li S, Li N, *et al.* Seven alkaloids and their antibacterial activity from *Hypocoum erectum* L. [J]. *J Med Plants Res*, 2011, 5(22): 5428-5432.
- [6] Awuah E, Capretta A. Strategies and synthetic methods directed toward the preparation of libraries of substituted isoquinolines [J]. *J Org Chem*, 2010, 75(16): 5627-5634.
- [7] Xie C, Veitch N C, Houghton P J, *et al.* Flavonoid glycosides and isoquinolinone alkaloids from *Corydalis bungeana* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(22): 3041-3047.
- [8] 赵凯, 姜勇, 薛培凤. 国产肉桂的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(17): 2358-2363.
- [9] 王威, 刘小红, 高华, 等. 东北铁线莲地上部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(17): 2440-2446.
- [10] 高燕萍, 钟国跃, 沈云亨. 黄花角蒿的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(5): 712-716.
- [11] Kitajima J, Ishikawa T, Tanaka Y, *et al.* Water-soluble constituents of fennel. V. glycosides of aromatic compounds [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(10): 1587-1590.
- [12] 刘树民, 王宇, 张洪财, 等. 诺丽果的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(11): 2150-2153.
- [13] Itoh A, Tanahashi T, Nagakura N. Two phenolic glucosides and an iridoid glucoside from *Alangium platanifolium* var. *trilobum* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(1): 161-164.
- [14] 姜海, 杨柳, 邢绪东, 等. 苍耳子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(1): 47-51.
- [15] 刘晖晖, 于永明, 张涛, 等. 半边铁角蕨化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2017, 52(2): 100-104.
- [16] 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.
- [17] 邹妍, 张蕾, 续洁琨, 等. 地黄地上部分中一个新苯甲醛类化合物 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(7): 1316-1319.
- [18] 杨建华, 胡君萍, 热娜, 等. 人工栽培盐生肉苁蓉的化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(11): 1663-1665.