

珠芽景天的化学成分研究 (II)

马雪¹, 吴莹莹^{1,3}, 刘理燕^{1,3}, 姚成芬^{1,3}, 刘亭², 李林珍^{1,3}, 李勇军^{1*}

1. 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/省部共建药用植物功效与利用国家重点实验室, 贵州 贵阳 550004
2. 贵州医科大学 贵州省药物制剂重点实验室, 贵州 贵阳 550004
3. 贵州医科大学药学院, 贵州 贵阳 550004

摘要: 目的 研究珠芽景天 *Sedum bulbiferum* 全草的化学成分。方法 综合运用 D101 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, 并运用 MS、NMR 技术对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果 从珠芽景天全草 70%乙醇提取物中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 4-羟基-3-甲氧基苯基-β-D-吡喃葡萄糖苷 (1)、丁香酸葡萄糖苷 (2)、2-(3,4-二甲氧基苯基)甲基-β-D-葡萄糖苷 (3)、橄榄树脂素 (4)、环橄榄树脂素-9-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (5)、(-)-橄榄树脂素 9'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (6)、(-)-二氢去氢二松柏醇-9-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (7)、bluemenol A (8)、euodionoside D (9)、脑苷酯 B (10)、腺苷 (11)、尿苷 (12)、4-(β-D-glucopyranosyloxy)-3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-butanenitrile (13)。结论 所有化合物均首次从珠芽景天中分离得到, 其中化合物 1~5, 8~13 为首次从景天属植物中分离得到。

关键词: 珠芽景天; 4-羟基-3-甲氧基苯基-β-D-吡喃葡萄糖苷; 2-(3,4-二甲氧基苯基)甲基-β-D-葡萄糖苷; bluemenol A; 4-(β-D-glucopyranosyloxy)-3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-butanenitrile

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2020)08-2112-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.08.018

Chemical constituents of *Sedum bulbiferum* (II)

MA Xue¹, WU Ying-ying^{1,3}, LIU Li-yan^{1,3}, YAO Cheng-fen^{1,3}, LIU Ting², LI Lin-zhen^{1,3}, LI Yong-jun¹

1. Engineering Research Center for the Development and Application of Ethnic Medicine and TCM (Ministry of Education), State Key Laboratory of Functions and Applications of Medicinal Plants, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China
2. Guizhou Provincial Key Laboratory of Pharmaceutics, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China
3. School of Pharmacy, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Sedum bulbiferum*. **Methods** The compounds were isolated and purified by a variety of chromatographic techniques, including D-101 macroporous adsorptive resins, silica gel, Sephadex LH-20, and other methods. Their structures were identified by the MS, NMR. **Results** A total of 13 compounds were isolated and identified from 70% ethanol fraction of the plant, which were 4-hydroxy-3-methoxyphenyl-β-D-glucopyranoside (1), glucosyringic acid (2), 2-(3,4-methoxyphenyl)-methyl-β-D-glucopyranoside (3), olivil (4), cycloolivil-9-O-β-D-glucopyranoside (5), (-)-olivil-9'-O-β-D-glucopyranoside (6), (-)-dihydrodehydrodiconiferylalcohol 9-O-β-D-glucopyranoside (7), bluemenol A (8), euodionoside D (9), cerebroside B (10), adenosine (11), uridine (12), 4-(β-D-glucopyranosyloxy)-3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-butanenitrile (13). **Conclusion** All compounds are isolated from *S. bulbiferum* for the first time. Compounds 1—5, and 8—13 are obtained from the genus *Sedum* for the first time.

Key words: *Sedum bulbiferum* Makino.; 4-hydroxy-3-methoxyphenyl-β-D-glucopyranoside; 2-(3,4-methoxyphenyl)-methyl-β-D-glucopyranoside; bluemenol A; 4-(β-D-glucopyranosyloxy)-3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-butanenitrile

珠芽景天为景天科 (Crassulaceae) 景天属 *Sedum* L. 植物珠芽景天 *Sedum bulbiferum* Makino. 的干燥全草, 又名珠芽半支、零余子景天、小箭草等, 收载于《中药大辞典》^[1]、《贵州植物志》^[2]等, 具

收稿日期: 2019-10-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1812403); 贵州省创新人才团队项目 (20165613/5677); 中央引导地方科技专项项目 (20184006)

作者简介: 马雪 (1989—), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为药效物质基础及质量控制研究。Tel: (0851)86908468 E-mail: xuema0111@163.com

*通信作者 李勇军 (1973—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为药效物质基础研究。Tel: (0851)86908468 E-mail: liyongjun026@126.com

有消炎解毒、散寒理气等作用,主要用于疟疾、食积腹痛等症。珠芽景天主要产于广东、广西、湖南、四川、贵州等省,在贵州主要产于道真、毕节、清镇等地,是贵州省少数民族民间常用药材。根据文献系统调研,珠芽景天所含化学成分主要有黄酮类、生物碱等^[3-4]。为了充分开发利用该药材,发挥其药用价值,探讨其药效物质基础,本课题组对其化学成分进行了系统研究,在前期研究的基础上^[5],从珠芽景天全草 70%乙醇提取物中分离得到 13 个化合物,分别鉴定为 4-羟基-3-甲氧基苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷(4-hydroxy-3-methoxyphenyl- β -D-glucopyranoside, **1**)、丁香酸葡萄糖苷(glucosyringic acid, **2**)、2-(3,4-二甲氧基苯基)甲基- β -D-葡萄糖苷[2-(3,4-methoxyphenyl)-methyl- β -D-glucopyranoside, **3**]、橄榄树脂素(olivil, **4**)、环橄榄树脂素-9-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(cycloolivil-9-O- β -D-glucopyranoside, **5**)、(-)-橄榄树脂素 9'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷[(-)-olivil-9'-O- β -D-glucopyranoside, **6**]、(-)-二氢去氢二松柏醇-9-O- β -D-吡喃葡萄糖苷[(-)-dihydrodehydrodiconiferylalcohol 9-O- β -D-glucopyranoside, **7**]、bluemenol A (**8**)、euodionoside D (**9**)、脑苷酯 B (cerebroside B, **10**)、腺苷(adenosine, **11**)、尿苷(uridine, **12**)、4-(β -D-glucopyranosyloxy)-3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-butanenitrile (**13**)。所有化合物均首次从珠芽景天中分离得到,其中化合物 **1**~**5**、**8**~**13** 为首次从景天属植物中分离得到。

1 仪器与材料

ACQUITY-TQD 质谱仪(美国 Waters 公司); JEOL-ECS-400 MHz 核磁共振波谱仪(日本电子株式会社); BUCHI R-200 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司); D-101 大孔树脂、柱色谱硅胶及硅胶 GF₂₅₄ 预制板(青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20 (瑞士 Pharmacia Biotech 公司); Toyopearl HW-40C (日本东曹株式会社);超纯水为实验室超纯水机(四川沃特尔水处理设备有限公司)自制;其余化学试剂均为分析纯。

珠芽景天药材采自于贵州省清镇市,经贵阳中医药大学孙庆文教授鉴定为景天科景天属植物珠芽景天 *Sedum bulbiferum* Makino. 的干燥全草,标本(20160605)保存于贵州医科大学贵州省药物制剂重点实验室。

2 提取与分离

干燥的珠芽景天全草 5 kg,用 70%乙醇回流提

取 2 次,第 1 次用 10 倍量体积提取 2 h,第 2 次用 8 倍量体积提取 1.5 h,合并 2 次滤液,减压回收乙醇至无醇味得浸膏,浸膏经 D101 大孔吸附树脂吸附,依次用 1.5 倍量水、2.5 倍量 50%乙醇、6 倍量 95%乙醇梯度洗脱,分别得到水段(约 300g)、50%乙醇段(约 80g)、95%乙醇段(约 30g)。经 HPLC 检测,发现 50%乙醇段与 95%乙醇段化学成分交叉,合并醇段(约 110 g),经正相硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇(100:1~1:1)梯度洗脱,TLC 检测合并,得到 10 个组分 Fr. 1~Fr. 10。

Fr. 3 经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(100:1~1:1)梯度洗脱,TLC 检测合并相同流分,得到 2 个组分 Fr. 3.1 和 Fr. 3.2。各组分再经正相硅胶,以石油醚-醋酸乙酯(7:1~1:1)梯度洗脱,经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,以氯仿-甲醇(1:1)洗脱,最后经正相硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(5:1)洗脱,分离得到化合物 **8** (13 mg); Fr. 5 经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(8:1)洗脱,TLC 检测合并相同流分,得到 2 个组分 Fr. 5.1 和 Fr. 5.2, Fr. 5.1 再经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇),最后经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(3:1)洗脱,得到化合物 **4** (50 mg)。Fr. 6 经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(30:1)洗脱,TLC 检测合并,得到 3 个组分 Fr. 6.2、Fr. 6.4 和 Fr. 6.5, Fr. 6.4 和 Fr. 6.5 分别经反复硅胶、Sephadex LH-20、Toyopearl HW-40C 和 Toyopearl HW-40F 等分离,得到化合物 **3** (12 mg)、**10** (15 mg); Fr. 7 经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(15:1~6:1)洗脱,TLC 检测合并,得到 3 个组分(Fr. 7.1~Fr. 7.3)。Fr. 7.2 经 Toyopearl HW-40C, 甲醇洗脱,得到 2 个组分(Fr. 7.2.1~Fr. 7.2.2)及化合物 **11** (128 mg); Fr. 7.2.1 正相硅胶柱色谱,醋酸乙酯-甲醇(20:1)洗脱,得到 2 个组分(Fr. 7.2.1.1~Fr. 7.2.1.2)及化合物 **2** (12 mg); Fr. 7.2.1.1 经 Sephadex LH-20 (甲醇),再经正相硅胶柱色谱,醋酸乙酯-甲醇(15:1)洗脱,得到化合物 **1** (15 mg)。Fr. 7.2.1.2 经正相硅胶柱色谱,醋酸乙酯-甲醇(15:1)洗脱得到化合物 **13** (156 mg) 及 2 个组分(Fr. 7.2.1.2.2~Fr. 7.2.1.2.3)。Fr. 7.2.1.2.2 经 Toyopearl HW-40F, 甲醇洗脱得化合物 **7** (5 mg)。Fr. 7.2.1.2.3 经正相硅胶柱色谱,醋酸乙酯-甲醇(15:1)洗脱,再经 Toyopearl HW-40F 柱色谱(甲醇)得到化合物 **6** (81 mg)。Fr. 7.2.2 经正相硅胶柱色谱,分别以醋酸乙酯、氯仿-甲醇(10:1)洗脱,再经 Toyopearl HW-40F (甲醇)得到化

合物 **12** (14 mg)。Fr. 7.3 经 Toyopearl HW-40C (甲醇) 分离, 再经正相硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-甲醇 (20:1) 洗脱, 最后经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱得到化合物 **9** (12 mg); Fr. 8 经硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-甲醇 (25:1) 洗脱得到 2 个组分 Fr. 8.1 和 Fr. 8.3, Fr. 8.3 经 Toyopearl HW-40C (甲醇)、Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇), 最后经正相硅胶柱色谱分离, 以醋酸乙酯-甲醇 (10:1) 洗脱, 得到化合物 **5** (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, 分子式 $C_{13}H_{18}O_8$ 。ESI-MS m/z : 321 $[M+H+H_2O]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.41 (1H, brs, 4-OH), 6.68 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-2), 6.64 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 6.45 (1H, dd, $J = 8.8, 2.8$ Hz, H-6), 4.65 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.68 (1H, m, H-6a'), 3.43 (1H, m, H-6b'), 3.24 (1H, m, H-3'), 3.23 (1H, m, H-5'), 3.19 (1H, m, H-2'), 3.17 (1H, m, H-4'), 3.71 (3H, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 150.7 (C-1), 147.7 (C-3), 141.3 (C-4), 115.1 (C-5), 108.0 (C-6), 102.6 (C-1'), 101.7 (C-2), 77.0 (C-3'), 76.7 (C-5'), 73.2 (C-2'), 69.9 (C-4'), 60.8 (C-6'), 55.5 (3-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **1** 为 4-羟基-3-甲氧基苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **2**: 白色粉末, 分子式 $C_{15}H_{20}O_{10}$ 。ESI-MS m/z : 383 $[M+Na]^+$, 359 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.21 (2H, s, H-2, 6), 5.10 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1'), 3.79 (6H, s, 2 $\times$ OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.0 (C-7), 152.2 (C-3, 5), 138.0 (C-4), 125.8 (C-1), 107.2 (C-2, 6), 101.9 (C-1'), 77.4 (C-5'), 76.6 (C-3'), 74.2 (C-2'), 69.8 (C-4'), 60.8 (C-6'), 56.3 (3-OCH₃), 56.3 (5-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为丁香酸葡萄糖苷。

化合物 **3**: 白色固体, 分子式 $C_{15}H_{22}O_8$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.08 (1H, s, H-2), 6.93 (1H, d, $J = 8.0$, H-5), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 4.84 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-1'), 4.61 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-6'b), 4.30 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7a), 3.88 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-7b), 3.88 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-6'a), 3.84 (3H, s, 3-OCH₃), 3.82 (6H, d, $J = 7.6$ Hz, 2 $\times$ OCH₃), 3.23~3.69 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 150.4 (C-4), 150.1 (C-3), 131.7 (C-1),

122.1 (C-6), 113.3 (C-5), 112.4 (C-2), 102.8 (C-1'), 78.1 (C-7), 78.1 (C-2'), 75.1 (C-5'), 71.7 (C-3'), 71.5 (C-4'), 62.8 (C-6'), 56.4 (3-OCH₃), 56.4 (4-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为 2-(3,4-二甲氧基苯基) 甲基- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **4**: 白色无定形粉末, 分子式 $C_{20}H_{24}O_7$ 。ESI-MS m/z : 399 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 7.59 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2), 6.91 (1H, s, H-2'), 6.89 (1H, dd, $J = 1.2, 7.6$ Hz, H-6), 6.75 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-5), 6.72 (2H, m, H-5', H-6'), 4.73 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-7'), 4.30 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-1''), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.84 (3H, s, 3-OCH₃), 3.05 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-7 α), 2.91 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-7 β), 2.46 (1H, dd, $J = 6.0, 11.0$ Hz, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 148.7 (C-3), 148.2 (C-3'), 147.6 (C-4), 146.7 (C-4'), 135.5 (C-1), 130.1 (C-1'), 123.7 (C-6'), 120.5 (C-6), 116.1 (C-5), 116.0 (C-5'), 115.3 (C-2'), 111.5 (C-2), 84.9 (C-7), 82.0 (C-8'), 78.1 (C-9'), 62.2 (C-8), 60.4 (C-9), 55.8 (3-OCH₃), 55.7 (3'-OCH₃), 40.7 (C-7')。以上波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为橄榄树脂素。

化合物 **5**: 白色粉末, 分子式 $C_{26}H_{34}O_{12}$ 。ESI-MS m/z : 557 $[M+H+H_2O]^+$, 537 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.79 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.76 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.67 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6), 6.63 (1H, s, H-5'), 6.18 (1H, s, H-2'), 4.14 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-9a), 4.07 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.84 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-9'b), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 3.80 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.53 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-9'a), 3.45 (1H, dd, $J = 10.4, 4.0$ Hz, H-9b), 3.25 (1H, d, $J = 17.6$ Hz, H-7'b), 2.61 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-7'a), 2.21 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 149.0 (C-3), 147.5 (C-3'), 146.1 (C-4), 145.2 (C-4'), 138.2 (C-6'), 133.5 (C-1), 126.5 (C-1'), 123.4 (C-6), 117.3 (C-5), 116.2 (C-2'), 114.3 (C-2), 112.9 (C-5'), 105.3 (C-1''), 78.1 (C-3''), 77.9 (C-5''), 75.1 (C-2''), 74.5 (C-8'), 71.5 (C-4''), 69.2 (C-9), 68.8 (C-9'), 62.6 (C-6''), 56.4 (3-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 46.8 (C-8), 44.9 (C-7), 40.0 (C-7')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为环橄榄树脂素-9-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, 分子式 $C_{26}H_{34}O_{12}$ 。ESI-MS m/z : 561 $[M+Na]^+$, 537 $[M-H]^-$; 1H -NMR

(400 MHz, CD₃OD) δ : 7.10 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.91 (1H, s, H-2'), 6.89 (1H, dd, J = 1.2, 7.6 Hz, H-6), 6.70~6.76 (3H, m, H-5, H-5', H-6'), 4.73 (1H, s, H-7'), 4.29 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1''), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.84 (3H, s, 3-OCH₃), 3.04 (1H, d, J = 14.0 Hz, H-7a), 2.92 (1H, d, J = 13.6 Hz, H-7b), 2.47 (1H, dd, J = 7.2, 12.8 Hz, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 149.0 (C-3), 148.6 (C-3'), 147.4 (C-4), 146.2 (C-4'), 134.9 (C-1), 130.4 (C-1'), 124.1 (C-6), 120.8 (C-6'), 115.8 (C-5), 115.8 (C-5'), 115.5 (C-2), 111.7 (C-2'), 104.9 (C-1''), 85.3 (C-7'), 82.4 (C-8), 78.1 (C-3''), 78.1 (C-5''), 77.7 (C-9), 75.2 (C-2''), 71.8 (C-4''), 68.4 (C-9'), 62.8 (C-6''), 60.2 (C-8'), 56.5 (3-OCH₃), 56.5 (3'-OCH₃), 40.7 (C-7)。以上波谱数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为 (-)-橄榄树脂素 9'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, 分子式 C₂₆H₃₄O₁₁。ESI-MS m/z : 521 [M-H]⁻, 567 [M+HCOO]⁻, 1 043 [2M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.98 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2), 6.85 (1H, d, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6), 6.79 (1H, s, H-6'), 6.74 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.72 (1H, s, H-2'), 5.60 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-7), 4.34 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 4.21 (1H, dd, J = 9.6, 5.6 Hz, H-9b), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.73 (1H, m, H-9a), 3.63 (1H, m, H-8), 3.55 (2H, t, J = 6.4 Hz, H-9'), 2.61 (2H, t, J = 8.4, H-7'), 1.80 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 149.0 (C-4), 147.4 (C-3), 147.4 (C-4'), 145.2 (C-3'), 136.9 (C-1'), 134.7 (C-1), 129.6 (C-5'), 119.7 (C-2), 118.2 (C-6'), 116.0 (C-3), 114.0 (C-2'), 110.6 (C-6''), 104.5 (C-1''), 89.0 (C-7), 78.2 (C-5''), 78.1 (C-3''), 75.2 (C-2''), 72.4 (C-9), 71.6 (C-4''), 62.8 (C-1''), 62.2 (C-9'), 56.6 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 53.3 (C-8), 35.9 (C-8'), 32.9 (C-7')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为 (-)-二氢去氢二松柏醇-9-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 白色粉末, 分子式 C₁₃H₂₁O₃。ESI-MS m/z : 225 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.88 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-4), 5.80 (2H, m, H-7, 8), 4.39 (1H, m, H-9), 2.43 (1H, d, J = 17.2 Hz, H-2b), 2.23 (1H, d, J = 17.6 Hz, H-2a), 1.87 (3H, d, J = 1.2 Hz, H-13), 1.28 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-10), 1.06 (3H, s, H-11), 0.99 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz,

CDCl₃) δ : 198.2 (C-3), 163.0 (C-5), 135.7 (C-8), 129.0 (C-7), 126.8 (C-4), 79.0 (C-6), 68.0 (C-9), 49.7 (C-2), 41.2 (C-1), 24.0 (C-10), 23.7 (C-12), 22.9 (C-11), 18.9 (C-13)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 blumenol A。

化合物 **9**: 白色粉末, 分子式 C₁₉H₃₄O₉。ESI-MS m/z : 429 [M+Na]⁺, 451 [M+HCOO]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.09 (1H, d, J = 16 Hz, H-7), 5.84 (1H, dd, J = 16.0, 7.2 Hz, H-8), 4.40 (1H, m, H-9), 4.34 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 4.04 (1H, m, H-3), 3.83 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-6'a), 3.59 (1H, dd, J = 12.0, 4.8 Hz, H-6'b), 1.75 (2H, m, H-4), 1.63 (1H, m, H-2a), 1.43 (1H, m, H-2b), 1.32 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-10), 1.15 (6H, s, H-12, 13), 0.83 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 134.7 (C-7), 132.9 (C-8), 102.6 (C-1'), 78.9 (C-6), 78.8 (C-3'), 78.1 (C-9), 78.0 (C-5'), 77.7 (C-5), 75.3 (C-2'), 71.8 (C-4'), 65.3 (C-3), 62.8 (C-6'), 46.3 (C-2), 45.5 (C-4), 40.6 (C-1), 27.6 (C-13), 27.5 (C-11), 26.2 (C-12), 21.8 (C-10)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为 euodionoside D。

化合物 **10**: 无色固体, 分子式 C₄₀H₇₅NO₉。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.74 (1H, m, H-4), 5.49 (1H, dd, J = 15.2, 7.2 Hz, H-5), 5.35~5.44 (2H, m, H-9, 8), 4.26 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1''), 4.14 (1H, m, H-3), 4.11 (1H, m, H-1b), 3.97~4.00 (2H, m, H-2, H-2'), 3.86 (1H, d, J = 10.1 Hz, H-6''b), 3.71 (1H, m, H-1a), 3.67 (1H, m, H-6''a), 3.35 (1H, m, H-3''), 3.27~3.30 (2H, m, H-4'', 5''), 3.19 (1H, dd, J = 8.8, 8.0 Hz, H-2''), 1.97~2.13 (6H, m, H-6, 7, 10), 1.28~1.74 (40H, m, H-11~17, 3'~15'), 0.89 (6H, t, J = 7.2 Hz, 18, 16'-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD): 177.2 (C-1'), 134.3 (C-5), 131.3 (C-4), 131.3 (C-9), 129.9 (C-8), 104.7 (C-1''), 77.9 (C-4''), 77.8 (C-3''), 74.9 (C-2''), 73.0 (C-2'), 72.8 (C-3), 71.5 (C-5''), 69.7 (C-1), 54.6 (C-2), 62.6 (C-6''), 35.8 (C-3'), 33.7 (C-6), 33.1 (C-17), 30.4-30.8 (CH₂), 28.3 (C-10), 27.9 (C-7), 26.2 (C-4'), 23.8 (C-15'), 14.5 (C-16'), 14.5 (C-18)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为脑苷酯 B。

化合物 **11**: 黄色固体, 分子式 C₁₀H₁₃O₄N₅。ESI-MS m/z : 268 [M+H]⁺, 266 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.35 (1H, s, H-2), 8.13 (1H,

s, H-8), 7.40 (2H, s, 6-NH₂), 5.87 (1H, d, H-1'), 5.47 (2H, m, 2', 5'-OH), 5.22 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, 3'-OH), 4.61 (1H, q, $J = 6.0$ Hz, H-2'), 4.13 (1H, m, H-3'), 3.96 (1H, m, H-4'), 3.66 (1H, m, H-5'a), 3.54 (1H, m, H-5'b); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.3 (C-6), 152.5 (C-2), 149.1 (C-4), 140.1 (C-8), 119.4 (C-5), 88.0 (C-1'), 86.0 (C-4'), 73.5 (C-2'), 70.8 (C-3'), 61.8 (C-5'). 以上波谱数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为腺苷。

化合物 **12**: 白色粉末, 分子式 C₉H₁₂O₆N₂。ESI-MS m/z : 245 [M+H]⁺, 243 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.3 (1H, s, 3-NH), 7.88 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 5.76 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-1'), 5.63 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 3.97 (1H, m, H-2'), 3.91 (1H, m, H-3'), 3.79 (1H, m, H-4'), 3.57 (1H, m, H-5'a), 3.50 (1H, m, H-5'b); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.2 (C-4), 150.8 (C-2), 140.8 (C-6), 101.8 (C-5), 87.7 (C-1'), 84.9 (C-4'), 73.6 (C-3'), 69.9 (C-2'), 60.9 (C-5'). 以上波谱数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为尿苷。

化合物 **13**: 白色粉末, 分子式 C₁₁H₁₉NO₈。ESI-MS m/z : 294 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 4.21 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.96 (2H, dd, $J = 2.8, 12.0$ Hz, H-4), 3.74 (1H, m, H-3), 3.65 (2H, m, 2-CH₂OH), 3.51 (2H, m, H-6'), 3.30 (1H, m, H-4'), 3.23 (1H, m, H-5'), 3.01 (1H, m, H-2), 2.88 (1H, m, H-2'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 118.7 (C-1), 97.5 (C-1'), 79.4 (C-2'), 78.5 (C-5'), 72.9 (C-3'), 70.4 (C-3), 70.3 (C-4'), 67.7 (C-4), 60.6 (C-6'), 58.5 (2-CH₂OH), 35.9 (C-2)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **13** 为 4-(β -D-glucopyranosyloxy)-3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-butanenitrile。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 (上册). [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 《贵州植物志》编辑委员会. 贵州植物志 (第二卷) [M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1986.
- [3] Warashina T, Miyase T. Flavonoid glycosides from *Sedum bulbiferum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2017, 65(12): 1199-1204.
- [4] Kim J H, Hart H T, Stevens J F. Alkaloids of some Asian *Sedum* species [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(5): 1319-1324.
- [5] 姚成芬, 汪 洋, 蒋 礼, 等. 珠芽景天的化学成分研究 [J]. 中药材, 2018, 41(6): 1369-1371.
- [6] 林 生, 刘明韬, 王素娟, 等. 小蜡树的酚苷及苯乙醇苷类成分 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(8): 992-996.
- [7] 李飞飞, 柴兴云, 徐正仁, 等. 爪哇脚骨脆的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(7): 984-986.
- [8] 陈 辉, 崔 颖, 李灵芝. 红景天苷类似物的合成 [J]. 第三军医大学学报, 2012, 34(11): 1057-1061.
- [9] Abe F, Yamauchi T, Wan A S C. Sesqui-, sester- and trilignans from stems of *Cerbera manghas* and *C. odollam* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(11): 3627-3631.
- [10] Yan X G, Jia J M, Tang L, et al. New chemical constituents of roots of *Urtica triangularis* Hand-Mass [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56(10): 1463-1465.
- [11] Choi H, Lee J, Chang Y S, et al. Isolation of (-)-olivil-9'-O- β -D-glucopyranoside from *Sambucus williamsii* and its antifungal effects with membrane-disruptive action [J]. *BBA-Biomembranes*, 2013, 1828(8): 2002-2006.
- [12] Kikuzaki H, Kayano S, Fukutsuka N, et al. Absciscic acid related compounds and lignans in prunes (*Prunus domestica* L.) and their oxygen radical absorbance capacity (ORAC) [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(2): 344-349.
- [13] 张 瑜, 崔炯漠, 朴虎日, 等. 苦瓜中新化合物的化学研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 509-512.
- [14] Yamamoto M, Akita T, Koyama Y, et al. Euodionosides A-G: Megastigmane glucosides from leaves of *Euodia meliaefolia* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(7): 1586-1596.
- [15] Achenbach H, Lottes M, Waibel R, et al. Alkaloids and other compounds from *Psychotria correae* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(6): 1537-1545.
- [16] 白 冰, 刘绣华, 王 勇, 等. 怀山药化学成分研究 (II) [J]. 化学研究, 2008, 19(3): 67-69.
- [17] 艾凤伟, 张 嵩, 李艳凤, 等. 白附子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 201-203.
- [18] Yang L M, Hu R, Fu H Z. A new cyano-compound from *Rhodiola kirilowii* [J]. *Chin Herb Med*, 2011, 3(4): 241-243.