

桑椹醇提物的化学成分研究

许雪, 张远琪, 徐静雯, 何祥久*, 王宜海*

广东药科大学药学院, 广东 广州 510006

摘要: 目的 研究桑椹 *Mori Fructus* 醇提物的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 和 ODS 柱色谱法及半制备型高效液相色谱进行分离纯化, 通过其理化性质和波谱数据对化合物结构进行鉴定。结果 从桑椹醇提物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为桑脂素苷 (1)、(7*R*,8*S*)-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan-9'-*O*-β-*D*-glucopyranoside (2)、2-苯乙基-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (3)、1'-*O*-苯乙基-β-*D*-呋喃芹糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (4)、苯甲醇-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (5)、过氧麦角甾醇 (6)、(24*R*)-6β-hydroxy-24-ethyl-cholest-4-en-3-one (7)、(22*E*)-5α,8α-epidioxy-24-methyl-cholesta-6,9(11),22-trien-3β-ol (8)、*trans*-(*S*)-(+)-脱落酸 (9)、*cis*-(*S*)-(+)-脱落酸 (10)、(*S*)-(+)-1-甲基-脱落-6-酸 (11)、菜豆酸 (12)。结论 化合物 1 为未见文献报道的新化合物, 化合物 2、7~12 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 桑椹; 桑; 新木脂素; 桑脂素苷; 苯甲醇-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷; 过氧麦角甾醇; 菜豆酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)06-1476-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.06.013

Chemical constituents of alcohol extract of *Mori Fructus*

XU Xue, ZHANG Yuan-qi, XU Jing-wen, HE Xiang-jiu, WANG Yi-hai

School of Pharmacy, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of alcohol extract of *Mori Fructus*. **Methods** The chemical constituents were isolated and identified by chromatography on silica gel, Sephadex LH-20, ODS, and RP-HPLC. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Twelve compounds were isolated from the alcohol extract of *Mori Fructus*, and identified as mullignanose (1), (7*R*,8*S*)-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan-9'-*O*-β-*D*-glucopyranoside (2), 2-phenylethyl-β-*D*-glucopyranoside (3), 1'-*O*-phenethyl-β-*D*-apiofuranosyl-(1→2)-β-*D*-glucopyranoside (4), benzyl-*O*-β-*D*-glucopyranoside (5), ergosterol peroxide (6), (24*R*)-6β-hydroxy-24-ethyl-cholest-4-en-3-one (7), (22*E*)-5α,8α-epidioxy-24-methyl-cholesta-6,9(11),22-trien-3β-ol (8), *trans*-(*S*)-(+)-abscisic acid (9), *cis*-(*S*)-(+)-abscisic acid (10), (*S*)-(+)-1-methyl-abscisic-6-acid (11) and phaseic acid (12). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named mullignanose, and compounds 2, 7—12 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Mori Fructus*; *Morus alba* L.; neolignan; mullignanose; benzyl-*O*-β-*D*-glucopyranoside; ergosterol peroxide; phaseic acid

桑椹是桑科 (Moraceae) 桑属 *Morus* Linn. 植物桑 *M. alba* L. 的果实, 又名桑葚、桑果、葚子等, 始载于《神农本草经》, 味甘酸、性寒, 归心、肝、肾经, 具有滋阴补血、生津止渴等功效, 主治肝肾阴虚、眩晕耳鸣、心悸失眠、须发早白、内热消渴等症^[1-2]。作为药食同源的植物, 桑椹富含人体必需的营养物质, 如氨基酸、维生素、多糖及矿物质等,

作为水果广泛食用^[3]。现代药理研究表明, 桑椹提取物具有抗氧化、降血糖、抗肿瘤、抗炎、提高免疫等药理作用。文献已报道桑椹的活性成分包括黄酮类、酚酸类、生物碱类等^[4]。为进一步明确桑椹的活性成分, 本实验在前期研究的基础上, 继续对桑椹的化学成分进行研究, 从桑椹醇提物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为桑脂素苷 (mullignanose,

收稿日期: 2019-10-12

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (81603260); 广东省中医药局科研项目 (20171156)

作者简介: 许雪 (1994—), 女, 硕士研究生, 从事天然药物活性成分研究。E-mail: xuxueww@163.com

*通信作者 王宜海 (1986—), 男, 博士, 副教授, 从事中药和天然药物活性成分研究。E-mail: wangyih88@163.com

何祥久 (1973—), 男, 博士, 教授, 从事中药和天然药物活性成分研究。E-mail: hexiangjiu@163.com

1)、(7*R*,8*S*)-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-*O*-4'-neolignan-9'-*O*- β -*D*-glucopyranoside (2)、2-苯乙基- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (2-phenyl ethyl- β -*D*-glucopyranoside, 3)、1'-*O*-苯乙基- β -*D*-呋喃芹菜糖基-(1 \rightarrow 2)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (1'-*O*-phenethyl- β -*D*-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -*D*-glucopyranoside, 4)、苯甲醇-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (benzyl-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 5)、过氧麦角甾醇 (ergosterol peroxide, 6)、(24*R*)-6 β -hydroxy-24-ethyl-cholest-4-en-3-one (7)、(22*E*)-5 α ,8 α -epidioxy-24-methyl-cholesta-6,9(11),22-trien-3 β -ol (8)、*trans*-(*S*)-(+)-脱落酸 [*trans*-(*S*)-(+)-abscisic acid, 9]、*cis*-(*S*)-(+)-脱落酸 [*cis*-(*S*)-(+)-abscisic acid, 10]、(*S*)-(+)-1-甲基-脱落-6-酸 [(*S*)-(+)-1-methyl-abscisic-6-acid, 11]、菜豆酸 (phaseic acid, 12)。其中化合物 1 为新化合物, 化合物 2 和 7~12 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与试剂

Bruker AVANCE III-400、III-500 及 III-600 型核磁共振波谱仪 (瑞士 Bruker 公司); Waters 2535 制备液相色谱 (美国 Waters 公司); Cosmosil 5C18-MS-II (250 mm \times 10 mm, 5 μ m) 半制备色谱柱 (日本 Nacalai 公司); 单四级杆气相色谱-质谱联用仪 (美国 Thermo Scientific 公司); 柱色谱硅胶 (200~300 目) 和薄层硅胶 GF₂₅₄ (安徽良臣硅源材料有限公司); ODS (40~60 μ m, 德国 Merck 公司); Sephadex LH-20 (瑞典 Pharmacia Biothech AB 公司); 甲醇 (色谱纯, 江苏汉邦科技有限公司)。

桑椹采摘自四川省大凉山, 经广东药科大学药学院何祥久教授鉴定为桑属植物桑 *Morus alba* L. 的果实, 标本 (GDPU201708-MF) 保存于广东药科大学药学院天然药物化学教研室。

2 提取与分离

取干燥桑椹 20 kg, 每次加入 30 L 体积分数为 70% 的乙醇回流提取 4 次, 每次 3 h, 减压回收乙醇至无醇味, 合并浓缩液, 加入 6 L 甲醇充分混匀。依次用等体积的环己烷和氯仿萃取, 减压浓缩后得到环己烷部位 187.1 g、氯仿部位 234.3 g。氯仿部位通过硅胶柱 (100~200 目) 色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:0 \rightarrow 2:1) 梯度洗脱, 薄层检识合并得到 21 个流分 A1~A21; A12 (20.6 g) 再次通过硅胶柱 (100~200 目) 色谱分离, 环己烷-醋酸乙酯 (100:0 \rightarrow 4:1) 梯度洗脱, 薄层检识得到 A12-1~A12-10; A12-10 (1.9 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱

分离, 石油醚-二氯甲烷-甲醇 (5:5:1) 等度洗脱, 薄层检识得到 A12-10-1~A12-10-6; A12-10-3 (98.2 mg) 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 90:10) 制备得到化合物 6 (39.8 mg)、7 (10.2 mg) 和 8 (5.3 mg)。A15 (12.2 g) 经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (10:90 \rightarrow 100:0) 梯度洗脱, 薄层检识合并得到 A15-1~A15-13; A15-8 (173.1 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱, 薄层检识得到 A15-8-1~A15-8-4; A15-8-3 (20.1 mg) 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 50:50) 制备得到化合物 9 (4.6 mg) 和 10 (1.2 mg)。A16 (9.81 g) 经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (10:90 \rightarrow 100:0) 梯度洗脱, 薄层检识合并得到 A16-1~A16-32; A16-10 (102.3 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱, 薄层检识得到 A16-10-1~A16-10-3; A16-10-3 (87.9 mg) 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 35:65) 制备得到化合物 11 (4.1 mg) 和 12 (52.1 mg)。A16-5 (105.3 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 甲醇-水 (30:70) 等度洗脱, 薄层检识得到 A16-5-1~A16-5-3; A16-5-2 (56.4 mg) 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 20:80) 制备得到化合物 3 (15.3 mg)、4 (8.7 mg) 和 5 (16.7 mg)。A18 (9.08 g) 经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (10:90 \rightarrow 100:0) 梯度洗脱, 薄层检识合并得到 A18-1~A18-22; A18-3 (96.9 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 甲醇-水 (30:70) 等度洗脱, 薄层检识得到 A18-3-1~A18-3-3; A18-3-2 (23.4 mg) 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 20:80) 制备得到化合物 1 (3.5 mg) 和 2 (6.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色胶状固体。UV 图谱给出最大吸收波长为 280.0、231.0、201.0 nm, HR-ESI-MS 中给出准分子离子峰 m/z 593.219 7 [$M+Na$]⁺ (计算值 593.220 5), 推测化合物的分子式为 C₂₇H₃₈O₁₃。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) 谱图中给出 3 个甲氧基质子信号 [δ_H 3.68 (6H, s), 3.66 (3H, s)], 1 个 1,3,4-三取代特征苯环质子信号 [δ_H 6.82 (1H, d, J = 8.6 Hz), 6.74 (1H, d, J = 2.0 Hz), 6.62 (1H, overlapped)], 2 个四取代的对称苯环质子信号 [δ_H 6.62 (2H, s)]。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) 图谱中给出 3 个甲氧基碳信号 δ_C 55.9, 55.9, 55.6, 1 个葡萄糖的碳信号 δ_C 129.0, 73.5, 76.7, 70.1, 76.7, 61.1, 以及 2 个苯环的碳信号 δ_C 104.8, 104.8, 113.0, 115.9,

120.1, 132.4, 134.5, 134.6, 146.0, 147.4, 147.4, 149.5, 对比文献发现化合物的 NMR 数据与 4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-O-4'-neolignan-9'-O-β-D-glucopyranoside (**2**)^[5]相近 (表 1), 化合物 **1** 比 **2** 多了 1 个甲氧基信号 (δ_C 55.9) 和 1 个苯环上连氧碳信号 (δ_C 147.4), 且化合物 **1** 的 C₁-C₆ 与化合物 **2** 相比有明显变化, 提示该甲氧基连接在 5 位。在 HMBC 谱 (图 1) 中, 3,5-OCH₃ δ_H 3.68 (6H, s) 和 C-2,6 (δ_C 104.8)、C-3,5 (δ_C 147.4) 有远程相关, 证实了 3 位和 5 位都连接了甲氧基。因此, 化合物 **1** 的平面结构鉴定如图 2 所示。文献报道该类化合物的 7,8 位的绝对构型可以通过碳谱中 C₇ 与 C₈ 的化学位移及 CD 谱确定^[5-6], 化合物 **1** 的 $\Delta\delta_{C8-C7}$ 为 11.8, CD 图谱显示在 241 nm 处为正 Cotton 效应, 因此化

表 1 化合物 **1** 的 ¹H- 和 ¹³C-NMR 数据

Table 1 ¹H- and ¹³C-NMR data of compound **1**

碳位	δ_H		δ_C	
	1	1	1	2 ^b
1			132.4	133.0
2	6.62 (s)		104.8	111.0
3			147.4	147.0
4			134.5	145.4
5			147.4	114.6
6	6.62 (s)		104.8	119.0
7	4.67 (m)		71.9	71.0
8	4.24 (dd, $J = 9.9, 5.1$ Hz)		83.7	84.8
9	3.58 (m), 3.15 (overlapped)		60.2	60.1
1'			134.6	134.8
2'	6.74 (d, $J = 2.0$ Hz)		113.0	112.9
3'			149.5	149.5
4'			146.0	146.4
5'	6.82 (d, $J = 8.6$ Hz)		115.9	116.0
6'	6.62 (overlapped)		120.1	120.2
7'	2.53 (m)		31.0	31.1
8'	1.74 (m)		31.1	31.2
9'	3.39 (dt, $J = 10.0, 6.8$ Hz)		67.8	67.9
1''	4.09 (d, $J = 7.8$ Hz)		102.9	103.0
2''	2.96 (m)		73.5	73.5
3''	3.15 (overlapped)		76.7	76.7
4''	3.06 (m)		70.1	70.0
5''	3.15 (overlapped)		76.7	76.8
6''	3.40 (m), 3.63 (m)		61.1	61.1
3,5-OCH ₃	3.68 (s)		55.9	55.4
3'-OCH ₃	3.66 (s)		55.6	55.6

^b 文献[5]报道的数据

^b Data reported in the reference [5]

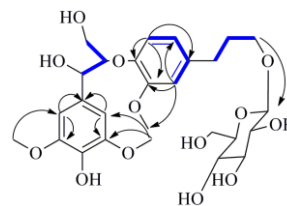


图 1 化合物 **1** 的主要 HMBC (→) 和 ¹H-¹H COSY (—) 相关

Fig. 1 Key HMBC (→) and ¹H-¹H COSY (—) correlations of compound **1**

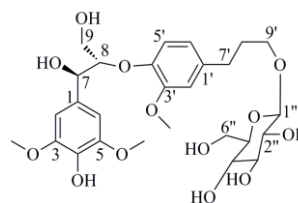


图 2 化合物 **1** 的结构

Fig. 2 Chemical structure of compound **1**

合物 **1** 的绝对构型为 7*R*,8*S*, 为未见文献报道的新化合物, 核磁数据见表 1, 化合物鉴定为 (7*R*,8*S*)-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,5,3'-trimethoxy-8-O-4'-neolignan-9'-O-β-D-glucopyranoside, 命名为桑脂素昔。

化合物 **2**: 无色胶状物。UV 图谱给出最大吸收波长为 280.0、228.0、201.0 nm, ESI-MS m/z : 539.47 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₆H₃₆O₁₂。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.98 (1H, s, H-2), 6.86 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, s, H-2'), 6.77 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 6.68 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6), 6.64 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6'), 4.50 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-7), 4.22 (1H, m, H-8), 4.11 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 2.96 (1H, m, H-2''), 2.55 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7'), 1.78 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 149.6 (C-3'), 147.0 (C-3), 146.1 (C-4'), 145.4 (C-4), 134.8 (C-1'), 133.3 (C-1), 120.2 (C-6'), 119.5 (C-6), 116.2 (C-5'), 114.5 (C-5), 113.1 (C-2'), 111.5 (C-2), 102.9 (C-1''), 84.0 (C-8), 76.8 (C-3'', 5''), 73.5 (C-2''), 71.7 (C-7), 70.1 (C-4''), 67.9 (C-9'), 61.1 (C-6''), 60.1 (C-9), 55.7 (3'-OCH₃), 55.5 (3-OCH₃), 31.2 (C-8''), 31.1 (C-7'')。以上数据与文献报道基本一致^[5], 再根据 $\Delta\delta_{C8-C7}$ 为 12.3, CD 图谱显示化合物 **2** 在 235 nm 处为正 Cotton 效应, 说明其绝对构型为 7*R*,8*S*^[6], 故鉴定化合物 **2** 为 (7*R*,8*S*)-4,7,9,9'-tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy-8-O-4'-neolignan-9'-O-β-D-glucopyranoside。

化合物 **3**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 285.1 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₄H₂₀O₆。¹H-NMR (400 MHz,

DMSO- d_6) δ : 7.27 (4H, m, H-2, 3, 5, 6), 7.20 (1H, m, H-4), 4.19 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 138.7 (C-1), 128.9 (C-3, 5), 128.2 (C-2, 6), 126.0 (C-4), 102.9 (C-1'), 76.9 (C-3'), 76.8 (C-5'), 73.4 (C-2'), 70.1 (C-4'), 69.5 (C-8), 61.1 (C-6'), 35.7 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为 2-苯乙基- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 白色粉末。EI-MS m/z : 416.2 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.27 (4H, d, $J = 4.2$ Hz, H-2, 3, 5, 6), 7.22~7.15 (1H, m, H-4), 4.86 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-1''), 4.19 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 138.8 (C-1), 128.9 (C-2, 6), 128.2 (C-3, 5), 126.0 (C-4), 109.2 (C-1''), 102.8 (C-1'), 78.8 (C-3''), 76.7 (C-5'), 75.9 (C-2''), 75.5 (C-3'), 73.3 (C-2', 5''), 70.2 (C-4'), 69.5 (C-8), 67.7 (C-4''), 63.2 (C-6'), 35.7 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为 1'-O-苯乙基- β -D-呋喃芹菜糖基-(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 白色粉末。EI-MS m/z : 107.10 $[\text{M}-\text{Glu}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.33 (5H, m, H-2, 3, 4, 5, 6), 7.20 (1H, m, H-4), 4.23 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 138.1 (C-1), 128.2 (C-3, 5), 127.7 (C-2, 6), 127.4 (C-4), 102.1 (C-1'), 77.0 (C-3'), 76.8 (C-5'), 73.6 (C-2'), 70.2 (C-4'), 69.5 (C-7), 61.2 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为 苯甲醇-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 白色针晶 (甲醇)。 $[\alpha]_{\text{D}}^{24} -33.6^\circ$ (c 0.57, CHCl_3), EI-MS m/z : 410.5 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.60 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-7), 6.29 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 5.43 (1H, dd, $J = 6.0, 1.9$ Hz, H-11), 5.24 (1H, dd, $J = 15.3, 8.4$ Hz, H-23), 5.16 (1H, dd, $J = 15.3, 7.7$ Hz, H-22), 4.01 (1H, m, H-3), 1.09 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.91 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.83 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.82 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.73 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 142.7 (C-9), 135.6 (C-22), 135.3 (C-6), 132.6 (C-23), 130.9 (C-7), 119.9 (C-11), 82.9 (C-5), 78.5 (C-8), 66.5 (C-3), 56.0 (C-17), 48.3 (C-14), 43.8 (C-13), 42.9 (C-24), 41.3 (C-12), 40.0 (C-20), 38.1 (C-10), 36.2 (C-4), 33.2 (C-25), 32.7

(C-1), 30.7 (C-2), 28.8 (C-16), 25.7 (C-19), 21.0 (C-27), 20.9 (C-21), 20.1 (C-15), 19.8 (C-26), 17.7 (C-28), 13.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为 过氧麦角甾醇。

化合物 **7**: 白色针晶 (甲醇)。 $[\alpha]_{\text{D}}^{24} +19.3^\circ$ (c 0.41, CHCl_3), EI-MS m/z : 428.3 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.83 (1H, s, H-4), 4.35 (1H, brs, H-6), 1.37 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.85 (3H, d, $J = 7.4$ Hz, H-29), 0.83 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.81 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.74 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 200.7 (C-3), 168.7 (C-5), 126.4 (C-4), 73.4 (C-6), 56.2 (C-14), 56.0 (C-17), 53.8 (C-9), 46.0 (C-24), 42.6 (C-13), 39.7 (C-12), 38.7 (C-7), 38.1 (C-10), 37.2 (C-1), 36.3 (C-20), 34.4 (C-2), 34.0 (C-22), 29.9 (C-8), 29.3 (C-25), 28.3 (C-16), 26.2 (C-23), 24.3 (C-15), 23.2 (C-28), 21.1 (C-11), 20.0 (C-26), 19.6 (C-19), 19.2 (C-27), 18.9 (C-21), 12.2 (C-18), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为 (24R)-6 β -hydroxy-24-ethyl-cholest-4-en-3-one。

化合物 **8**: 白色针晶 (甲醇)。 $[\alpha]_{\text{D}}^{24} +60.7^\circ$ (c 0.21, CHCl_3), EI-MS m/z : 426.4 $[\text{M}-1]^+$, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.50 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-7), 6.24 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 5.21 (1H, dd, $J = 15.7, 8.4$ Hz, H-23), 5.14 (1H, dd, $J = 15.7, 7.7$ Hz, H-22), 3.96 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.90 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28), 0.88 (3H, s, H-19), 0.83 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.81 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.81 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 135.6 (C-22), 135.3 (C-6), 132.4 (C-23), 130.7 (C-7), 82.3 (C-5), 79.6 (C-8), 66.6 (C-3), 56.3 (C-17), 51.8 (C-14), 51.2 (C-9), 44.7 (C-13), 42.9 (C-24), 39.9 (C-20), 39.5 (C-12), 37.1 (C-10), 37.0 (C-4), 34.8 (C-1), 33.2 (C-25), 30.2 (C-2), 28.8 (C-16), 23.5 (C-11), 21.0 (C-21), 20.8 (C-15), 20.1 (C-27), 19.8 (C-26), 18.3 (C-19), 17.7 (C-28), 13.0 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 (22E)-5 $\alpha,8\alpha$ -epidioxy-24-methyl-cholesta-6,9(11),22-trien-3 β -ol。

化合物 **9**: 褐色块状晶体 (甲醇)。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +199^\circ$ (c 0.24, MeOH), EI-MS m/z : 264.9 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 7.92

(1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.40 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 5.83 (1H, m, H-4), 5.76 (1H, s, H-10), 2.55 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-2a), 2.15 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-2b), 1.91 (3H, s, H-14), 1.07 (3H, s, H-12), 1.04 (3H, s, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 197.4 (C-3), 167.2 (C-11), 163.2 (C-5), 151.0 (C-9), 138.3 (C-8), 128.7 (C-7), 127.1 (C-10), 118.6 (C-4), 80.0 (C-6), 50.4 (C-2), 42.2 (C-1), 24.7 (C-13), 23.7 (C-12), 21.2 (C-15), 19.2 (C-14)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为 *trans*-(S)-(+)-脱落酸。

化合物 **10**: 褐色固体。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +369.8^\circ$ (c 0.07, MeOH), EI-MS m/z : 256.4 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.42 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-7), 6.25 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-8), 5.81 (1H, s, H-4), 5.79 (1H, s, H-10), 2.56 (1H, d, $J = 14.1$ Hz, H-2a), 2.20 (3H, s, H-15), 1.80 (3H, s, H-14), 2.12 (1H, d, $J = 14.1$ Hz, H-2b), 0.95 (3H, s, H-12), 0.91 (3H, s, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 197.3 (C-3), 168.1 (C-11), 163.0 (C-5), 152.1 (C-9), 136.1 (C-8), 129.0 (C-7), 125.9 (C-10), 117.7 (C-4), 78.3 (C-6), 49.4 (C-2), 41.2 (C-1), 24.2 (C-13), 23.2 (C-12), 18.8 (C-15), 13.7 (C-14)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 *cis*-(S)-(+)-脱落酸。

化合物 **11**: 褐色固体。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +275.9^\circ$ (c 0.21, MeOH), EI-MS m/z : 256.2 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 6.58 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-8), 6.42 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 5.88 (1H, s, H-4), 5.83 (1H, s, H-10), 2.57 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2a), 2.31 (3H, s, H-11), 1.89 (3H, s, H-15), 2.17 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2b), 1.07 (3H, s, H-13), 1.02 (3H, s, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 197.4 (C-3), 168.0 (C-11), 162.9 (C-5), 152.4 (C-9), 137.1 (C-7), 134.4 (C-8), 127.4 (C-4), 120.5 (C-10), 79.8 (C-6), 50.3 (C-2), 42.2 (C-1), 24.7 (C-14), 23.5 (C-13), 19.1 (C-15), 14.0 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为 (S)-(+)-1-甲基-脱落-6-酸。

化合物 **12**: 褐色块状晶体 (甲醇)。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +110.9^\circ$ (c 0.65, MeOH), EI-MS m/z : 280.3 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 8.18 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 6.65 (1H, d, $J = 15.8$ Hz,

H-7), 5.78 (1H, s, H-10), 3.93 (1H, dd, $J = 7.6, 2.9$ Hz, H-12a), 3.64 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-12b), 2.82 (1H, d, $J = 17.7$ Hz, H-4a), 2.72 (1H, dd, $J = 17.8, 2.5$ Hz, H-2a), 2.39 (1H, dd, $J = 17.7, 2.3$ Hz, H-4b), 2.33 (1H, dd, $J = 17.8, 2.5$ Hz, H-2b), 2.10 (3H, s, H-15), 1.19 (3H, s, H-13), 1.01 (3H, s, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 208.0 (C-3), 167.2 (C-11), 151.2 (C-9), 134.2 (C-7), 131.9 (C-8), 118.7 (C-10), 87.0 (C-5), 82.9 (C-6), 78.0 (C-12), 53.7 (C-4), 52.9 (C-2), 49.3 (C-1), 21.2 (C-15), 19.5 (C-13), 15.8 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为菜豆酸。

参考文献

- [1] 孙乐, 张小东, 郭迎迎. 桑葚的化学成分和药理作用研究进展 [J]. 人参研究, 2016(2): 49-54.
- [2] 王超, 吕志强, 陈智, 等. 桑葚的降血糖功能及保健食品研究综述 [J]. 齐鲁药事, 2011, 30(2): 102-104.
- [3] 吴滨滨, 甄丹丹, 甄汉深, 等. 桑葚研究进展 [J]. 亚太传统医药, 2015, 11(6): 41-43.
- [4] 王宜海. 薤和桑葚化学成分及生物活性研究 [D]. 武汉: 武汉大学, 2014.
- [5] Gan M L, Zhang Y L, Lin S, *et al.* Glycosides from the root of *Iodes cirrhosa* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71: 647-654.
- [6] Huo C H, Liang H, Zhao Y Y, *et al.* Neolignan glycosides from *Symplocos caudate* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69: 788-795.
- [7] Piao M S, Kim M R, Lee D G, *et al.* Antioxidative constituents from *Buddleia officinalis* [J]. *Arch Pharmacol Res*, 2003, 26(6): 453-457.
- [8] 张红生, 康利平, 邹鹏, 等. 小果菝葜化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(1): 11-13.
- [9] 黄敏芳, 李宁, 倪慧, 等. 鹿根的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(7): 527-529.
- [10] Ioannou E, Abdel-Razik A F, Zervou M, *et al.* 5 α ,8 α -epidioxysterols from the gorgonian *Eunicella cavolini* and the ascidian *Trididemnum inarmatum*: Isolation and evaluation of their antiproliferative [J]. *Steroids*, 2008, 74(1): 73-80.
- [11] Arai Y, Nakagawa T, Hitosugi M. Chemical constituents of aquatic fern *Azolla nilotica* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(3): 471-474.
- [12] Federico F, Paula A, Francisco A, *et al.* Natural occurrence of abscisic acid in heather honey and floral nectar [J]. *J Agric Food Chem*, 1996, 44(8): 2053-2056.
- [13] Ma X L, Wang W S, Li E W, *et al.* A new sesquiterpene from the entomogenous fungus *Phomopsis amygdali* [J]. *Nat Prod Res*, 2015, 30(3): 276-280.
- [14] 杨敏杰, 骆世洪, 黎胜红. 新樟茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(6): 791-797.