

宽筋藤正丁醇部位的化学成分研究

詹煌¹, 陈佳倩¹, 朱梦贞¹, 张火娥¹, 万思媛¹, 黄丽萍², 黄慧莲^{1*}

1. 江西中医药大学 现代中药制剂教育部重点实验室, 江西 南昌 330004

2. 江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004

摘要: 目的 研究宽筋藤(中华青牛胆 *Tinospora sinensis* 藤茎)的化学成分。方法 利用硅胶、Sephadex LH-20 等柱色谱和半制备 HPLC 等进行分离和纯化, 根据波谱数据和理化性质对化合物的结构进行鉴定。结果 从宽筋藤的正丁醇萃取部位中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为紫丁香苷(1)、corchoionoside C(2)、3,4-二甲氧基苯基-β-D-吡喃葡萄糖苷(3)、肉桂醇-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(4)、3,4,5-三甲氧基苯酚-β-D-吡喃葡萄糖苷(5)、benzyl-β-D-glucopyranoside(6)、丁香酸(7)、3,5-二甲氧基苯甲酸-4-O-β-D-葡萄糖苷(8)、1,4-dihydroxymethyl-2,5-dimethoxy benzene(9)、1-[2-(furan-2-yl)-2-oxoethyl]pyrrolidin-2-one(10)、cordysinin B(11)、lyciumide A(12)、酪氨酸(13)、环(亮氨酸-异亮氨酸)(14)、表丁香树脂醇(15)、(+)-syringaresinol-4'-O-β-D-glucopyranoside(16)。结论 化合物 2、9~14 均为首次从青牛胆属植物中分离得到。

关键词: 宽筋藤; 中华青牛胆; 紫丁香苷; 环(亮氨酸-异亮氨酸); corchoionoside C; lyciumide A

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)03-0594-05

DOI:10.7501/j.issn.0253-2670.2020.03.007

Chemical constituents from *n*-butanol parts of *Tinosporae sinensis*

ZHAN Huang¹, CHEN Jia-qian¹, ZHU Meng-zhen¹, ZHANG Huo-e¹, WAN Si-yuan¹, HUANG Li-ping², HUANG Hui-lian¹

1. Key Laboratory of Modern Preparation of TCM, Ministry of Education, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. College of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from *n*-butanol parts of *Tinosporae Caulis*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 and semi-HPLC. The structures were identified by spectroscopic methods and physicochemical properties. **Results** Sixteen compounds were isolated and identified from the *n*-butanol parts of *Tinosporae Caulis* as syringin (1), corchoionoside C (2), 3,4-dimethoxyphenyl-β-D-glucopyranoside (3), cinnamol-O-β-D-glucopyranoside (4), 3,4,5-trimethoxyphenol-β-D-glucopyranoside (5), benzyl-β-D-glucopyranoside (6), syringic acid (7), 3,5-dimethoxybenzoic acid-4-O-β-D-glucoside (8), 1,4-dihydroxymethyl-2,5-dimethoxy benzene (9), 1-[2-(furan-2-yl)-2-oxoethyl]pyrrolidin-2-one (10), cordysinin B (11), lyciumide A (12), tyrosine (13), cyclo-(Leu-Ile) (14), (-)-episyringaresinol (15), and (+)-syringaresinol-4'-O-β-D-glucopyranoside (16). **Conclusion** Compounds 2 and 9—14 are isolated from *Tinospora* genus for the first time.

Key words: *Tinosporae Caulis*; *Tinospora sinensis* (Lour.) Merr.; syringin; cyclo-(Leu-Ile); corchoionoside C; lyciumide A

宽筋藤为防己科青牛胆属植物中华青牛胆 *Tinospora sinensis* (Lour.) Merr. 的藤茎, 藏医称为勒哲^[1], 具有清热解毒、祛风通络、镇心安神的功效, 是藏族地区民间用于防治衰老和阿尔兹海默病(AD)的有效药物, 也是 80 多种藏成药的基础方——玛奴西

汤的主要组成药物^[2]。《全国中草药汇编》^[3]中记载宽筋藤具有舒筋活络、祛风止痛等功效, 常用于风湿痹痛等疾病。现代药理实验研究表明, 宽筋藤具有抗炎、镇痛、抗氧化、抗糖尿病、抗菌、抗利什曼、免疫抑制等作用。本实验对宽筋藤的化学成分

收稿日期: 2019-08-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81660713); 江西省科技厅计划项目(20165BCB18006); 江西省科技厅计划项目(20172BCB22010)

作者简介: 詹煌(1992—), 在读硕士, 从事中药化学研究。E-mail: 916949635@qq.com

*通信作者 黄慧莲(1973—), 教授, 从事中药与天然药物化学研究。E-mail: huilianh@163.com

进行了研究,得到16个化合物,分别鉴定为紫丁香苷(**1**)、corchoionoside C(**2**)、3,4-二甲氧基苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷(3,4-dimethoxyphenyl- β -D-glucopyranoside, **3**)、肉桂醇-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(cinnamol-O- β -D-glucopyranoside, **4**)、3,4,5-三甲氧基苯酚- β -D-吡喃葡萄糖苷(3,4,5-trimethoxyphenol- β -D-glucopyranoside, **5**)、benzyl- β -D-glucopyranoside(**6**)、丁香酸(syringic acid, **7**)、3,5-二甲氧基苯甲酸-4-O- β -D-葡萄糖苷(3,5-dimethoxybenzoic acid-4-O- β -D-glucoside, **8**)、1,3-benzenediethanol-4,6-dimethoxy(**9**)、1-[2-(furan-2-yl)-2-oxoethyl]pyrrolidin-2-one(**10**)、cordysin B(**11**)、lyciumide A(**12**)、酪氨酸(tyrosine, **13**)、环(亮氨酸-异亮氨酸)[cyclo-(Leu-Ile), **14**]、表丁香树脂醇[(-)-episyngaresinol, **15**]、(+)-syngaresinol-4'-O- β -D-glucopyranoside(**16**)。其中,化合物**2**、**9**~**14**均是首次从青牛胆属中分离得到。

1 仪器与材料

高效液相色谱仪 LC3000 型(北京创新通恒科技有限公司), Agilent1200 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司), Bruker AM-400M 核磁共振仪(瑞士 BRUKER 公司), Waters UPLC Premier Q-TOF(美国沃特世公司), Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(Pharmacia Biotech), MCI GEL CHP20P 75~150 μ m(日本三菱化学),所有试剂均为分析纯。

所用药材由西藏医学院格桑次仁副教授采购并鉴定为防己科植物青牛胆属中华青牛胆 *Tinosporasinensis* (Lour.) Merr. 的藤茎。植物标本(20151226)存在于江西中医药大学现代制剂教育部重点实验室。

2 提取与分离

干燥的宽筋藤(20 kg)粉碎后,用70%乙醇回流提取2次,每次2 h,回收乙醇得到浸膏。加水适量,依次用醋酸乙酯、正丁醇萃取,得到正丁醇部位500 g。正丁醇部位上大孔树脂 HPD-722,不同体积分数乙醇依次洗脱,收集30%、50%、70%乙醇洗脱部分,减压回收。30%乙醇部位经硅胶柱色谱分离,以不同比例二氯-甲醇为洗脱溶剂,得到不同极性的流分;再经凝胶柱色谱, C_{18} 反相柱色谱及半制备液相色谱(流动相甲醇-水28:72),分别得到化合物**1**(5.6 mg)、**2**(8.2 mg)、**3**(10.0 mg)、**4**(22.5 mg)、**5**(18.6 mg)、**6**(15.0 mg)。50%乙醇部位经 MCI 柱色谱,凝胶柱色谱及半制备液相色

谱(流动相甲醇-水31:69),分别得到化合物**7**(6.0 mg)、**8**(8.9 mg)、**9**(4.2 mg)、**10**(5.5 mg)、**11**(30.2 mg)、**12**(11.4 mg)、**13**(17.2 mg)。50%乙醇部位经硅胶常压柱色谱以及半制备液相色谱(流动相甲醇-水35:65),分别得到化合物**14**(9.6 mg)、**15**(12.2 mg)、**16**(8.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:白色粉末,ESI-MS m/z : 373 $[M+H]^+$, 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.74 (2H, s, H-3, 5), 6.54 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.37 (1H, dt, J = 5.6, 15.8 Hz, H-8), 4.86 (1H, s, H-1'), 4.22 (2H, dd, J = 5.4, 1.2 Hz, H-9), 3.85 (6H, s, -OCH₃), 3.77 (1H, dd, J = 12.0, 2.4 Hz, H-6'a), 3.65 (1H, dd, J = 11.8, 5.2 Hz, H-6'b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 131.3 (C-1), 105.4 (C-2, 6), 154.4 (C-3, 5), 135.9 (C-4), 135.3 (C-7), 130.0 (C-8), 63.6 (C-9), 105.3 (C-1'), 75.7 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.6 (C-6'), 57.0 (-OCH₃)。以上数据与文献对照一致^[4],故鉴定为紫丁香苷。

化合物**2**:白色粉末,ESI-MS m/z : 385 $[M-H]^-$, 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.97 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7), 5.87 (1H, s, H-4), 5.72 (1H, dd, J = 15.6, 7.2 Hz, H-8), 4.54 (1H, m, H-9), 4.27 (1H, d, J = 7.72 Hz, H-1'), 3.85 (1H, dd, J = 11.6, 2.2 Hz, H-6'a), 3.62 (1H, dd, J = 12.0, 5.2 Hz, H-6'b), 3.16~3.35 (4H, m, H-2'~5'), 2.60 (1H, d, J = 17.0 Hz, H-2a), 2.17 (1H, d, J = 16.9 Hz, H-2b), 1.94 (3H, d, J = 1.3 Hz, H-11), 1.28 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-10), 1.03 (3H, s, H-12), 1.01 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 42.5 (C-1), 50.8 (C-2), 201.4 (C-3), 127.1 (C-4), 167.1 (C-5), 80.1 (C-6), 133.7 (C-7), 133.8 (C-8), 75.0 (C-9), 22.3 (C-10), 19.6 (C-11), 23.5 (C-12), 24.7 (C-13), 101.3 (C-1'), 74.7 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献对照一致^[5],故鉴定为 corchoionoside C。

化合物**3**:白色粉末,ESI-MS m/z : 339 $[M+Na]^+$, 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.85 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5), 6.82 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-2), 6.66 (1H, dd, J = 2.7, 8.8 Hz, H-6), 4.77 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-1'), 3.90 (1H, dd, J = 12.0, 2.1 Hz, H-6'a), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.77 (3H, s, 4-OCH₃), 3.68 (1H, dd, J = 12.0, 5.8 Hz, H-6'b), 3.47~3.33 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 146.1 (C-1), 104.1

(C-2), 154.0 (C-3), 151.2 (C-4), 109.4 (C-5), 114.0 (C-6), 103.5 (C-1'), 74.8 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.3 (C-5'), 62.6 (C-6'), 56.4 (3-OCH₃), 57.2 (4-OCH₃)。以上数据与文献对照一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 3,4-二甲氧基苯基-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 295 [M-H]⁻, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.41 (2H, m, H-2, 6), 7.29 (3H, m, H-3~5), 6.68 (1H, d, J = 16.0, H-7), 6.36 (1H, m, H-8), 4.53 (1H, m, H-9), 4.36 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 3.88 (1H, dd, J = 12.0, 5.8 Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd, J = 12.0, 1.8 Hz, H-6'b), 3.38~3.2 (4H, m, H-2'~5'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 138.3 (C-1), 127.5 (C-2), 129.6 (C-3), 128.7 (C-4), 129.6 (C-5), 127.5 (C-6), 133.8 (C-7), 126.7 (C-8), 70.8 (C-9), 103.4 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献对照一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为肉桂醇-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 345 [M-H]⁻, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.48 (2H, s, H-2, 6), 4.80 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 3.91 (1H, dd, J = 12.0, 2.2 Hz, H-6'a), 3.81 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.69 (3H, s, 4-OCH₃), 3.67 (1H, dd, J = 12.0, 5.8 Hz, H-6'b), 3.47~3.34 (4H, m, H-2'~5'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 156.1 (C-1), 96.2 (C-2), 154.8 (C-3), 134.5 (C-4), 154.8 (C-5), 96.2 (C-6), 103.2 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.8 (C-6'), 56.6 (3, 5-OCH₃), 61.2 (4-OCH₃)。以上数据与文献对照一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 3,4,5-三甲氧基苯酚-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 269 [M-H]⁻, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.42 (2H, m, H-2, 6), 7.33 (2H, m, H-3, 5), 7.26 (1H, m, H-4), 4.93 (1H, d, J = 11.76 Hz, H-7a), 4.65 (1H, d, J = 11.8 Hz, H-7b), 4.34 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 3.88 (1H, dd, J = 11.8, 1.8 Hz, H-6'a), 3.68 (1H, dd, J = 11.8, 5.48 Hz, H-6'b), 3.22~3.36 (4H, m, H-2'~5'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 139.1 (C-1), 129.3 (C-2, 6), 129.2 (C-3, 5), 128.7 (C-4), 71.7 (C-7), 103.3 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献对照一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为苯甲醇葡萄糖苷。

化合物 **7**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 197 [M-H]⁻,

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.32 (2H, s, H-2, 6), 3.88 (6H, s, 3, 5-OMe); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 121.9 (C-1), 108.3 (C-2, 6), 148.8 (C-3, 5), 141.8 (C-4), 169.9 (C-7), 56.8 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献对照一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为丁香酸。

化合物 **8**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 359 [M-H]⁻, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.35 (2H, s, H-2, 6), 5.07 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 3.89 (6H, d, J = 6.4 Hz, -OMe), 3.77 (1H, dd, J = 12.0, 2.4 Hz, H-6'a), 3.65 (1H, dd, J = 12.0, 2.4 Hz, H-6'b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 127.9 (C-1), 108.7 (C-2), 154.1 (C-3, 5), 140.1 (C-4), 108.4 (C-6), 169.3 (C-7), 104.5 (C-1'), 75.7 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.4 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.6 (C-6'), 56.8 (3-OCH₃), 57.0 (5-OCH₃)。以上数据与文献对照一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为 3,5-二甲氧基苯甲酸-4-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 无色粉末, ESI-MS m/z : 199 [M+H]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.96 (2H, s, H-2, 5), 4.34 (4H, s, H-7, 8), 3.83 (6H, s, 2, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 151.2 (C-1, 4), 110.3 (C-2, 5), 125.1 (C-3, 6), 57.8 (C-7, 8), 56.6 (2, 6-OCH₃)。以上数据与文献对照一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为 1,4-dihydroxymethyl-2,5-dimethoxy benzene。

化合物 **10**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 194 [M+H]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.42 (1H, d, J = 3.52 Hz, H-3), 6.67~6.68 (1H, m, H-4), 7.82 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-5), 4.64 (2H, s, H-7), 2.45 (2H, t, J = 8.0 Hz, H-10), 2.80~2.16 (2H, m, H-11), 3.52 (2H, t, J = 7.12 Hz, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 152.4 (C-2), 119.5 (C-3), 113.6 (C-4), 149.0 (C-5), 184.4 (C-6), 49.5 (C-7), 178.6 (C-9), 31.4 (C-10), 19.0 (C-11), 49.6 (C-12)。以上数据与文献对照一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为 1-[2-(furan-2-yl)-2-oxoethyl] pyrrolidin-2-one。

化合物 **11**: 无色粉末, ESI-MS m/z : 304 [M+Na]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 8.33 (1H, s, H-2), 8.19 (1H, s, H-8), 6.06 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-1'), 4.49 (1H, m, H-2'), 4.42 (1H, m, H-3'), 4.15 (1H, m, H-4'), 3.88 (1H, dd, J = 12.6, 2.5 Hz, H-5'a), 3.75 (1H, dd, J = 12.5, 2.8 Hz, H-5'b), 3.41 (3H, s, 2'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 141.8 (C-2), 150.0 (C-4), 157.6 (C-5), 121.0 (C-6), 153.6 (C-8), 89.2

(C-1'), 84.6 (C-2'), 70.8 (C-3'), 88.4 (C-4'), 63.2 (C-5'), 58.8 (2'-OCH₃)。以上数据与文献对照一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为 cordysin B。

化合物 **12**: 无色粉末, ESI-MS m/z : 336 [M+Na]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.35 (1H, s, H-4), 7.0 (2H, m, H-5', 9'), 6.92 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz, H-8), 6.78 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-7), 6.68 (2H, m, H-6', 8'), 6.60 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-3'), 5.80 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-2'), 3.82 (3H, s, -OMe), 3.39 (2H, t, J = 7.7 Hz, H-1), 2.69 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-2); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 42.4 (C-1), 35.6 (C-2), 131.3 (C-3), 115.8 (C-4), 148.6 (C-5), 142.1 (C-6), 121.6 (C-7), 124.9 (C-8), 170.3 (C-1'), 113.9 (C-2'), 138.4 (C-3'), 128.5 (C-4'), 130.7 (C-5', 9'), 116.2 (C-6', 8'), 156.9 (C-7'), 56.3 (-OCH₃)。以上数据与文献对照一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为 lyciumide A。

化合物 **13**: 无色粉末, ESI-MS m/z : 180 [M-H]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.2 (1H, s, H-N), 7.76 (1H, s, N-H), 6.83 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 6.67 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 3.85 (1H, m, H-8), 2.50 (1H, m, H-7a), 2.11 (1H, m, H-7b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 126.5 (C-1), 130.7 (C-2, 6), 115.0 (C-3, 5), 156.0 (C-4), 48.7 (C-7), 55.7 (C-8), 166.2 (C-9)。以上数据与文献对照一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为酪氨酸。

化合物 **14**: 无色粉末, ESI-MS m/z : 225 [M-H]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 8.15 (1H, m, N-H), 8.02 (1H, m, N-H), 3.76 (1H, m, H- α), 3.69 (1H, brs, H- α'), 1.85 (1H, m, H- γ), 1.79 (1H, m, H- β), 1.62 (1H, m, H- β'), 1.46 (1H, m, H- β), 1.39 (1H, m, H- γ'_1), 1.17 (1H, m, H- γ'_1), 0.9 (6H, m, H- δ' , γ'_2), 8.85 (6H, m, H- δ_1 , δ_2); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 168.3 (C=O), 166.7 (C'=O), 52.2 (C- α), 43.6 (C- β), 23.5 (C- γ), 23.0 (C- δ_1), 21.7 (C- δ_2), 58.7 (C- α'), 38.6 (C- β'), 24.3 (C- γ'_1), 15.1 (C- γ'_2), 11.72 (C- δ')。以上数据与文献对照一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为环(亮氨酸-异亮氨酸)。

化合物 **15**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 419 [M+H]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.67 (2H, s, H-2, 6), 6.66 (2H, s, H-2', 6'), 4.86 (1H, m, H-7), 4.43 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-7'), 4.14 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-9'a), 3.87 (1H, m, H-9'b), 3.80 (1H, m, H-9a), 3.66 (1H, m, H-8), 3.41 (1H, m, H-9b), 2.94 (1H, m, H-8'), 3.86

(12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 133.2 (C-1), 130.6 (C-1'), 104.6 (C-2, 6), 104.1 (C-2', 6'), 149.4 (C-3, 5), 149.2 (C-3', 5'), 136.3 (C-4), 135.6 (C-4'), 89.6 (C-7), 83.6 (C-7'), 55.8 (C-8), 51.2 (C-8'), 72.0 (C-9), 70.7 (C-9'), 70.7 (C-9'), 51.2 (C-OCH₃)。以上数据与文献对照一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为表丁香树脂醇。

化合物 **16**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 581 [M+H]⁺, ¹H-NMR (400MHz, CD₃OD) δ : 6.72 (2H, s, H-2, 6), 6.65 (2H, s, H-2', 6'), 4.76 (1H, d, J = 4.1 Hz, H-7), 4.71 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-7'), 4.86 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 3.85 (6H, s, 3, 5-OMe), 3.84 (6H, s, 3', 5'-OMe), 3.67 (1H, s, H-9), 3.77 (1H, dd, J = 12.0, 2.4 Hz, H-6''a), 3.66 (1H, dd, J = 11.9, 5.4 Hz, H-6''b), 3.92 (1H, m, H-5''), 3.38~3.49 (3H, m, H-2''~4''), 3.19 (1H, m, H-8), 3.14 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 133.1 (C-1), 104.6 (C-2, 6), 149.4 (C-3, 5), 136.3 (C-4), 87.2 (C-7), 55.7 (C-8), 139.6 (C-1'), 104.9 (C-2', 6'), 154.4 (C-3', 5'), 135.6 (C-4'), 87.6 (C-7'), 55.5 (C-8'), 72.9 (C-9, 9'), 56.8 (3, 5-OMe), 57.1 (3', 5'-OMe), 105.4 (C-1''), 75.7 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.4 (C-4''), 77.8 (C-5''), 62.6 (C-6'')。以上数据与文献对照一致^[19], 故鉴定化合物 **16** 为 (+)-syringaresinol-4'-O- β -D-glucopyranoside。

参考文献

- [1] 帝玛尔·丹增彭措. 晶珠本草 [M]. 毛继祖, 译. 上海: 上海科学技术出版社, 2012.
- [2] 白文婷, 谢一辉, 韦益飞. 藏药宽筋藤极性部位的化学成分研究 [J]. 中药材, 2017, 40(3): 600-603.
- [3] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 (上册) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1978.
- [4] Min B S. Anti-complement activity of phenolic compounds from the stem bark of *Magnolia obovata* [J]. *Nat Prod Sci*, 2008, 14(3): 196-201.
- [5] 李干鹏, 杨丽娟, 赵静峰, 等. 滇黔野桐的化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(6): 804-806.
- [6] Pan H, Lundgren L N. Phenolic extractives from root bark of *Picea abies* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(6): 1423-1428.
- [7] 马朝阳, 姜在祥, 吕文平, 等. 玫瑰红景天化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(11): 1549-1553.
- [8] 曾艳波, 梅文莉, 庄 令, 等. 红树林植物瓶花木中的细胞毒活性成分 [J]. 热带亚热带植物学报, 2007(3): 249-252.
- [9] Fujita T, Funayoshi A, Nakayama M. A phenylpropanoid

- glucoside from *Perilla frutescens* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(2): 543-546.
- [10] Yue J M, Lin Z W, Wang D Z, *et al.* A sesquiterpene and other constituents from *Erigeron breviscapus* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(3): 717-719.
- [11] 林云良, 邱明华, 李忠荣, 等. 黄杨中的非生物碱化学成分 [J]. 云南植物研究, 2006, 28(4): 429-432.
- [12] Hatjimanoli M, Favre-Bonvin J, Kaouadji M, *et al.* Monohydroxy- and 2,5-dihydroxy terephthalic acids, two unusual phenolics isolated from *Centaurium erythraea* and identified in other gentianaceae members [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(5): 977-980.
- [13] Wang Y C, Zhang Y W, Zheng L H, *et al.* Four new alkaloids from the fermentation broth of *Armillaria mellea* [J]. *Helv Chim Acta*, 2013, 96(2): 330-337.
- [14] Yang M L, Kuo P C, Hwang T L, *et al.* Anti-inflammatory principles from *Cordyceps sinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(9): 1996-2000.
- [15] Zou C, Zhao Q, Chen C X, *et al.* New dopamine derivative from *Lycium Barbarum* [J]. *Chin Chem Lett*, 1999, 10(2): 131-132.
- [16] Cho S, Lee J, Rodriguez J P, *et al.* A new 5H-purin-6-amine from the leaves of *Sedum sarmentosum* [J]. *Appl Biol Chem*, 2017, 60(2): 109-111.
- [17] 孟大利, 张毅, 李宁, 等. 中药牛膝化学成分的分
离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(5):
360-363.
- [18] Park H B, Lee K H, Kim K H, *et al.* Lignans from the roots of *Berberis amurensis* [J]. *Nat Prod Sci*, 2009, 15(1): 17-21.
- [19] 宋志宏, 莫少红, 陈燕, 等. 管花肉苁蓉化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(12): 24-26.