

地骨皮化学成分研究

陈辉^{1,2}, 曹兵¹, 朱莹¹, 孔江波¹, 张艳丽^{1,2}, 曹彦刚^{1,2}, 孙彦君^{1,2}, 冯卫生^{1,2*}

1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046

2. 河南中医药大学 呼吸疾病诊疗与新药研发河南省协同创新中心, 河南 郑州 450046

摘要: 目的 研究地骨皮(枸杞 *Lycium chinense* 根皮)的化学成分。方法 利用大孔树脂, 正、反相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 及制备液相进行分离纯化, 根据波谱数据及理化性质鉴定化合物结构。结果 从地骨皮 95%乙醇提取物中分离鉴定 18 个化合物, 分别鉴定为大麻酰胺 G (1)、茄根酰胺甲 (2)、7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-*N*²,*N*³-bis (4-hydroxyphenethyl)-6-methoxy-1,2-dihydronaphthalene-2,3-dicarboxamide (3)、2-羟甲基-5-羟基-吡啶 (4)、4-羟基-3,5-二甲氧基-苯酚 (5)、绿原酸乙酯 (6)、阿魏酸十二烷基酯 (7)、邻苯二甲酸(2,5-二甲基己基)二酯 (8)、二氢红花菜豆酸 3'-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (9)、苯乙醇吡喃木糖基-(1→6)-吡喃葡萄糖苷 (10)、2-苯乙基-α-*L*-吡喃阿拉伯糖基-(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (11)、它乔糖苷 (12)、丁香酸葡萄糖苷 (13)、异东莨菪苷 (14)、东莨菪苷 (15)、地骨皮苷甲 (16)、(+)-南烛木树脂酚-3α-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (17)、(-)-南烛木树脂酚-3α-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (18)。结论 化合物 1~5、7~13 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 1~14 首次从该植物中分离得到。

关键词: 地骨皮; 大麻酰胺 G; 茄根酰胺甲; 异东莨菪苷; 东莨菪苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)06-1299-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.06.005

Chemical constituents from root bark of *Lycium chinense*

CHEN Hui^{1,2}, CAO Bing¹, ZHU Ying¹, KONG Jiang-bo¹, ZHANG Yan-li^{1,2}, CAO Yan-gang^{1,2}, SUN Yan-jun^{1,2}, FENG Wei-sheng^{1,2}

1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

2. Collaborative Innovation Center for Respiratory Disease Diagnosis and Treatment & New Drug Research and Development of Henan Province, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the root bark of *Lycium chinense*. **Methods** The compounds were isolated and purified by various column chromatographies, and their structures were identified by physicochemical properties and spectroscopic data. **Results** Eighteen compounds were isolated from the EtOH extract of the root bark of *L. chinense*, which were identified as cannabisin G (1), melongenamide A (2), 7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-*N*²,*N*³-bis(4-hydroxyphenethyl)-6-methoxy-1,2-dihydronaphthalene-2,3-dicarboxamide (3), 2-methylol-5-hydroxy-pyridine (4), 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenol (5), ethyl chlorogenate (6), dodecyl ferulate (7), phthalic acid-bis-(2,5-dimethylhexyl) ester (8), dihydrophaseic acid 3'-*O*-β-*D*-glucopyranoside (9), phenethyl alcohol xylopyranosyl-(1→6)-glucopyranoside (10), 2-phenylethyl-α-*L*-arabinopyranosyl-(1→6)-β-*D*-glucopyranoside (11), tachioside (12), glucosyringic acid (13), isoscopoletin-β-*D*-glucoside (14), scopoletin (15), digupigan A (16), (+)-lyoniresinol-3α-*O*-β-*D*-glucopyranoside (17), and (-)-lyoniresinol-3α-*O*-β-*D*-glucopyranoside (18). **Conclusion** Compounds 1—5 and 7—13 are isolated from this genus for the first time. Compounds 1—14 are isolated from this plant for the first time.

Key words: root bark of *Lycium chinense*; cannabisin G; melongenamide A; isoscopoletin-β-*D*-glucoside; scopoletin

地骨皮为茄科枸杞属植物枸杞 *Lycium chinense* Mill. 或宁夏枸杞 *Lycium barbarum* L. 的干燥根皮, 为常用中药, 具有凉血除蒸、清肺降火之功效, 用

于阴虚潮热、骨蒸盗汗、肺热咳嗽、咳血、衄血、内热消渴等^[1]。地骨皮中的主要化学成分包括生物碱、黄酮、蒽醌、木脂素及有机酸类等, 现代药理

收稿日期: 2018-10-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21602047); 河南省高等学校青年骨干教师资助计划 (2017GGJS-081)

作者简介: 陈辉, 男, 博士, 副教授, 从事中药活性成分研究。E-mail: chh701@163.com

*通信作者 冯卫生, 男, 博士生导师, 教授, 从事中药活性成分研究。E-mail: fwsh@hactcm.edu.cn

研究表明其具有降血压、降血糖、调血脂、抗菌及抗病毒等活性^[2-5]。目前对地骨皮的研究多集中于降血糖方面,而对其调血脂作用的研究较少。本课题组前期研究表明,地骨皮乙醇提取物中的醋酸乙酯和正丁醇部位可显著改善 HepG2 细胞中的脂质堆积,在体外显示出显著的调血脂活性,活性部位中的部分化合物在降低三酰甘油(TG)方面优于阳性对照药辛伐他汀^[6]。为进一步阐明地骨皮调血脂活性部位的药效物质基础,本实验继续对地骨皮乙醇提取物的醋酸乙酯和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 18 个化合物,包括 4 个生物碱类:大麻酰胺 G (cannabisin G, **1**)、茄根酰胺甲(melongenamide A, **2**)、7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-*N*²,*N*³-bis (4-hydroxyphenethyl)-6-methoxy-1,2-dihydronaphthalene-2,3-dicarboxamide (**3**)、2-羟甲基-5-羟基-吡啶(2-methylol-5-hydroxypyridine, **4**); 4 个酚类化合物: 4-羟基-3,5-二甲氧基-苯酚(4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenol, **5**)、绿原酸乙酯(ethyl chlorogenate, **6**)、阿魏酸十二烷基酯(dodecyl ferulate, **7**)、邻苯二甲酸(2,5-二甲苯基)二酯[phthalic acid-bis-(2,5-dimethylhexyl) ester, **8**]; 10 个苷类化合物: 二氢红花菜豆酸 3'-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(dihydrophaseic acid 3'-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **9**)、苯乙醇吡喃木糖基-(1→6)-吡喃葡萄糖苷(phenethyl alcohol xylopyranosyl-(1→6)-glucopyranoside, **10**)、2-苯乙基-α-*L*-吡喃阿拉伯糖基-(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷[2-phenylethyl-α-*L*-arabinopyranosyl-(1→6)-β-*D*-glucopyranoside, **11**]、它乔糖苷(tachioside, **12**)、丁香酸葡萄糖苷(glucosyringic acid, **13**)、异东莨菪苷(isoscoploletin-β-*D*-glucoside, **14**)、东莨菪苷(scoploletin, **15**)、地骨皮苷甲(digupigan A, **16**)、(+)-南烛木树脂酚-3α-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷[(+)-lyoniresinol-3α-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **17**]、(-)-南烛木树脂酚-3α-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷[(-)-lyoniresinol-3α-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **18**]。其中,化合物 **1**~**5**、**7**~**13** 为首次从该属植物中分离得到,化合物 **1**~**14** 首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Autopol IV 全自动旋光仪(美国鲁道夫公司); Bruker AVANCE III 500 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Bruker maxis HD 型飞行时间质谱(德国 Bruker 公司); N-1000 型旋转蒸发仪(上海爱朗仪

器有限公司); SHB-B95A 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司); DFZ-3 型真空干燥箱(上海医用恒温设备厂); 赛谱锐思 LC52 型高压制备液相色谱仪(赛谱锐思北京科技有限公司, SP-5030 型半制备型高压输液泵, UV200 型紫外检测器, Easychrom 型色谱工作站; 色谱柱为 YMC-Pack ODS-A, 250 mm×20 mm, 5 μm); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄、柱色谱硅胶(200~300 目, 青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20(Pharmacia Biotech 公司); ODS (40~60 μm, YMC); 大孔树脂 Diaion HP-20(日本三菱化学); 甲醇, 色谱纯(天津市四友精细化学品有限公司); 其他试剂均为分析级。

地骨皮于 2013 年 9 月采自于河南省荥阳市,经河南中医药大学药学院陈随清教授鉴定为枸杞 *Lycium chinense* Mill. 的根皮,标本(20130916B)存于河南中医药大学中药化学研究室。

2 提取与分离

地骨皮 25 kg, 95%乙醇回流提取 3 次,滤过,合并提取液,减压浓缩,得浸膏 1 070 g。浸膏加水混悬,依次用石油醚、醋酸乙酯以及正丁醇萃取,减压回收溶剂,得石油醚部位(70 g)、醋酸乙酯部位(52 g)及正丁醇部位(302 g)。醋酸乙酯部位经硅胶柱色谱分离,依次用二氯甲烷-甲醇(100:0→0:100)梯度洗脱,得到 8 个馏份(Fr. 1~8)。Fr. 1 (4.8 g)经硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(15:1→3:1)洗脱,得到 5 个亚馏份(Fr. 1-1~1-5)。Fr. 1-3 经反复硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 10:1→5:1)洗脱,结合制备薄层色谱(石油醚-醋酸乙酯 7:1)得化合物 **7** (29.4 mg) 和 **8** (3.6 mg)。Fr. 4 (3.2 g)经硅胶柱色谱分离,醋酸乙酯-乙醇-水(50:2:1)洗脱,得到 4 个亚馏份(Fr. 4-1~4-4)。Fr. 4-2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化(甲醇),再经制备型 HPLC 制备(45%甲醇-水)得到化合物 **1** (7.0 mg) 和 **6** (43.5 mg)。Fr. 7 (2.1 g)经硅胶柱色谱分离,醋酸乙酯-乙醇-水(30:2:1)洗脱,得到 3 个亚馏份(Fr. 7-1~7-3)。Fr. 7-3 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化(甲醇),再经制备型 HPLC 制备(25%甲醇-水)得到化合物 **2** (1.6 mg) 和 **3** (1.8 mg)。正丁醇部位经大孔树脂 Diaion HP-20 柱色谱分离,依次水、10%乙醇-水、30%乙醇-水、50%乙醇-水、95%乙醇-水梯度洗脱,得到 5 个馏份(Fr. A~E)。Fr. B (7.8 g, 10%乙醇-水洗脱部位)经硅胶柱色谱分离,醋酸乙酯-乙醇-水(3:2:1)洗脱,得到 4

个亚馏份 (Fr. B-1~B-4)。Fr. B-3 制备型 HPLC 制备 (7% 甲醇-水) 得到化合物 **5** (2.1 mg)、**9** (21.3 mg) 和 **16** (1.2 mg)。Fr. C (15.4 g, 30% 乙醇-水洗脱部位) 经反相硅胶柱色谱 (10%~90% 甲醇-水, 梯度洗脱) 得到 7 个亚馏份 (Fr. C-1~C-7)。Fr. C-1 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化 (甲醇), 再经制备型 HPLC 制备 (15% 甲醇-水) 得到化合物 **4** (4.3 mg)、**12** (5.2 mg) 和 **13** (1.7 mg)。Fr. C-2 经硅胶柱色谱分离, 醋酸乙酯-乙醇-水 (8:2:1) 洗脱, 得到 5 个亚馏份 (Fr. C-2-1~C-2-5)。Fr. C-2-2 经制备型 HPLC 制备 (25% 甲醇-水) 得到化合物 **14** (9.5 mg)、**15** (125.3 mg)、**17** (28.2 mg) 和 **18** (22.0 mg)。Fr. C-2-3 经制备型 HPLC 制备 (18% 甲醇-水) 得到化合物 **10** (4.2 mg) 和 **11** (10.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 625 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.82 (2H, s, H-7, 7'), 7.16 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 2'), 7.03 (2H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6, 6'), 6.80 (4H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2'', 6'', 2''', 6'''), 6.78 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5, 5'), 6.60 (4H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3'', 5'', 3''', 5'''), 3.73 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.38 (2H, m, H-8''a, 8'''a), 3.18 (2H, m, H-8''b, 8'''b), 2.43 (2H, m, H-7''a, 7'''a), 2.36 (2H, m, H-7''b, 7'''b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 128.0 (C-1, 1'), 113.5 (C-2, 2'), 149.0 (C-3, 3'), 149.9 (C-4, 4'), 116.4 (C-5, 5'), 126.3 (C-6, 6'), 142.1 (C-7, 7'), 127.3 (C-8, 8'), 167.9 (C-9, 9'), 131.0 (C-1'', 1'''), 130.7 (C-2'', 6'', 2''', 6'''), 116.2 (C-3'', 5'', 3''', 5'''), 156.8 (C-4', 4'''), 56.3 (3, 3'-OCH₃), 42.9 (C-8''), 35.5 (C-7'')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为大麻酰胺 G。

化合物 **2**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 655 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.26 (1H, s, H-7), 6.94 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2'', 6''), 6.82 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2''', 6'''), 6.75 (1H, s, H-2), 6.72 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.66 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3'', 5''), 6.64 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3''', 5'''), 6.58 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.36 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 4.84 (1H, overlap, H-7'), 3.91 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.74 (3H, s, 3-OCH₃), 3.66 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-8'), 3.55 (3H, s, 5-OCH₃), 3.35 (2H, m, H-8''), 3.16 (2H, m, H-8'''), 2.66 (2H, m, H-7''), 2.52 (2H, m, H-7'''); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 125.3 (C-1), 109.1

(C-2), 143.3 (C-3), 149.2 (C-4), 147.0 (C-5), 121.0 (C-6), 135.3 (C-7), 126.5 (C-8), 170.0 (C-9), 136.0 (C-1'), 112.4 (C-2'), 148.8 (C-3'), 146.1 (C-4'), 115.8 (C-5'), 121.0 (C-6'), 41.3 (C-7'), 50.2 (C-8'), 174.0 (C-9'), 131.4 (C-1''), 130.8 (C-2'', 6''), 116.2 (C-3'', 5''), 156.8 (C-4''), 35.6 (C-7''), 42.8 (C-8''), 131.1 (C-1'''), 130.7 (C-2''', 6'''), 116.2 (C-3''', 5'''), 156.8 (C-4'''), 35.5 (C-7'''), 42.4 (C-8'''), 56.8 (3-OCH₃), 60.8 (5-OCH₃), 56.3 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为茄根酰胺甲。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 625 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{36}H_{36}N_2O_8$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.26 (1H, s, H-7), 6.97 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2'', 6''), 6.87 (1H, s, H-2), 6.82 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2''', 6'''), 6.69 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.68 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3'', 5''), 6.64 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3''', 5'''), 6.67 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 4.33 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7'), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 3.74 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.67 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-8'), 3.39 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-8''), 3.23 (2H, $J = 7.0$ Hz, H-8'''), 2.69 (2H, m, H-7''), 2.47 (2H, $J = 7.0$ Hz, H-7'''); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 125.3 (C-1), 113.7 (C-2), 148.7 (C-3), 146.8 (C-4), 117.8 (C-5), 131.2 (C-6), 135.2 (C-7), 128.1 (C-8), 171.0 (C-9), 136.5 (C-1'), 113.1 (C-2'), 149.4 (C-3'), 157.4 (C-4'), 116.5 (C-5'), 121.9 (C-6'), 48.2 (C-7'), 51.5 (C-8'), 175.1 (C-9'), 131.9 (C-1''), 131.3 (C-2'', 6''), 116.8 (C-3'', 5''), 157.4 (C-4''), 36.2 (C-7''), 43.2 (C-8''), 131.7 (C-1'''), 131.2 (C-2''', 6'''), 116.8 (C-3''', 5'''), 157.3 (C-4'''), 36.0 (C-7'''), 42.9 (C-8'''), 57.2 (3-OCH₃), 56.9 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为 7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)- N^2, N^3 -bis (4-hydroxyphenethyl)-6-methoxy-1,2-dihydronaphthalene-2,3-dicarboxamide。

化合物 **4**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 124 $[M-H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.00 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 7.35 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3), 7.23 (1H, dd, $J = 8.5, 2.8$ Hz, H-4), 4.58 (2H, s, CH₂OH); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 154.7 (C-2), 123.3 (C-3), 125.0 (C-4), 152.4 (C-5), 137.3 (C-6), 65.2 (CH₂OH)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为 2-羟甲基-5-羟基-吡啶。

化合物 **5**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 171 $[M+H]^+$,

分子式为 $C_8H_{10}O_4$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.35 (2H, s, H-2, 6), 3.90 (6H, s, 3, 5- OCH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 147.4 (C-1, 3, 5), 106.9 (C-2, 6), 140.0 (C-4), 55.4 (3, 5- OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为 4-羟基-3,5-二甲氧基-苯酚。

化合物 **6**: 淡黄色固体, ESI-MS m/z : 405 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.52 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7'), 7.02 (1H, brs, H-2'), 6.93 (1H, d, J = 8.1, H-6'), 6.77 (1H, d, J = 8.1, H-5'), 6.21 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8'), 5.26 (1H, m, H-3), 4.13 (2H, m, H-8), 4.13 (1H, m, H-5), 3.72 (1H, m, H-4), 2.11~2.21 (2H, m, H-6), 1.97~2.11 (2H, m, H-2), 1.23 (3H, t, J = 7.1 Hz, H-9); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 75.7 (C-1), 38.0 (C-2), 72.2 (C-3), 72.6 (C-4), 70.4 (C-5), 38.0 (C-6), 174.9 (C-7), 62.5 (C-8), 14.3 (C-9), 127.6 (C-1'), 115.1 (C-2'), 146.9 (C-3'), 149.7 (C-4'), 116.5 (C-5'), 122.9 (C-6'), 147.2 (C-7'), 115.0 (C-8'), 168.3 (C-9')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为绿原酸乙酯。

化合物 **7**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 385 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{22}H_{34}O_4$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.58 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 7.04 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6), 7.01 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.89 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.27 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 4.17 (1H, t, J = 6.8 Hz, H-1'), 3.90 (3H, s, 3- OCH_3), 1.63~1.69 (4H, m, H-2', 3'), 1.23~1.34 (18H, m, H-4'~11'), 1.86 (3H, s, H-12'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 127.0 (C-1), 109.7 (C-2), 147.9 (C-3), 146.7 (C-4), 114.7 (C-5), 123.0 (C-6), 144.6 (C-7), 115.6 (C-8), 167.4 (C-9), 64.6 (C-1'), 22.7~29.6 (C-2'~9'), 31.9 (C-10'), 22.7 (C-11'), 14.1 (C-12'), 55.9 (3- OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为阿魏酸十二烷基酯。

化合物 **8**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 391 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{24}H_{38}O_4$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.71 (2H, m, H-3, 6), 7.61 (2H, m, H-4, 5), 4.21 (4H, m, H-1', 1''), 1.70 (2H, m, H-2', 2''), 1.40 (4H, m, H-3', 3''), 1.28~1.36 (8H, m, H-4', 5', 4'', 5''), 0.92 (12H, t, J = 7.5 Hz, $4 \times CH_3$); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 169.4 ($2 \times C = O$), 133.6 (C-1, 2), 129.8 (C-3, 6), 132.4 (C-4, 5), 69.1 (C-1', 1''), 40.1 (C-2', 2''), 30.1 (C-3', 3''), 24.9 (C-4', 4''), 24.0 (C-5',

5''), 14.4 (C-6', 6''), 31.6 (2', 2''- CH_3), 11.4 (6', 6''- CH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为邻苯二甲酸 (2,5-二甲基己基) 二酯。

化合物 **9**: 白色粉末, 5%香草醛-硫酸显黄色, ESI-MS m/z : 467 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{32}O_{10}$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.97 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-4), 6.52 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-5), 5.75 (1H, s, H-2), 4.35 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1''), 4.26 (1H, tt, J = 10.5, 7.0 Hz, H-3'), 3.85 (1H, dd, J = 11.8, 1.4 Hz, H-6''a), 3.79 (1H, dd, J = 7.4, 1.9 Hz, H-7'_{exo}), 3.75 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-7'_{endo}), 3.65 (1H, dd, J = 11.8, 5.3 Hz, H-6''b), 3.34 (1H, m, H-3''), 3.28 (1H, m, H-5''), 3.24 (1H, m, H-4''), 3.12 (1H, dd, J = 9.1, 7.8 Hz, H-2''), 2.19 (1H, dd, J = 13.7, 7.0 Hz, H-4'a), 2.08 (3H, s, H-6), 1.99 (1H, dd, J = 13.7, 7.0 Hz, H-2'a), 1.81 (1H, m, H-4'e), 1.79 (1H, m, H-2'e), 1.16 (3H, s, 9'- CH_3), 0.93 (3H, s, 10'- CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 169.6 (C-1), 119.2 (C-2), 151.6 (C-3), 135.2 (C-4), 131.9 (C-5), 21.3 (C-6), 49.7 (C-1'), 42.8 (C-2'), 73.8 (C-3'), 42.9 (C-4'), 87.6 (C-5'), 77.1 (C-7'), 83.2 (C-8'), 16.3 (10'- CH_3), 19.7 (9'- CH_3), 103.1 (C-1''), 75.1 (C-2''), 78.0 (C-3''), 71.7 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.8 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为二氢红花菜豆酸 3'- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 425 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{18}H_{26}O_{10}$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.41 (2H, d, J = 7.4 Hz, H-2, 6), 7.32 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-3, 5), 7.25 (1H, t, J = 7.4 Hz, H-4), 4.90 (1H, d, J = 11.8 Hz, H-7b), 4.66 (1H, d, J = 11.8 Hz, H-7a), 4.35 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 4.33 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-1''), 3.23~4.12 (11H, m, sugar-H); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 139.1 (C-1), 129.3 (C-3, 5), 129.2 (C-2, 6), 128.6 (C-4), 71.9 (C-7), 103.4 (C-1'), 74.2 (C-2'), 77.0 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.0 (C-5'), 69.5 (C-6'), 105.2 (C-1''), 75.1 (C-2''), 77.0 (C-3''), 71.7 (C-4''), 66.7 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为苯乙醇吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 417 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{19}H_{28}O_{10}$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.25 (4H, m, H-2, 3, 5, 6), 7.16 (1H, m, H-4), 4.30 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''), 4.28 (1H, d, J =

7.6 Hz, H-1'), 3.18~4.09 (11H, m, sugar-H), 3.77 (2H, m, H-8), 2.92 (2H, m, H-7); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 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'), 71.8 (C-4'), 76.9 (C-5'), 69.4 (C-6'), 105.1 (C-1''), 74.1 (C-2''), 76.9 (C-3''), 71.5 (C-4''), 66.7 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为 2-苯乙基- α -L-吡喃阿拉伯糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **12**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 325 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_8$; ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.82 (1H, brs, H-2), 6.70 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.60 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6), 4.76 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 3.32~4.33 (6H, m, H-2'~6'), 3.85 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 152.8 (C-1), 103.8 (C-2), 149.3 (C-3), 143.0 (C-4), 116.0 (C-5), 110.0 (C-6), 103.8 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.6 (C-6'), 56.4 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为它乔糖苷。

化合物 **13**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 383 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$; ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.35 (2H, s, H-2, 6), 5.50 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.90 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.20~3.75 (6H, m, H-2'~6'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 169.2 (C = O), 127.7 (C-1), 108.6 (C-2, 6), 154.0 (C-3, 5), 140.0 (C-4), 104.6 (C-1'), 75.7 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.5 (C-6'), 56.8 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为丁香酸葡萄糖苷。

化合物 **14**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 377 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$; ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.89 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.20 (1H, s, H-8), 7.17 (1H, s, H-5), 6.29 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 5.06 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.38~3.91 (6H, m, H-2'~6'), 3.88 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 163.5 (C-2), 114.6 (C-3), 148.3 (C-4), 110.8 (C-5), 145.6 (C-6), 151.8 (C-7), 102.1 (C-8), 114.6 (C-9), 150.7 (C-10), 105.3 (C-1'), 74.7 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.2 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.4 (C-6'), 57.1 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为异东莨菪苷。

化合物 **15**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 377 $[\text{M} +$

$\text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$; ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.95 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.29 (1H, s, H-8), 7.15 (1H, s, H-5), 6.32 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 5.33 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-1'), 3.38~3.91 (6H, m, H-2'~6'), 3.80 (3H, s, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 160.4 (C-2), 113.3 (C-3), 144.1 (C-4), 109.7 (C-5), 145.9 (C-6), 149.9 (C-7), 103.0 (C-8), 148.9 (C-9), 112.3 (C-10), 99.6 (C-1'), 73.0 (C-2'), 77.1 (C-3'), 69.6 (C-4'), 76.7 (C-5'), 60.6 (C-6'), 56.0 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为东莨菪苷。

化合物 **16**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 457 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$; ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.64 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.61 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2), 6.49 (1H, dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, H-6), 4.63 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 4.16 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 2.94~3.94 (11H, m, sugar-H), 3.72 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 150.9 (C-1), 102.5 (C-2), 148.0 (C-3), 141.5 (C-4), 115.5 (C-5), 108.1 (C-6), 104.3 (C-1'), 73.6 (C-2'), 76.7 (C-3'), 70.0 (C-4'), 75.9 (C-5'), 68.8 (C-6'), 101.7 (C-1''), 73.4 (C-2''), 76.7 (C-3''), 70.0 (C-4''), 65.8 (C-5''), 55.7 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **16** 为地骨皮苷甲。

化合物 **17**: 白色粉末, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +53^\circ$ (c 0.1, MeOH); ESI-MS m/z : 605 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{13}$; ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.57 (1H, s, H-8), 6.42 (1H, s, H-2', 6'), 4.41 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-4), 4.28 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.89 (1H, dd, $J = 10.0, 5.5$ Hz, H-3 $\alpha\alpha$), 3.84 (3H, s, 7-OCH₃), 3.12~3.82 (6H, m, H-2''~6''), 3.73 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.63 (1H, m, H-2 $\alpha\alpha$), 3.54 (1H, dd, $J = 10.9, 6.6$ Hz, H-2 $\alpha\beta$), 3.44 (1H, dd, $J = 10.0, 4.0$ Hz, H-3 $\alpha\beta$), 3.33 (3H, s, 5-OCH₃), 2.70 (1H, dd, $J = 15.2, 4.7$ Hz, H-1 α), 2.60 (1H, dd, $J = 15.2, 11.4$ Hz, H-1 β), 2.07 (1H, m, H-3), 1.69 (1H, m, H-2); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 33.8 (C-1), 40.5 (C-2), 66.2 (C-2 α), 46.7 (C-3), 71.4 (C-3 α), 42.8 (C-4), 147.5 (C-5), 138.9 (C-6), 148.6 (C-7), 107.8 (C-8), 130.2 (C-9), 126.4 (C-1'), 106.9 (C-2', 6'), 148.9 (C-3', 5'), 139.3 (C-4'), 104.8 (C-1''), 75.2 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.6 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.8 (C-6''), 60.1 (5-OCH₃), 56.6 (7-OCH₃), 56.8 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道

的基本一致^[23], 故鉴定化合物 **17** 为 (+)-南烛木树脂酚-3 α -O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **18**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ -61° (c 0.1, MeOH); ESI-MS m/z : 605 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{28}H_{38}O_{13}$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.57 (1H, s, H-8), 6.41 (1H, s, H-2', 6'), 4.22 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-4), 4.13 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1''), 3.86 (1H, dd, J = 10.0, 5.2 Hz, H-3 $\alpha\alpha$), 3.84 (3H, s, 7-OCH₃), 3.12~3.70 (6H, m, H-2''~6''), 3.74 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.58 (3H, m, H-2 α , 3 $\alpha\beta$), 3.31 (3H, s, 5-OCH₃), 2.60 (2H, m, H-1), 2.12 (1H, m, H-3), 1.69 (1H, m, H-2); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 33.8 (C-1), 41.2 (C-2), 66.1 (C-2 α), 46.5 (C-3), 71.5 (C-3 α), 43.2 (C-4), 147.5 (C-5), 138.8 (C-6), 148.6 (C-7), 107.7 (C-8), 130.2 (C-9), 126.2 (C-1'), 107.0 (C-2', 6'), 148.9 (C-3', 5'), 139.4 (C-4'), 104.2 (C-1''), 75.0 (C-2''), 78.1 (C-3''), 71.9 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.6 (C-6''), 60.1 (5-OCH₃), 56.6 (7-OCH₃), 56.9 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **18** 为 (-)-南烛木树脂酚-3 α -O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] Qian D, Zhao Y X, Yang G, *et al.* Systematic review of chemical constituents in the genus *Lycium* (Solanaceae) [J]. *Molecules*, 2017, 22(6): 911.
- [3] Yang Y N, An Y W, Zhan Z L, *et al.* Nine new compounds from the root bark of *Lycium chinense* and their α -glucosidase inhibitory activity [J]. *RSC Adv*, 2017, 7(2): 805-812.
- [4] 孟令杰, 刘百联, 张 英, 等. 地骨皮化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(15): 2139-2142.
- [5] Yao X, Peng Y, Xu L J, *et al.* Phytochemistry and biological studies of *Lycium* medicinal plants [J]. *Chem Biodivers*, 2011, 8(6): 976-1010.
- [6] Chen H, Li Y J, Sun Y J, *et al.* Lignanamide with potent antihyperlipidemic activities from the root bark of *Lycium chinense* [J]. *Fitoterapia*, 2017, 122: 119-125.
- [7] 杨炳友, 刘 艳, 王 欣, 等. 洋金花种子的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2013, 44(14): 1877-1880.
- [8] Sun J, Gu Y F, Su X Q, *et al.* Anti-inflammatory lignanamide from the root of *Solanum melongena* L. [J]. *Fitoterapia*, 2014, 98: 110-116.
- [9] Dellagreca M, Previtera L, Purcaro R, *et al.* cinnamic acid amides and lignanamide from *Aptenia cordifolia* [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62(12): 2877-2882.
- [10] 杨建华, 胡君萍, 热娜·卡斯木, 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.
- [11] 左月明, 张忠立, 杨雅琴, 等. 梔子化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(2): 225-227.
- [12] 李汝鑫, 程锦堂, 焦梦娇, 等. 钩藤叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(8): 1499-1505.
- [13] Jayaprakasam B, Vanisree M, Zhang Y, *et al.* Impact of alkyl esters of caffeic and ferulic acids on tumor cell proliferation, cyclooxygenase enzyme, and lipid peroxidation [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(1): 5375-5381.
- [14] 石心红, 徐德然, 孔令义. 准噶尔大戟叶化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 686-689.
- [15] Rho T, Yoon K D. Chemical constituents of *Nelumbo nucifera* seeds [J]. *Nat Prod Sci*, 2017, 23(4): 253-257.
- [16] Otsuka H, Takeda Y, Yamasaki K. Xyloglucosides of benzyl and phenethyl alcohols and Z-hex-3-en-1-ol from leaves of *Alangium platanifolium* var. *trilobum* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(11): 3681-3683.
- [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.
- [18] 苏东敏, 唐文照, 庾石山, 等. 薄叶山柑水溶性化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(9): 1021-1023.
- [19] 李 军, 姜 勇, 屠鹏飞. 密花远志的化学成分研究 (II) [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(1): 45-47.
- [20] 林 生, 肖永庆, 张启伟, 等. 滨蒿化学成分的研究 (III) [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(5): 429-431.
- [21] 郑黎花, 郝小江, 苑春茂, 等. 羊耳菊化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(4): 672-678.
- [22] 魏秀丽, 梁敬钰. 地骨皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2003, 34(7): 580-581.
- [23] 刘 锐, 庾石山, 裴月湖. 樱树叶的化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(16): 2063-2066.