

买麻藤中 1 个新的含氮芪类化合物

王万方^{1,2}, 仇雪^{1,2}, 王飞^{1,2}, 姜先俊^{1,2}, 魏国柱^{1,2}, 李香梅^{1,2*}

1. 云南西力生物技术股份有限公司, 云南 昆明 650201

2. 国家中药现代化工程技术研究中心标准物质分中心, 云南 昆明 650201

摘要: 目的 研究买麻藤 *Gnetum montanum* 藤茎的化学成分。方法 利用正相硅胶、Sephadex LH-20 凝胶、中压制备液相色谱和半制备 HPLC 等多种柱色谱技术进行分离纯化, 并综合运用 ESI-MS、HR-ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT、¹H-¹H COSY、HSQC、HMBC 等方法鉴定化合物的结构。结果 从买麻藤藤茎的 95%乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 (Z)-5-(2,4-二羟基-6-(4-羟基-3-甲氧基苯乙烯基)苯基)吡咯烷-2-酮 (1)、银松素单甲醚 (2)、3-羟基-5,4'-二甲氧基芪 (3)、银松素 (4)、买麻藤醇 (5)、刚果买麻藤素 F (6)、异丹叶大黄素 (7)、闭苞买麻藤素 (8)、白藜芦醇 (9)、顺式-ε-葡萄糖 (10)、ε-葡萄糖 (11)、双异食用大黄苷元 A (12)、顺式-射干素 B (13) 和小叶买麻藤素 A (14)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为顺式买麻藤内酰胺 (*cis-gnetumamide*), 化合物 3、10、13 和 14 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 买麻藤; 含氮芪类; 顺式买麻藤内酰胺; 白藜芦醇; 顺式-射干素 B; 小叶买麻藤素 A

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)21-6460-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.21.002

A new nitrogen-bearing stilbene from *Gnetum montanum*

WANG Wan-fang^{1,2}, QIU Xue^{1,2}, WANG Fei^{1,2}, JIANG Xian-jun^{1,2}, WEI Guo-zhu^{1,2}, LI Xiang-mei^{1,2}

1. BioBioPha Co., Ltd., Kunming 650201, China

2. Reference Substance Branch, National Engineering Research Center for Modernization of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650201, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the stems of *Gnetum montanum*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 gel column chromatography, preparative MPLC, and semi-preparative HPLC. Their structures were fully determined based on spectroscopic analysis including ESI-MS, HR-ESI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, DEPT, ¹H-¹H COSY, HSQC and HMBC spectra. **Results** Fourteen compounds were isolated and identified from 95% ethanol extract of the stems of *G. montanum*. The structure of 1 was established as (Z)-5-(2,4-dihydroxy-6-(4-hydroxy-3-methoxystyryl) phenyl) pyrrolidin-2-one (1), and the other compounds were identified as pinosylvin monomethyl ether (2), 3-hydroxy-5,4'-dimethoxystilbene (3), pinosylvin (4), gnetol (5), gneafricanin F (6), isorhapontigenin (7), gnetulin (8), resveratrol (9), *cis*-ε-viniferin (10), ε-viniferin (11), bisisorhapontigenin A (12), *cis*-shegansu B (13) and gnetifolin A (14). **Conclusion** Compound 1 is a new compound and named *cis-gnetumamide*. Compounds 3, 10, 13 and 14 were isolated from the plant for the first time.

Key words: *Gnetum montanum* Markgr.; nitrogen-bearing stilbene; *cis-gnetumamide*; resveratrol; *cis*-shegansu B; gnetifolin A

买麻藤 *Gnetum montanum* Markgr. 为买麻藤科 (Gnetaceae) 买麻藤属 *Gnetum* L. 植物, 主要分布于云南南部 (庐西、景东、思茅、西双版纳、屏边) 及广西、广东等地^[1]。本品苦味, 温性, 具祛风除湿、活血散瘀、消肿止痛等功效。民间用于治疗风湿性关节炎、腰肌劳损、筋骨酸软、跌打损伤、溃

疡出血等症^[2]。现代化学研究表明该植物中含有芪类、萜类、黄酮类^[3]、生物碱类^[4]等化学成分, 药理活性研究显示该植物具有解痉和抗过敏的平喘作用^[5]。为了充分利用这一药材资源, 寻找新的活性成分, 对买麻藤化学成分进行了系统的研究。本实验采用现代色谱分离技术, 对买麻藤的化学成分进

收稿日期: 2021-05-18

基金项目: 国家发改委“大规模综合性化合物库建设”专项基金

作者简介: 王万方, 女, 本科, 从事天然产物化学成分研究。E-mail: 3190647884@qq.com

*通信作者: 李香梅, 女, 硕士, 研究方向为天然产物化学。Tel: (0871)65215193 E-mail: lixiangmei0903@163.com

行了系统的分离, 从其藤茎的 95%乙醇提取物中分离得到了 14 个化合物。其中化合物 **1** 为新化合物, 鉴定为 (Z)-5-[2,4-二羟基-6-(4-羟基-3-甲氧基苯乙烯基) 苯基]吡咯烷-2-酮 [(Z)-5-(2,4-dihydroxy-6-(4-hydroxy-3-methoxystyryl)phenyl)pyrrolidin-2-one], 其余已知化合物分别鉴定为银松素单甲醚 (pinosylvin monomethyl ether, **2**)、3-羟基-5,4'-二甲氧基芪 (3-hydroxy-5,4'-dimethoxystilbene, **3**)、银松素 (pinosylvin, **4**)、买麻藤醇 (gnetol, **5**)、刚果买麻藤素 F (gneafricanin F, **6**)、异丹叶大黄素 (isorhapontigenin, **7**)、闭苞买麻藤素 (gnetulin, **8**)、白藜芦醇 (resveratrol, **9**)、顺式- ϵ -葡萄糖素 (cis- ϵ -viniferin, **10**)、 ϵ -葡萄糖素 (ϵ -viniferin, **11**)、双异食用大黄苣元 A (bisisorhapontigenin A, **12**)、顺式-射干素 B (cis-shegansu B, **13**)、小叶买麻藤素 A (gnetifolin A, **14**)。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为顺式买麻藤内酰胺 (cis-gnetumamide), 结构见图 1; 化合物 **3**、**10**、**13** 和 **14** 为首次从该植物中分离得到。

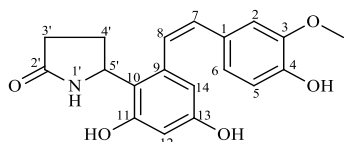


图 1 化合物 **1** 的结构

Fig. 1 Structure of compound **1**

1 仪器与材料

Bruker DRX-500 MHz 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); Waters 2535 型半制备液相色谱仪 (美国 Waters 公司); Agilent 1260 型高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); Büchi pump Manager C-615 型中压色谱仪 (瑞士 Büchi 公司); 柱色谱硅胶 (80~100、200~300 目, 青岛康业鑫药用硅胶干燥剂有限公司); GF₂₅₄ 硅胶板 (100 mm×50 mm, 临沂市海洋化工有限公司); Sephadex LH-20 (瑞典 Amersham Biosciences 公司); 制备型反相色谱柱 (250 mm×20 mm, 10 μ m, 日本 Daisogel 公司); 色谱级甲醇 (上海星可高纯溶剂有限公司); 其他试剂均为工业用试剂。

买麻藤藤茎 2016 年 12 月采于云南思茅, 原植物由中国科学院昆明植物研究所陈渝先生鉴定为买麻藤科买麻藤属植物买麻藤 *G. montanum* Markgr., 样品标本 (BBP0752) 放置于云南西力生物技术股份有限公司。

2 提取与分离

取买麻藤藤茎 10 kg 粉碎成粗粉, 用 95%乙醇常温提取 3 次 (3 d/次), 合并提取液, 减压浓缩得总浸膏 500 g, 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮 (10:0→9:1→8:2→7:3→6:4→1:1→0:1) 梯度洗脱, 薄层色谱 (TLC) 检测合并得到 10 个组分 Fr. 1~10。Fr. 3 (石油醚-丙酮 9:1 洗脱组分) 56.0 g 依次经 Sephadex LH-20 (三氯甲烷-甲醇 1:1)、制备 TLC (三氯甲烷-甲醇 100:1, R_f=2:3) 得到化合物 **2** (323 mg); Fr. 4 (石油醚-丙酮 8:2 洗脱组分) 2.1 g 经 Sephadex LH-20 (三氯甲烷-甲醇 1:1) 并结合半制备型 HPLC (87%甲醇-水) 得到化合物 **3** (11 mg, *t_R*=25.1 min); Fr. 5 (石油醚-丙酮 7:3 洗脱组分) 1.3 g 经反复 Sephadex LH-20 (三氯甲烷-甲醇 1:1) 得到化合物 **6** (11 mg); Fr. 6 (石油醚-丙酮 7:3 洗脱组分) 14.2 g 经反复 Sephadex LH-20 (三氯甲烷-甲醇 1:1) 并结合半制备型 HPLC (70%甲醇-水) 得到化合物 **4** (27 mg, *t_R*=27.5 min); Fr. 7 (石油醚-丙酮 6:4 洗脱组分) 13.2 g 依次经硅胶柱色谱, 用三氯甲烷-甲醇 (200:1、100:1、50:1、30:1) 梯度洗脱得到 3 个亚组分 (Fr. 7-1~7-3)。Fr. 7-2 (0.8 g) 经 Sephadex LH-20 (三氯甲烷-甲醇 1:1) 和半制备型 HPLC (69%甲醇-水) 得到化合物 **13** (11 mg, *t_R*=25.0 min); Fr. 8 (石油醚-丙酮 6:4 洗脱组分) 162.3 g 经中压制备色谱, 用水-甲醇 (100:0、80:20、60:40、40:60) 梯度洗脱得到 4 个亚组分 (Fr. 8-1~8-4)。Fr. 8-2 (4.2 g) 经 Sephadex LH-20 (甲醇) 并结合半制备型 HPLC (62%甲醇-水) 得到化合物 **11** (84 mg, *t_R*=25.9 min); Fr. 8-3 (24.2 g) 经硅胶柱色谱 (三氯甲烷-甲醇 30:1) 洗脱, Sephadex LH-20 (甲醇) 并结合半制备型 HPLC (63%甲醇-水) 得到化合物 **12** (18 mg, *t_R*=24.0 min)、**1** (5 mg, *t_R*=24.7 min) 和 **14** (7 mg, *t_R*=26.5 min); Fr. 9 (石油醚-丙酮 1:1 洗脱组分) 112.3 g 经硅胶柱色谱, 用三氯甲烷-甲醇 (30:1、20:1、10:1、5:1) 梯度洗脱得到 4 个亚组分 (Fr. 9-1~9-4)。Fr. 9-2 (48.7 g) 经 Sephadex LH-20 (甲醇) 并结合半制备型 HPLC (59%甲醇-水) 得到化合物 **7** (158 mg, *t_R*=26.0 min)、**9** (47 mg, *t_R*=28.1 min)、**10** (3 mg, *t_R*=29.9 min); Fr. 10 (石油醚-丙酮 0:1 洗脱组分) 19.6 g 经硅胶柱色谱, 用三氯甲烷-甲醇 (10:1、5:1、3:1、1:1) 梯度洗脱得到 2 个亚组分 (Fr.

10-1~10-2)。Fr. 10-2 (8.7 g) 经 Sephadex LH-20 (甲醇) 并结合半制备型 HPLC (49% 甲醇-水) 得到化合物 **5** (71 mg, $t_R=26.5$ min) 和 **8** (72 mg, $t_R=27.2$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末; $[\alpha]_D^{20}+6.7^\circ$ (c 0.10, MeOH); ESI-MS m/z 364 $[M+Na]^+$, HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 364.115 5 $[M+Na]^+$ (计算值为 364.115 4); 结合 1H 和 ^{13}C -NMR 谱确定分子式为 $C_{19}H_{19}NO_5$, 不饱和度为 11。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) 显示 1 组三取代苯环质子信号 [δ_H 6.62 (3H, brs, H-2, 5, 6)]; 1 组顺式双键质子信号 [δ_H 6.54 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-8), 6.49 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-7)]; 1 组间位偶合芳香质子信号 [δ_H 6.25 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-12), 6.15 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-14)]; 1 个次甲基质子信号 [δ_H 5.14 (1H, t, $J=8.0$ Hz, H-5')]; 1 组相互偶合亚甲基质子信号 [δ_H 2.44 (1H, dt, $J=17.3, 8.0$ Hz, H-3'a, 2.26 (1H, dt, $J=17.3, 8.0$ Hz, H-3'b); δ_H 2.06 (2H, like-q, $J=8.0$ Hz, H-4')] 以及 1 个甲氧基质子信号 [δ_H 3.50 (3H, s, 3-OCH₃)]。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 结合 DEPT 图谱显示 19 个碳信号, 包括 1 个甲氧基碳信号 (δ_C 55.7)、2 个亚甲基碳信号 (δ_C 32.1, 27.2)、8 个次甲基信号 (1 个 sp^3 杂化次甲基信号 δ_C 54.3 和 7 个 sp^2 杂化烯碳次甲基信号 δ_C 131.9, 127.9, 124.1, 115.8, 113.1, 108.0, 103.2) 以及 8 个季碳信号 (1 个内酰胺羰基碳信号 δ_C 181.4 和 7 个芳香碳信号 δ_C 159.2, 159.1, 148.2, 147.2, 141.5, 130.0, 118.0)。以上核磁信号并结合分子式及其不饱和度, 初步推断化合物 **1** 可能是 1 个含内酰胺环的茛菪类化合物。经文献查阅, 化合物 **1** 与文献中已知化合物顺式-异食用大黄苷元 (*cis*-isorhapontigenin) 的核磁数据^[6]非常相似, 其 1D-NMR 主要差异在于化合物 **1** 中的 C-10 位由烯碳次甲基变为烯碳季碳; 此外, 还多了 1 组相互偶合亚甲基信号 (δ_C 32.1, δ_H 2.44, 2.26; δ_C 27.2, δ_H 2.06); 1 个次甲基信号 (δ_C 54.3, δ_H 5.14) 以及 1 个内酰胺羰基信号 (δ_C 181.4)。这提示化合物 **1** 可能是化合物顺式-异食用大黄苷元中的芳香次甲基质子被内酰胺环所取代。这一推论被化合物 **1** 的分子式 ($C_{19}H_{19}NO_5$) 及其二维谱 (1H - 1H COSY 和 HMBC, 图 2) 所证实。 1H - 1H COSY 谱中, H-3'a、H-3'b 与 H-4' 以及 H-4' 与 H-5' 有相关, 证实存在 C-3'-C-4'-C-5' 连接片段; HMBC 谱中, H-3' 与 C-2', H-4' 与 C-2' 以及 H-5' 与 C-2'/C-3' 有强相关, 确

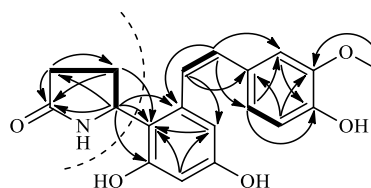


图 2 化合物 **1** 的关键 1H - 1H COSY (—) 和 HMBC (↷) 相关

Fig. 2 Key 1H - 1H COSY (—) and HMBC (↷) correlations of compound **1**

定内酰胺环为 2-氧代四氢吡咯环。此外, H-4' 与 C-10, H-5' 与 C-9/C-10/C-11 有相关, 证明 2-氧代四氢吡咯环连接在 C-10 位。综上所述, 化合物 **1** 的化学结构确定为 (Z)-5-[2,4-二羟基-6-(4-羟基-3-甲氧基苯乙烯基)苯基]吡咯烷-2-酮, 综合 HSQC 和 HMBC 谱信息, 对化合物 **1** 的全部碳氢信号进行了准确的归属 (表 1)。经过 SciFinder Scholar 检索, 确定该化合物 **1** 是 1 个新的含氮茛菪类化合物, 命名为顺式买麻藤内酰胺。

表 1 化合物 **1** 的 1H - 和 ^{13}C -NMR 谱数据 (500/125 MHz CD_3OD)
Table 1 1H and ^{13}C -NMR spectral data of compound **1** (500/125 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_C	δ_H
1	130.0 (s)	—
2	113.1 (d)	6.62 (1H, brs)
3	148.2 (s)	—
4	147.2 (s)	—
5	115.8 (d)	6.62 (1H, brs)
6	124.1 (d)	6.62 (1H, brs)
7	131.9 (d)	6.49 (1H, d, $J=12.0$ Hz)
8	127.9 (d)	6.54 (1H, d, $J=12.0$ Hz)
9	141.5 (s)	—
10	118.0 (s)	—
11	159.1 (s)	—
12	103.2 (d)	6.25 (1H, d, $J=2.4$ Hz)
13	159.2 (s)	—
14	108.0 (d)	6.15 (1H, d, $J=2.4$ Hz)
2'	181.4 (s)	—
3'	32.1 (t)	2.44 (1H, dt, $J=17.3, 8.0$ Hz) 2.26 (1H, dt, $J=17.3, 8.0$ Hz)
4'	27.2 (t)	2.06 (2H, like-q, $J=8.0$ Hz)
5'	54.3 (d)	5.14 (1H, t, $J=8.0$ Hz)
3-OCH ₃	55.7 (q)	3.50 (s)

化合物 **2**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.44 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-10, 14), 7.30 (2H, t, J = 8.0 Hz, H-11, 13), 7.20 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-12), 7.01 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-7), 6.94 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-8), 6.60 (1H, t, J = 2.2 Hz, H-2), 6.55 (1H, t, J = 2.2 Hz, H-6), 6.26 (1H, t, J = 2.2 Hz, H-4), 3.77 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 161.1 (C-3), 156.8 (C-5), 139.7 (C-1), 137.0 (C-9), 129.4 (C-7), 128.7 (C-10, 14), 128.3 (C-8), 127.8 (C-12), 126.6 (C-11, 13), 105.9 (C-2), 104.9 (C-6), 100.9 (C-4), 55.4 (OCH₃)。上述数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为银松素单甲醚。

化合物 **3**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.44 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 7.02 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 6.90 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.86 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.63 (1H, brs, H-2), 6.58 (1H, brs, H-6), 6.32 (1H, brs, H-4), 3.83 (3H, s, OCH₃), 3.81 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 161.1 (C-4'), 159.4 (C-5), 156.9 (C-3), 140.0 (C-1), 129.9 (C-1'), 128.9 (C-8), 127.6 (C-2', 6'), 126.2 (C-7), 114.2 (C-3', 5'), 105.7 (C-6), 104.7 (C-2), 100.6 (C-4), 55.3 (4', 5-OCH₃)。上述数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为 3-羟基-5,4'-二甲氧基芪。

化合物 **4**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.49 (2H, d, J = 7.7 Hz, H-10, 14), 7.36 (2H, t, J = 7.7 Hz, H-11, 13), 7.28 (1H, t, J = 7.7 Hz, H-12), 7.05 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.95 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 6.58 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-2, 6), 6.28 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-4); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 157.0 (C-3, 5), 140.1 (C-1), 137.0 (C-9), 129.6 (C-7), 128.7 (C-10, 14), 127.9 (C-8, 12), 126.6 (C-11, 13), 106.2 (C-2, 6), 102.3 (C-4)。上述数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为银松素。

化合物 **5**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.45 (1H, d, J = 16.6 Hz, H-8), 7.39 (1H, d, J = 16.6 Hz, H-7), 6.82 (1H, t, J = 8.1 Hz, H-4), 6.45 (2H, d, J = 2.1 Hz, H-10, 14), 6.31 (2H, d, J = 8.1 Hz, H-3, 5), 6.12 (1H, t, J = 2.1 Hz, H-12); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 159.5 (C-11, 13), 158.0 (C-2, 6), 143.2 (C-9), 132.1 (C-7), 128.8 (C-8), 121.7 (C-4), 113.3 (C-1), 107.9 (C-3, 5), 105.7 (C-10, 14), 102.3 (C-12)。上述数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化

合物 **5** 为买麻藤醇。

化合物 **6**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.67 (2H, d, J = 8.1 Hz, H-5, 5'), 6.65 (2H, d, J = 1.9 Hz, H-2, 2'), 6.55 (2H, dd, J = 8.1, 1.9 Hz, H-6, 6'), 6.53 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-10, 10'), 6.11 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-12, 12'), 4.46 (2H, brs, H-7, 7'), 3.75 (2H, brs, H-8, 8'), 3.75 (6H, s, 3, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 159.4 (C-13, 13'), 155.6 (C-11, 11'), 150.8 (C-3, 3'), 148.8 (C-4, 4'), 145.5 (C-9, 9'), 139.2 (C-14, 14'), 123.6 (C-1, 1'), 120.6 (C-6, 6'), 116.0 (C-5, 5'), 112.0 (C-2, 2'), 103.3 (C-10, 10'), 102.5 (C-12, 12'), 61.0 (C-7, 7'), 56.3 (3, 3'-OCH₃), 55.2 (C-8, 8')。上述数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为刚果买麻藤素 F。

化合物 **7**: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.21 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-10), 6.99 (1H, dd, J = 8.1, 1.8 Hz, H-14), 7.00 (1H, d, J = 16.3 Hz, H-8), 6.92 (1H, d, J = 16.3 Hz, H-7), 6.80 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-13), 6.53 (2H, d, J = 2.1 Hz, H-2, 6), 6.26 (1H, t, J = 2.1 Hz, H-4), 3.88 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ : 159.1 (C-3, 5), 148.5 (C-11), 147.1 (C-12), 140.6 (C-1), 129.1 (C-9), 128.6 (C-8), 126.4 (C-7), 120.8 (C-14), 115.9 (C-13), 109.6 (C-10), 105.1 (C-2, 6), 102.1 (C-4), 56.2 (OCH₃)。上述数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为异丹叶大黄素。

化合物 **8**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.05 (1H, brs, H-7a), 6.88 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2a), 6.83 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6a), 6.78 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-14a), 6.74 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2b), 6.69 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5a), 6.64 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5b), 6.49 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz, H-6b), 6.33 (2H, d, J = 2.1 Hz, H-10b, 14b), 6.30 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-12a), 6.19 (1H, t, J = 2.1 Hz, H-12b), 4.26 (1H, brs, H-7b), 4.19 (1H, brs, H-8b), 3.71 (3H, s, OCH₃), 3.57 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ : 159.9 (C-13a), 159.8 (C-11b, 13b), 155.4 (C-11a), 149.1 (C-9b), 148.1 (C-3b), 148.0 (C-3a), 147.2 (C-9a), 146.6 (C-4a), 145.8 (C-4b), 142.8 (C-8a), 138.4 (C-1b), 130.2 (C-1a), 124.5 (C-10a), 123.8 (C-6a), 123.2 (C-7a), 120.0 (C-6b), 119.5 (C-5a), 117.7 (C-2b), 115.6 (C-5b), 112.2 (C-2a), 106.3 (C-10b, 14b), 103.8 (C-12a), 101.5

(C-12b), 98.4 (C-14a), 60.7 (C-8b), 57.9 (C-7b), 56.1 (OCH₃, C-3a, 3b)。上述数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为闭苞买麻藤素。

化合物 **9**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ : 8.52 (1H, s, 12-OH), 8.25 (2H, 3, 5-OH), 7.40 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-10, 14), 7.01 (1H, d, J = 16.3 Hz, H-8), 6.88 (1H, d, J = 16.3 Hz, H-7), 6.83 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-11, 13), 6.54 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-2, 6), 6.26 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-4); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ : 159.5 (C-3, 5), 158.1 (C-12), 140.8 (C-1), 129.9 (C-9), 129.1 (C-7), 128.7 (C-10, 14), 126.8 (C-8), 116.3 (C-11, 13), 105.5 (C-2, 6), 102.5 (C-4)。上述数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为白藜芦醇。

化合物 **10**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.93 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2a, 6a), 6.91 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2b, 6b), 6.70 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3a, 5a), 6.57 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3b, 5b), 6.23 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-14b), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-12b), 6.19 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-7b), 6.08 (1H, t, J = 2.2 Hz, H-12a), 6.02 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-8b), 5.91 (2H, d, J = 2.2 Hz, H-10a, 14a), 5.17 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-7a), 3.77 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-8a); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 162.8 (C-11b), 159.5 (C-11a, 13a, 13b), 158.4 (C-4b), 157.8 (C-4a), 147.3 (C-9a), 137.8 (C-9b), 133.8 (C-1a), 131.6 (C-7b), 131.1 (C-2b, 6b), 130.1 (C-1b), 128.5 (C-2a, 6a), 126.6 (C-8b), 120.4 (C-10b), 116.2 (C-3a, 5a), 115.9 (C-3b, 5b), 108.9 (C-14b), 107.2 (C-10a, 14a), 101.8 (C-12a), 96.9 (C-12b), 94.9 (C-7a), 57.5 (C-8a)。上述数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为顺式- ϵ -葡萄糖。

化合物 **11**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.19 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2a, 6a), 7.16 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2b, 6b), 6.90 (1H, d, J = 16.3 Hz, H-7b), 6.83 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3a, 5a), 6.73 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3b, 5b), 6.72 (1H, brs, H-12b), 6.70 (1H, d, J = 16.3 Hz, H-8b), 6.32 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-14b), 6.23 (3H, brs, H-10a, 12a, 14a), 5.41 (1H, d, J = 5.5 Hz, H-7a), 4.46 (1H, d, J = 5.5 Hz, H-8a); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ : 162.4 (C-11b), 159.8 (C-11a, 13a), 159.5 (C-4a, 4b), 158.1 (C-13b), 147.4 (C-9a), 136.4 (C-9b), 133.8 (C-1a),

130.1 (C-8b), 129.8 (C-1b), 128.7 (C-2b, 6b), 127.9 (C-2a, 6a), 123.4 (C-7b), 119.8 (C-10b), 116.2 (C-3b, 5b), 116.0 (C-3a, 5a), 106.9 (C-10a, 14a), 104.1 (C-14b), 101.9 (C-12a), 96.7 (C-12b), 93.9 (C-7a), 57.1 (C-8a)。上述数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为 ϵ -葡萄糖。

化合物 **12**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ : 6.99 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2a), 6.89 (1H, d, J = 16.3 Hz, H-7b), 6.80 (3H, m, H-5a, 6a, 2b), 6.76 (1H, dd, J = 8.7, 2.0 Hz, H-6b), 6.72 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-14b), 6.70 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5b), 6.67 (1H, d, J = 16.3 Hz, H-8b), 6.31 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-12b), 6.27 (2H, d, J = 2.1 Hz, H-10a, 14a), 6.25 (1H, t, J = 2.1 Hz, H-12a), 5.41 (1H, d, J = 6.7 Hz, H-7a), 4.50 (1H, d, J = 6.7 Hz, H-8a), 3.81 (3H, s, OCH₃), 3.79 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ : 161.7 (C-11b), 159.2 (C-11a, 13a), 158.9 (C-13b), 147.9 (C-4a), 147.8 (C-4b), 146.9 (C-3a), 146.8 (C-3b), 146.6 (C-9a), 135.5 (C-9b), 133.2 (C-1a), 129.7 (C-1b), 129.3 (C-7b), 122.9 (C-8b), 121.1 (C-6b), 119.9 (C-10b), 118.9 (C-6a), 115.0 (C-5a, 5b), 109.6 (C-2a), 108.0 (C-2b), 106.6 (C-10a, 14a), 103.2 (C-14b), 101.5 (C-12a), 96.2 (C-12b), 93.6 (C-7a), 56.8 (C-8a), 55.6 (OCH₃), 55.4 (OCH₃)。上述数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为双异食用大黄苷元 A。

化合物 **13**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.02 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2a), 6.93 (1H, brs, H-2b), 6.82 (1H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz, H-6a), 6.81 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5a), 6.55 (1H, brs, H-6b), 6.44 (1H, d, J = 12.4 Hz, H-7b), 6.35 (1H, d, J = 12.4 Hz, H-8b), 6.35 (2H, d, J = 2.1 Hz, H-10b, 14b), 6.23 (1H, t, J = 2.1 Hz, H-12b), 6.23 (1H, t, J = 2.1 Hz, H-12a), 6.14 (2H, d, J = 2.1 Hz, H-10a, 14a), 5.35 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-7a), 4.47 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-8a), 3.82 (3H, s, OCH₃), 3.67 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ : 158.9 (C-11a, 13a), 158.5 (C-11b, 13b), 147.8 (C-3a), 147.7 (C-4b), 147.0 (C-4a), 144.0 (C-9a), 143.8 (C-3b), 139.8 (C-9b), 132.0 (C-5b), 131.4 (C-1a), 130.9 (C-1b), 130.2 (C-7b), 128.6 (C-8b), 119.8 (C-6a), 118.9 (C-6b), 115.0 (C-5a), 112.7 (C-2b), 110.2 (C-2a), 107.5 (C-10b, 14b), 106.8 (C-10a, 14a), 101.9

(C-12b), 101.7 (C-12a), 93.9 (C-7a), 57.4 (C-8a), 55.6 (OCH₃), 55.2 (OCH₃)。上述数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为顺式-射干素 B。

化合物 **14**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.03 (1H, d, J = 0.9 Hz, H-3), 7.03 (1H, dd, J = 8.8, 0.9 Hz, H-7), 6.87 (2H, s, H-2', 6'), 6.79 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-6), 4.01 (3H, s, OCH₃), 3.83 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 157.1 (C-5), 152.2 (C-3', 5'), 151.3 (C-7a), 145.0 (C-2), 140.5 (C-4), 137.5 (C-4'), 127.5 (C-1'), 123.4 (C-3a), 114.5 (C-7), 106.6 (C-6), 105.3 (C-2', 6'), 99.1 (C-3), 60.8 (4, 4'-OCH₃), 上述数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为小叶买麻藤素 A。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第七卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1978: 492.
- [2] 李顺林, 纳彬彬, 李庆洋. 买麻藤化学成分的研究 [J]. 中国民族民间医药杂志, 2001, 10(1): 45-48, 62.
- [3] Xiang W, Jiang B, Li X M, *et al.* Constituents of *Gnetum montanum* [J]. *Fitoterapia*, 2002, 73(1): 40-42.
- [4] Martin F, Grkovic T, Sykes M L, *et al.* Alkaloids from the Chinese vine *Gnetum montanum* [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(11): 2425-2430.
- [5] 郑兴中, 吴符火. 买麻藤有效成分的平喘作用及其机制 [J]. 中草药, 1981, 12(1): 30-32.
- [6] uz Cardona M, Isabel Fernandez M, Begoña Garcia M, *et al.* Synthesis of natural polyhydroxystilbenes [J]. *Tetrahedron*, 1986, 42(10): 2725-2730.
- [7] Luk K C, Stern L, Weigele M, *et al.* Isolation and identification of "diazepam-like" compounds from bovine urine [J]. *J Nat Prod*, 1983, 46(6): 852-861.
- [8] González M J T G, Pinto M M M, Kijjoa A, *et al.* Stilbenes and other constituents of *Knema austrosiamensis* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(2): 433-438.
- [9] Zaman A, Prakash S, Wizarat K, *et al.* Isolation and structure of gnetol, a novel stilbene from *Gnetum ula* [J]. *Indian J Chem*, 1983, 22: 101-104.
- [10] Li W L, Luo Y L, Li H F, *et al.* Regioselective FeCl₃-promoted biomimetic synthesis of dimeric isorhapontigenin [J]. *Synthesis*, 2010, 2010(22): 3822-3826.
- [11] Fernández-Marín M I, Guerrero R F, García-Parrilla M C, *et al.* Isorhapontigenin: a novel bioactive stilbene from wine grapes [J]. *Food Chem*, 2012, 135(3): 1353-1359.
- [12] Tanaka T, Iliya I, Ito T, *et al.* Stilbenoids in lianas of *Gnetum parvifolium* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(7): 858-862.
- [13] Nakajima K, Taguchi H, Endo T, *et al.* The constituents of *Scirpus fluviatilis*(Torr). A. Gray. I. The structures of two new hydroxystilbene dimers, scirpusin A and B [J]. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26(10): 3050-3057.
- [14] Kim H J, Chang E J, Bae S J, *et al.* Cytotoxic and antimutagenic stilbenes from seeds of *Paeonia lactiflora* [J]. *Arch Pharm Res*, 2002, 25(3): 293-299.
- [15] Wang K T, Chen L G, Tseng S H, *et al.* Anti-inflammatory effects of resveratrol and oligostilbenes from *Vitis thunbergii* var. *taiwaniana* against lipopolysaccharide-induced arthritis [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(8): 3649-3656.
- [16] Yao C S, Lin M. Bioactive stilbene dimers from *Gnetum cleistostachyum* [J]. *Nat Prod Res*, 2005, 19(5): 443-448.
- [17] Yao C S, Lin M, Liu X, *et al.* Stilbene derivatives from *Gnetum cleistostachyum* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2005, 7(2): 131-137.

[责任编辑 王文倩]