

• 化学成分 •

麻疯树叶中 3 个新的糖苷类化合物

张 伟, 罗 锐, 孙 静*, 张东博*

陕西中医药大学 陕西中药资源产业化省部共建协同创新中心 秦药特色资源研究开发国家重点实验室(培育), 陕西咸阳 712046

摘要: 目的 研究麻疯树 *Jatropha curcas* 叶的化学成分及其抗炎活性。方法 采用硅胶、大孔吸附树脂、半制备 HPLC 等色谱技术进行分离纯化, 通过理化性质和 NMR、HR-ESI-MS、ECD 等现代波谱学技术对化合物的结构进行鉴定; 采用 Griess 法测定化合物对脂多糖(LPS)诱导小鼠巨噬细胞(RAW264.7)释放炎症介质一氧化氮的抑制作用。结果 从麻疯树叶的正丁醇部位中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为 (+)-jatointelignan B-4''-O- β -D-glucopyranoside (1)、3-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one 9-O-[α -arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -glucopyranoside] (2)、 β -紫罗兰酮-4-O-[β -呋喃芹糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -吡喃葡萄糖苷] (3)、byzantionoside B (4)、foliasalacioside B₁ (5)、(6R,7E,9R)-9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one 9-O-[α -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside] (6)。结论 化合物 1~3 为新化合物, 命名为盐边麻疯苷 A~C。化合物 4~6 为首次从该属植物中分离得到。所有化合物在 50.0 μ mol/L 浓度时, 对一氧化氮的产生均无抑制作用。

关键词: 大戟科; 麻疯树; 盐边麻疯苷 A; 盐边麻疯苷 B; 盐边麻疯苷 C; 抗炎活性; byzantionoside B; foliasalacioside B₁
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2022)09-2597-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.09.001

Three new glycosides from leaves of *Jatropha curcas*

ZHANG Wei, LUO Rui, SUN Jing, ZHANG Dong-bo

State Key Laboratory of Research & Development of Characteristic Qin Medicine Resources (Cultivation), Co-construction Collaborative Innovation Center for Chinese Medicine Resources Industrialization by Shaanxi & Education Ministry, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang 712046, China

Abstract: Objective To study the chemical compositions from leaves of *Jatropha curcas* and their anti-inflammatory activities. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel, HP-20 macroporous resin and semi-preparative HPLC, and their structures were elucidated by physical and spectroscopic analysis. All compounds were tested for inhibitory activities against LPS-induced nitric oxide production in RAW264.7 cells by Griess method. **Results** Three new compounds, (+)-jatointelignan B-4''-O- β -D-glucopyranoside (1), 3-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one 9-O-[α -arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -glucopyranoside] (2), β -ionone-4-O-[β -apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -glucopyranoside (3), and three known ones, byzantionoside B (4), foliasalacioside B₁ (5), and (6R,7E,9R)-9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one 9-O-[α -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside] (6), were identified from *n*-BuOH extract of *J. curcas* leaves. **Conclusion** Compounds 1—3 are new compounds named jatrcaside A-C. Compounds 4—6 are isolated from the *Jatropha* genus for the first time. All compounds show no inhibition against LPS-induced NO production in a macrophage cell line RAW264.7 at 50.0 μ mol/L.

Key words: Euphorbiaceae; *Jatropha curcas* L.; jatrcaside A; jatrcaside B; jatrcaside C; anti-inflammatory; byzantionoside B; foliasalacioside B₁

麻疯树 *Jatropha curcas* L. 系大戟科 或小乔木, 在我国又被称作膏桐、臭油桐、小桐子、(Euphorbiaceae) 麻疯树属 *Jatropha* L. 的落叶灌木 黄肿树等。麻疯树主要分布在我国福建、广东、广

收稿日期: 2021-12-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81703392); 陕西高校青年创新团队

作者简介: 张 伟(1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为中药药剂学。E-mail: aawei0121@163.com

*通信作者: 张东博(1982—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为中药及天然产物中新颖生物活性成分的发现。E-mail: symensu@163.com

孙 静(1978—), 女, 教授, 博士, 研究方向为中药制剂过程的关键技术及适宜性研究。E-mail: ph.175@163.co

西、云南、四川、贵州、海南、台湾等地区,以及非洲和东南亚的热带和亚热带地区^[1-2]。麻疯树的籽油和树皮在民间已被广泛用于治疗水肿、痔疮、便秘、湿疹、牙痛和关节炎等疾病^[3-5]。植物化学研究表明,麻疯树含有结构多样的次生代谢产物,包括二萜、三萜、木脂素、环肽、香豆素、黄酮、生物碱和植物甾醇等成分^[6-7]。药理学研究显示这些化学成分具有镇痛、杀虫、抗菌、抗氧化、抗癌、抗炎等生物活性^[8-11]。因此,对该植物的研究吸引了化学家和药理学家们的广泛关注。本课题组前期对麻疯树属植物进行了持续研究^[12-13],本实验从麻疯树叶子的正丁醇提取物中分离得到 6 个糖苷类化合物,

分别鉴定为 (+)-jatointelignan B-4''-O-β-D-glucopyranoside (1)、3-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one 9-O-[α-arabinopyranosyl-(1→6)-β-glucopyranoside] (2)、β-紫罗兰酮-4-O-[β-呋喃芹糖-(1→6)-β-吡喃葡萄糖苷] (β-ionone-4-O-[β-apiofuranosyl-(1→6)]-β-glucopyranoside, 3)、byzantionoside B (4)、foliasalacioside B₁ (5)、(6R,7E,9R)-9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one 9-O-[α-L-arabinopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside] (6)。其中化合物 1~3 为新化合物,分别命名为盐边麻疯苷 A~C,结构见图 1;化合物 4~6 均为首次从该属植物中分离得到。

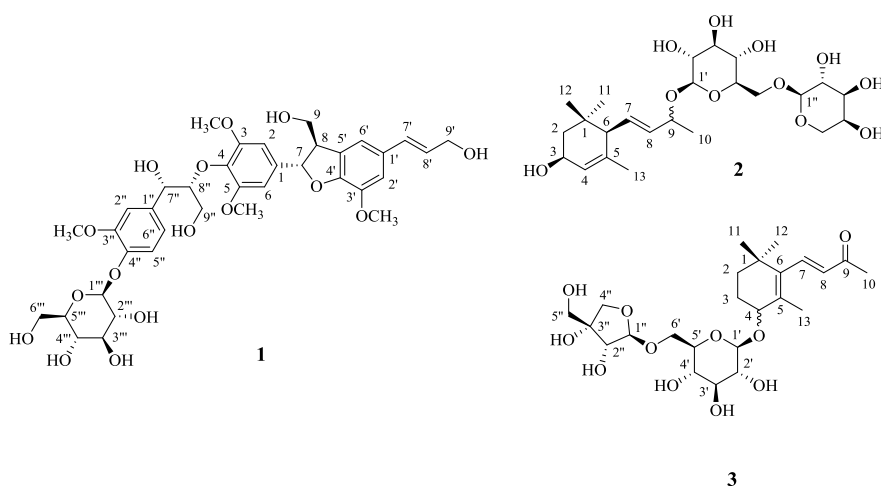


图 1 化合物 1~3 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1-3

1 仪器与材料

Varian Mercury plus-600 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Nicolet NEXUS 670 型红外分光光度计(德国 Bruker 公司); HP5988A GCMS spectrometer 型质谱仪(美国 Hewlett Packard 公司); UV-2600 型紫外分光光度计(日本岛津公司); SGW-533 自动旋光仪(上海仪电物理光学仪器有限公司); 1525 型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); 半制备色谱柱(X-select HSS T3, 250 mm×10 mm, 5 μm, 美国 Waters 公司); Multiskan GO 酶标仪(美国 Thermo Scientific 公司); 311 型 CO₂ 培养箱(美国 Thermo Scientific 公司); 柱色谱硅胶(500~600 目, 上海泰坦科技股份有限公司); HP-20 型大孔吸附树脂(日本三菱公司); 反相吸附填料(日本三菱公司); GF254、60 F254 硅胶板(德国默克公司); β-葡萄糖苷酶(6 U/mg, 上海源叶生物科技有限公司); 色谱级甲醇、乙腈(云南新蓝景化学工业有限公司);

RAW264.7 细胞(中国科学院上海细胞生物研究所); N-单甲基-L-精氨酸单乙酸酯(L-NMMA, 德国默克公司); 脂多糖(LPS, 北京索莱宝科技有限公司); RPMI 1640 培养基(以色列 Bioind 公司); 胎牛血清(以色列 Bioind 公司); 100 U/mL、100 mg/L 青链霉素(以色列 Bioind 公司); 其他试剂均为分析纯(天津市天力化学试剂有限公司)。

麻疯树叶于 2018 年采自四川省攀枝花市盐边县,经陕西中医药大学高级实验员王继涛鉴定为麻疯树属植物麻疯树 *J. curcas* L. 的叶,植物标本(20180812-1)保存于陕西省中药资源产业化协同创新中心标本室。

2 提取与分离

麻疯树的干燥树叶 2.0 kg,室温下用甲醇冷浸提取 3 次,每次 3 d,料液比 1:5。提取液减压浓缩得总浸膏 154.0 g。将总浸膏混悬于蒸馏水中,依次用石油醚(3×1 L)、醋酸乙酯(3×1 L)、正丁

醇 (3×1 L) 萃取。减压蒸馏回收溶剂后得石油醚部位 (74.0 g)、醋酸乙酯部位 (23.0 g)、正丁醇部位 (36.0 g)。正丁醇部位经大孔树脂, 用甲醇-水 (30%、50%、75%、100%) 为流动相梯度洗脱, 得到 4 个流分 (Fr. 1~4)。Fr. 2 (4.3 g) 经反相柱色谱, 依次经甲醇-水 (10%、20%、30%、40%、50%、60%) 为流动相梯度洗脱, 得到 6 个流分 (Fr. 2A~2F)。Fr. 2D (0.9 g) 经硅胶 (500~600 目) 柱色谱分离, 用氯仿-甲醇 (10:1、5:1、2.5:1) 为流动相梯度洗脱, 得到 3 个流分 (Fr. 2D1~2D3)。Fr. 2D1 经半制备液相色谱 [甲醇-水 (45:55)] 纯化得到化合物 **3** (2.6 mg, $t_R=13$ min)。Fr. 2D2 经半制备液相色谱 [甲醇-水 (42:58)] 纯化得到化合物 **1** (5.0 mg, $t_R=35$ min) 和 **6** (2.0 mg, $t_R=22$ min)。Fr. 2D3 经半制备液相色谱 [甲醇-水 (38:62)] 纯化得到化合物 **2** (2.0 mg, $t_R=30$ min)、**4** (2.8 mg, $t_R=21$ min) 和 **5** (5.8 mg, $t_R=25$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色无定形粉末, $[\alpha]_D^{25}-97.0^\circ$ (c 0.05, 甲醇); HR-ESI-MS m/z : 769.268 1 $[M+Na]^+$ (计算值 769.268 4) 结合 ^{13}C -NMR 确定其分子式为 $C_{37}H_{46}O_{16}$, 不饱和度为 15。IR 光谱显示化合物 **1** 中含有羟基 (3416 cm^{-1}) 和苯环 ($1598, 1507, 1462$

cm^{-1})。化合物 **1** 的 1H -NMR (表 1) 显示了 4 个甲氧基信号 δ_H 3.88 (3H, s, 3'-OMe), 3.82 (3H, s, 3''-OMe), 3.77 (6H, s, 3, 5-OMe); 2 个反式双键氢信号 δ_H 6.54 (1H, brd, $J=15.8$ Hz, H-7'), 6.23 (1H, dt, $J=15.8, 5.9$ Hz, H-8'); 2 个 1, 2, 3, 5-四取代的苯环信号 [包括 1 个对称的苯环 δ_H 6.67 (2H, s, H-2, 6) 和 1 个非对称的苯环 6.94 (1H, brs, H-2'), 6.95 (1H, brs, H-6')]; 1 个 1, 2, 4-三取代苯环信号 δ_H 7.03 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-2''), 7.07 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5''), 6.88 (1H, dd, $J=8.3, 1.7$ Hz, H-6'')。化合物 **1** 的 ^{13}C -NMR 和 DEPT 谱图显示了 37 个碳信号, 包括 3 个苯环、1 个双键、4 个含氧亚甲基、9 个次甲基 (其中 8 个与氧相连) 和 4 个甲氧基。通过对比发现, 除了 1 套额外的葡萄糖残基信号外 [δ_H 4.86 (1H, overlapped, H-1'''), 3.48 (1H, dd, $J=9.0, 7.6$ Hz, H-2'''), 3.44 (1H, t-like, $J=9.0$ Hz, H-3'''), 3.37 (1H, m, H-4'''), 3.38 (1H, m, H-5'''), 3.62 (1H, dd, $J=12.0, 5.3$ Hz, H-6'''), 3.83 (1H, m, H-6''')]; δ_C 102.7 (C-1'''), 74.9 (C-2'''), 77.8 (C-3'''), 71.4 (C-4'''), 78.2 (C-5'''), 62.6 (C-6''')], **1** 与已知化合物 (+)-jatointelignan B 的 NMR 数据几乎完全相同^[14], 提示化合物 **1** 是倍半木脂素类化合物 (+)-jatointelignan B 的葡萄糖苷化的衍生物^[15]。将化合物 **1** (4.0 mg) 溶于含 β -葡萄糖

表 1 化合物 **1** 的核磁共振数据 (600/150 MHz, CD_3OD)

Table 1 NMR data of compound **1** (600/150 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_H	δ_C (DEPT)	碳位	δ_H	δ_C (DEPT)
1	—	139.3 (s)	2''	7.03 (1H, d, $J=1.7$ Hz)	112.2 (d)
2,6	6.67 (2H, s)	103.9 (d)	3''	—	150.3 (s)
3,5	—	154.5 (s)	4''	—	147.1 (s)
4	—	136.3 (s)	5''	7.07 (1H, d, $J=8.3$ Hz)	117.2 (d)
7	5.55 (1H, d, $J=6.2$ Hz)	89.0 (d)	6''	6.88 (1H, dd, $J=8.3, 1.7$ Hz)	120.9 (d)
8	3.47 (1H, m)	55.4 (d)	7''	4.90 (1H, d, $J=5.6$ Hz)	73.8 (d)
9	3.79 (1H, dd, $J=11.2, 7.4$ Hz)	64.9 (t)	8''	4.28 (1H, m)	87.0 (d)
	3.87 (1H, m)				
1'	—	132.8 (s)	9''	3.59 (1H, dd, $J=12.0, 3.5$ Hz), 3.88 (1H, m)	61.7 (t)
2'	6.94 (1H, brs)	112.1 (d)	1'''	4.86 (1H, overlapped)	102.7 (d)
3'	—	145.5 (s)	2'''	3.48 (1H, dd, $J=9.0, 7.6$ Hz)	74.9 (d)
4'	—	149.2 (s)	3'''	3.44 (1H, t-like, $J=9.0$ Hz)	77.8 (d)
5'	—	130.1 (s)	4'''	3.37 (1H, m)	71.4 (d)
6'	6.95 (1H, brs)	116.5 (d)	5'''	3.38 (1H, m)	78.2 (d)
7'	6.54 (1H, brd, $J=15.8$ Hz)	131.9 (d)	6'''	3.62 (1H, dd, $J=12.0, 5.3$ Hz), 3.83 (1H, m)	62.6 (t)
8'	6.23 (1H, dt, $J=15.8, 5.9$ Hz)	127.7 (d)	3,5-OCH ₃	3.77 (6H, s)	56.6 (q)
9'	4.19 (2H, dd, $J=5.9, 1.2$ Hz)	63.9 (t)	3'-OCH ₃	3.88 (3H, s)	56.8 (q)
1''	—	137.3 (s)	3''-OCH ₃	3.82 (3H, s)	56.6 (q)

糖苷酶 (15.0 mg) 的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液 (pH=5.0, 5.0 mL) 中, 并在 50 °C 下反应 24 h。将反应后的混合物用氯仿进行萃取, 有机相干燥得苷元部分, 水相干燥得糖部分^[16]。糖部分与 *D*-葡萄糖标准品进行薄层色谱和比旋光度的对比 ($+50^{\circ}$ c 0.20, 水) 可知化合物 **1** 中的糖为 *D*-葡萄糖^[16-17]。对 H-2''' 偶合常数 (9.0, 7.6 Hz) 的分析可知葡萄糖基端基为 β -构型。HMBC 谱图 (图 2) 中 H-1''' 与 C-4'' 相关证明葡萄糖连接在苷元的 C-4'' 位上。NOESY 谱 (图 2) 中 H-7'/H-9' 和 H-8'/H-2' 的相关, 以及 H-7' 与 H-8' 之间的偶合常数 (15.8 Hz) 表明 H-7' 与 H-8' 之间的双键为 *E* 构型; H-7 和 H-9 的 NOESY 相关及这 2 个质子间的偶合常数 (6.2 Hz) 说明 H-7 和 H-8 是反式的^[18]。H-7'' 和 H-8'' 之间的偶合常数 (5.6 Hz) 提示这 2 个质子是赤式构型^[15,19]。化合物 **1** 酶解后产生的苷元与 (+)-jatointelignan B 具有相同的 1D NMR、HR-ESI-MS、旋光度、ECD 数据 (图 3)^[14]。故化合物 **1** 的绝对构型确定为 (+)-jatointelignan B-4''-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 命名为盐边麻疯苷 A。

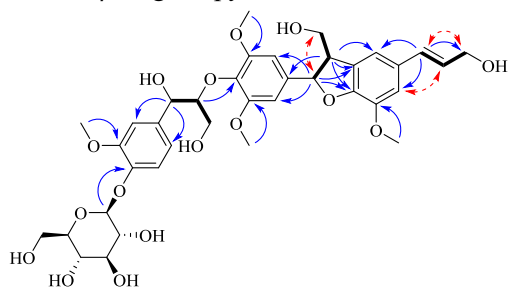


图 2 化合物 **1** 关键的 ^1H - ^1H COSY (—), HMBC (—) 和 NOESY 相关 (---)

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

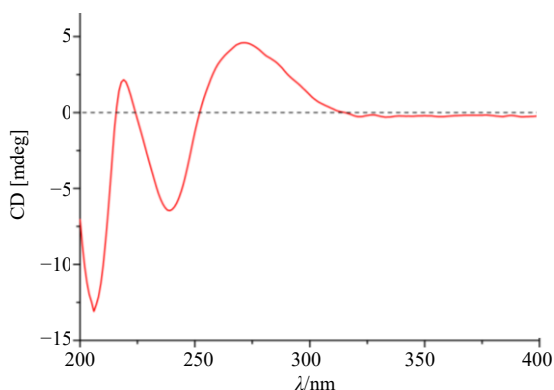


图 3 化合物 **1** 苷元的 ECD 谱图

Fig. 3 ECD spectrum for aglycone of compound **1**

化合物 **2**: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} +24.0^{\circ}$ (c 0.05, 甲醇); HR-ESI-MS m/z : 527.246 4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 527.246 8) 结合 ^{13}C -NMR 确定其分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{11}$, 不饱和度为 5。IR 光谱显示化合物 **2** 中羟基官能团的存在 (3422 cm^{-1})。化合物 **2** 的 ^1H -NMR (表 2) 显示了 4 个甲基信号 δ_{H} 0.87 (3H, s, 12-Me), 0.92 (3H, s, 11-Me), 1.27 (3H, d, $J=6.1$ Hz, 10-Me), 1.63 (3H, brs, 13-Me); 2 个反式双键氢信号 δ_{H} 5.51 (1H, dd, $J=15.3, 8.9$ Hz, H-7), 5.58 (1H, dd, $J=15.3, 6.7$ Hz, H-8); 2 个糖的端基质子信号 δ_{H} 4.33 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-1'), 4.29 (1H, d, $J=6.6$ Hz, H-1''). 化合物 **2** 的 ^{13}C -NMR 和 DEPT 谱图显示了 24 个碳信号, 包括 4 个甲基、2 个双键、3 个亚甲基 (其中 2 个与氧相连)、12 个次甲基 (其中 11 个与氧相连)、1 个季碳。化合物 **2** 与 **6** 的 ^1H -和 ^{13}C -NMR 数据是相似的^[20], 不同之处在于化合物 **2** 中 C-3 信号为 δ_{C} 67.2, 而化合物 **6** 中 C-3 信号为 δ_{C} 202.2, 说明化合物 **2** 是 **6** 的 C-3 位羰基被还原成羟基的产物。HMBC 谱 (图 4) 中 H-3 (δ_{H} 4.12) 与 C-2、C-4 和 C-5 的相关进一步支持了上述推论。为了确定化合物 **2** 糖基部分的结构, 取化合物 **2** (1.0 mg) 溶于含 5% 盐酸的甲醇溶液中 (2.0 mL), 90 °C 下加热 3 h, 待溶液冷却后用蒸馏水将其稀释 3 倍, 并用氯仿进行萃取, 将水相用氢氧化钠溶液进行中和得糖部分^[21]。随后将水相同葡萄糖和阿拉伯糖标准品进行 TLC 对比分析, 证明了葡萄糖和阿拉伯糖单元的存在^[21]。HMBC 谱图 (图 4) 中 H-1' 和 C-9 的相关说明葡萄糖连接在苷元的 C-9 位, H-1' 与 C-6' 的相关证明阿拉伯糖连接在葡萄糖的 C-6' 位置。H-1' 与 H-1'' 的偶合常数分别为 7.7 Hz 和 6.6 Hz, 提示葡萄糖与阿拉伯糖的连接方式分别为 β 和 α ^[22-24]。至此, 化合物 **2** 的平面结构得以确证。化合物 **2** 的相对构型通过 ROESY 实验与偶合常数的分析得以确定。ROESY 谱 (图 4) 中 H-11 同 H-3/H-6 的相关, 以及 H-12 与 H-7 的相关说明 H-6 和 H-3 在同侧, 这与先前文献的报道相一致^[25]。H-7 和 H-8 之间的偶合常数 (15.3 Hz) 表明它们之间的双键为 *E* 构型。最终, 化合物 **2** 的结构被确定, 命名为盐边麻疯苷 B (图 1)。

化合物 **3**: 无色胶状物, $[\alpha]_D^{25} +28.0^{\circ}$ (c 0.05, 甲醇); HR-ESI-MS m/z : 525.230 2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 525.231 2) 结合 ^{13}C -NMR 确定其分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$, 不饱和度为 6。IR 光谱显示化合物 **3** 中存在羟基 (3360

表 2 化合物 2 和 3 的核磁共振数据 (600/150 MHz, CD₃OD)
Table 2 NMR data of compounds 2 and 3 (600/150 MHz, CD₃OD)

碳位	2		3	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1	—	35.2 (s)	—	35.5 (s)
2	1.40 (1H, dd, $J = 12.6, 10.1$ Hz) 1.53 (1H, dd, $J = 12.6, 6.6$ Hz)	41.1 (t)	1.39, 1.82 (各 1H, m)	35.4 (t)
3	4.12 (1H, m)	67.2 (d)	1.81, 1.88 (各 1H, m)	25.0 (t)
4	5.43 (1H, brs)	126.0 (d)	4.11 (1H, t-like, $J = 3.5$ Hz)	76.3 (d)
5	—	138.1 (s)	—	134.3 (s)
6	2.10 (1H, d, $J = 8.9$ Hz)	55.4 (d)	—	141.4 (s)
7	5.51 (1H, dd, $J = 15.3, 8.9$ Hz)	132.9 (d)	7.30 (1H, d, $J = 16.5$ Hz)	144.9 (d)
8	5.58 (1H, dd, $J = 15.3, 6.7$ Hz)	135.6 (d)	6.13 (1H, d, $J = 16.5$ Hz)	134.0 (d)
9	4.34 (1H, m)	77.7 (d)	—	201.1 (s)
10	1.27 (3H, d, $J = 6.1$ Hz)	21.2 (q)	2.30 (3H, s)	27.2 (q)
11	0.92 (3H, s)	27.3 (q)	1.06 (3H, s)	27.5 (q)
12	0.87 (3H, s)	30.0 (q)	1.08 (3H, s)	29.4 (q)
13	1.63 (3H, brs)	22.8 (q)	1.85 (3H, s)	19.2 (q)
1'	4.33 (1H, d, $J = 7.7$ Hz)	102.3 (d)	4.33 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	102.0 (d)
2'	3.17 (1H, dd, $J = 9.0, 7.7$ Hz)	75.2 (d)	3.16 (1H, dd, $J = 9.2, 7.8$ Hz)	75.0 (d)
3'	3.33 (1H, m)	77.9 (d)	3.34 (1H, dd, $J = 9.2, 8.8$ Hz)	78.2 (s)
4'	3.37 (1H, m)	71.4 (d)	3.27 (1H, dd, $J = 9.8, 8.8$ Hz)	71.9 (d)
5'	3.35 (1H, m)	76.7 (d)	3.39 (1H, m)	77.0 (d)
6'	3.71 (1H, dd, $J = 11.2, 3.6$ Hz), 4.04 (1H, brd, $J = 11.2$ Hz)	69.2 (t)	3.60 (1H, dd, $J = 11.3, 6.3$ Hz) 3.97 (1H, brd, $J = 11.3$ Hz)	68.6 (t)
1''	4.29 (1H, d, $J = 6.6$ Hz)	105.0 (d)	5.03 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	110.9 (d)
2''	3.59 (1H, dd, $J = 8.8, 6.6$ Hz)	72.3 (d)	3.88 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	77.9 (d)
3''	3.52 (1H, m)	74.2 (d)	—	80.5 (s)
4''	3.80 (1H, brs)	69.4 (d)	3.74 (1H, d, $J = 9.6$ Hz), 3.93 (1H, d, $J = 9.6$ Hz)	74.9 (t)
5''	3.52 (1H, m), 3.86 (1H, brd, $J = 12.2$ Hz)	66.7 (t)	3.56 (2H, s)	65.6 (t)

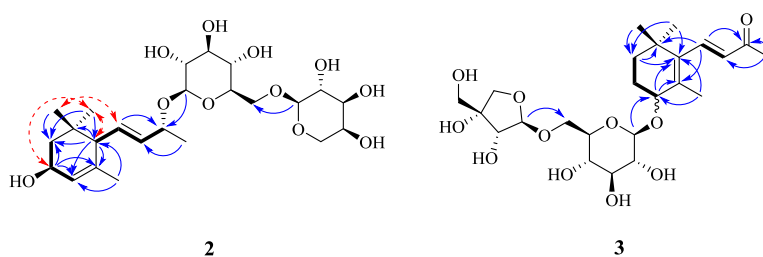


图 4 化合物 2 和 3 关键的 ¹H-¹H COSY (—)、HMBC (—) 和 ROESY 相关 (---)

Fig. 4 Key ¹H-¹H COSY (—), HMBC (—), and ROESY (---) correlations of compounds 2 and 3

cm⁻¹) 和羰基 (1654 cm⁻¹) 官能团。化合物 3 的 ¹H-NMR (表 2) 显示了 4 个甲基信号 δ_{H} 1.06 (3H, s, 11-Me), 1.08 (3H, s, 12-Me), 1.85 (3H, s, 13-Me),

2.30 (3H, s, 10-Me); 2 个反式双键氢信号 δ_{H} 7.30 (1H, d, $J = 16.5$ Hz, H-7), 6.13 (1H, d, $J = 16.5$ Hz, H-8); 2 个糖的端基质子信号 δ_{H} 4.33 (1H, d, $J = 7.8$

Hz, H-1'), 5.03 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-1''). 化合物 **3** 的 ^{13}C -NMR 和 DEPT 谱图显示了 24 个碳信号, 包括 1 个羰基、4 个甲基、2 个双键、5 个亚甲基 (其中 3 个与氧相连)、8 个含氧次甲基、1 个季碳、1 个连氧三级碳。通过对比 **3** 与已知化合物 (4*S*)-4-hydroxy- β -ionone 4-*O*- α -L-arabinofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside 的 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 数据^[26], 发现 2 个化合物的主要差别在于末端糖残基的不同, 即 **3** 中的芹糖残基 (δ_{C} 110.9, 77.9, 80.5, 74.9, 65.6) 替代了已知化合物中的阿拉伯糖残基 (δ_{C} 109.9, 83.2, 81.1, 86.0, 63.1)^[27]。与化合物 **2** 的酸水解过程相同^[21], 将 **3** 水解后的水相同葡萄糖和芹糖对照品进行 TLC 对比分析, 进一步说明了葡萄糖和芹糖单元的存在^[16]。HMBC 谱图 (图 4) 中 H-1' 和 C-4 的相关说明葡萄糖连接于苷元的 C-4 位。H-1'' 和 C-6' 的相关证明芹糖残基连接在葡萄糖的 C-6' 位; H-1' 和 H-1'' 的偶合常数提示葡萄糖和芹糖端基构型均为 β ^[23,27]。H-7 和 H-8 之间的偶合常数 (16.5 Hz) 表明它们之间的双键为 *E* 构型。综上所述, 化合物 **3** 的结构被确定, 命名为盐边麻麻苷 C (图 1)。

化合物 **4**: 无色粉末。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.81 (1H, s, H-4), 4.33 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.87 (1H, m, H-9), 3.85 (1H, m, H-6'b), 3.65 (1H, dd, $J = 11.9, 5.0$ Hz, H-6'a), 3.35 (1H, m, H-3'), 3.27 (1H, m, H-4'), 3.26 (1H, m, H-5'), 3.14 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, H-2'), 2.47 (1H, d, $J = 17.3$ Hz, H-2b), 2.05 (3H, s, Me-13), 1.99 (1H, m, H-6), 1.98 (1H, m, H-7b), 1.97 (1H, m, H-2a), 1.66 (1H, m, H-8b), 1.61 (1H, m, H-8a), 1.51 (1H, m, H-7a), 1.19 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, 10-Me), 1.09 (3H, s, 12-Me), 1.01 (3H, s, 11-Me); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 202.6 (C-3), 170.3 (C-5), 125.4 (C-4), 102.1 (C-1'), 78.1 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.6 (C-9), 75.1 (C-2'), 71.8 (C-4'), 62.9 (C-6'), 52.4 (C-6), 48.1 (C-2), 37.8 (C-8), 37.3 (C-1), 29.1 (C-11), 27.5 (C-12), 26.8 (C-7), 25.0 (C-13), 19.9 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[28], 故鉴定化合物 **4** 为 byzantionoside B。

化合物 **5**: 白色无定形粉末。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.81 (1H, s, H-4), 4.31 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.29 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 4.07 (1H, dd, $J = 11.4, 2.2$ Hz, H-6'a), 3.85 (1H, m, H-9), 3.85 (1H, m, H-5'a), 3.80 (1H, m, H-4''), 3.69 (1H, dd, $J = 11.4, 5.9$ Hz, H-6'b), 3.58 (1H, dd, $J = 8.8, 6.7$ Hz, H-2''), 3.50

(1H, m, H-3''), 3.50 (1H, m, H-5'b), 3.42 (1H, m, H-5'), 3.35 (1H, m, H-3'), 3.35 (1H, m, H-4'), 3.15 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-2'), 2.48 (1H, d, $J = 17.4$ Hz, H-2a), 2.06 (3H, s, Me-13), 1.98 (1H, m, H-2b), 1.98 (1H, m, H-6), 1.98 (1H, m, H-7a), 1.62 (1H, m, H-8), 1.50 (1H, m, H-7b), 1.18 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, 10-Me), 1.10 (3H, s, 11-Me), 1.01 (3H, s, 12-Me); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 202.5 (C-3), 170.3 (C-5), 125.3 (C-4), 105.3 (C-1''), 102.2 (C-1'), 78.0 (C-3'), 76.8 (C-5'), 75.7 (C-9), 75.1 (C-2'), 74.2 (C-3''), 72.4 (C-2''), 71.8 (C-4'), 69.8 (C-6'), 69.4 (C-4''), 66.7 (C-5''), 52.4 (C-6), 48.1 (C-2), 37.9 (C-8), 37.3 (C-1), 29.0 (C-12), 27.6 (C-11), 26.9 (C-7), 25.0 (C-13), 20.1 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[29], 故鉴定化合物 **5** 为 foliasalacioside B₁。

化合物 **6**: 白色无定形粉末。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.89 (1H, s, H-4), 5.75 (1H, dd, $J = 15.4, 6.5$ Hz, H-8), 5.64 (1H, dd, $J = 15.4, 9.2$ Hz, H-7), 4.40 (1H, m, H-9), 4.35 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 4.26 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 4.04 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-6'b), 3.86 (1H, dd, $J = 12.5, 3.2$ Hz, H-5'b), 3.79 (1H, m, H-4''), 3.69 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-6'a), 3.58 (1H, m, H-3''), 3.51 (1H, m, H-2''), 3.51 (1H, m, H-5'a), 3.37 (1H, m, H-3'), 3.37 (1H, m, H-4'), 3.35 (1H, m, H-5'), 3.18 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-2'), 2.68 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-6), 2.44 (1H, d, $J = 16.7$ Hz, H-2b), 2.07 (1H, d, $J = 16.7$ Hz, H-2a), 1.97 (3H, s, 13-Me), 1.30 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, 10-Me), 1.03 (3H, s, 11-Me), 0.98 (3H, s, 12-Me); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 202.2 (C-3), 166.2 (C-5), 138.2 (C-8), 129.0 (C-7), 126.1 (C-4), 105.2 (C-1''), 102.7 (C-1'), 77.9 (C-3'), 77.1 (C-9), 76.8 (C-5'), 75.2 (C-2'), 74.2 (C-2''), 72.4 (C-3''), 71.5 (C-4'), 69.5 (C-6'), 69.4 (C-4''), 66.8 (C-5''), 56.8 (C-6), 48.4 (C-2), 37.2 (C-1), 28.0 (C-12), 27.5 (C-11), 24.0 (C-13), 21.1 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **6** 为 (6*R*,7*E*,9*R*)-9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one 9-*O*-[α -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside]。

4 抗炎活性测试

采用 LPS 诱导小鼠巨噬细胞 RAW264.7 模型测试化合物 **1**~**6** 的抗炎活性^[30]。细胞使用含 15% 胎牛血清及 1% 100 U/mL、100 mg/L 青链霉素的 RPMI 1640 培养液于 37 °C、5%CO₂ 的培养箱中培养。取

对数生长期的细胞以 2×10^5 个/孔接种于 96 孔板中。待细胞贴壁后将其分为对照组、LPS 模型组 (1.0 $\mu\text{g/mL}$)、阳性药 *L*-NMMA (0.1 $\mu\text{mol/L}$) 组、给药组 (每个化合物的含药浓度分别为 1.6、3.1、6.3、12.5、25.0、50.0 $\mu\text{mol/L}$)，每组 3 个复孔。给药 2 h 后每孔加 10 μL 的 LPS 进行造模并在培养箱中培养 18 h。利用 Griess 法测定 NO 浓度，取 50 μL 细胞上清液于 96 孔板，依次在每孔加入 Griess 试剂 A (磺胺, Sulfanilamide)、Griess 试剂 B (萘基乙烯二胺, *N*-1-naphthylethylenediamine dihydrochloride) 各 50 μL ，混匀后于培养箱孵育 10 min 并在酶标仪 546 nm 波长处测定各孔吸光度 (*A*) 值，计算其抑制率。

$$\text{抑制率} = (A_{\text{模型}} - A_{\text{药物}}) / (A_{\text{模型}} - A_{\text{对照}})$$

实验结果显示，化合物 1~6 在浓度为 50.0 $\mu\text{mol/L}$ 时均无抑制 LPS 诱导 RAW264.7 细胞产生 NO 的活性。

5 讨论

本实验从麻风树叶中分离、鉴定得到 6 个化合物，包括 3 个新的糖苷类化合物，进一步丰富了该药用植物的化学成分，但 NO 抑制活性结果显示所有化合物均无抑制作用。因此，其抗炎作用的药效物质基础仍需深入的系统研究工作来支撑。此外，化合物 2 和 3 是微量成分，不足以进行进一步的水解等实验去确定其绝对构型，关于它们绝对构型的测定有待进一步的研究。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] Chianese G, Fattorusso E, Aiyelaagbe O O, et al. Spirocurcasone, a diterpenoid with a novel carbon skeleton from *Jatropha curcas* [J]. *Org Lett*, 2011, 13(2): 316-319.
- [2] 许子竞, 林翠梧, 黄艳伟, 等. 麻风树叶多糖的分离纯化及组成分析 [J]. *食品工业科技*, 2011, 32(5): 84-86.
- [3] Shiddamallayya N, Yasmeeen A, Gopakumar K. Hundred common forest medicinal plants of Karnataka in primary healthcare [J]. *Indian J Tradit Knowl*, 2010, 9: 90-95.
- [4] Abdelgadir H A, Staden J V. Ethnobotany, ethnopharmacology and toxicity of *Jatropha curcas* L. (Euphorbiaceae): A review [J]. *S Afr N J Bot*, 2013, 88: 204-218.
- [5] Thomas R, Sah N K, Sharma P B. Therapeutic biology of *Jatropha curcas*: A mini review [J]. *Curr Pharm Biotechnol*, 2008, 9(4): 315-324.
- [6] Zhang X P, Zhang M L, Su X H, et al. Chemical constituents of the plants from genus *Jatropha* [J]. *Chem Biodivers*, 2009, 6(12): 2166-2183.
- [7] Cavalcante N B, Diego da Conceição Santos A, Guedes da Silva Almeida J R. The genus *Jatropha* (Euphorbiaceae): A review on secondary chemical metabolites and biological aspects [J]. *Chem Biol Interact*, 2020, 318: 108976.
- [8] Salazar-Granara A, Goicochea-Lugo S, Zavala-Flores E, et al. Acción analgésica y neurofarmacológica de Las fracciones soluble y no soluble del extracto etanólico de la semilla de *Jatropha curcas* L [J]. *Acta Med Peru*, 2014, 31(4): 213.
- [9] Sharma A K, Gangwar M, Kumar D, et al. Phytochemical characterization, antimicrobial activity and reducing potential of seed oil, latex, machine oil and presscake of *Jatropha curcas* [J]. *Avicenna J Phytomed*, 2016, 6(4): 366-375.
- [10] Nazeema T H, Girija S. Characterisation of the active antiproliferative principles of *Jatropha curcas* and *Jatropha gossypifolia* on hela cell lines [J]. *Int J Pharm Pharm Sci*, 2013, 5(2): 346-355.
- [11] Uche F I, Aprioku J S. The Phytochemical Constituents, Analgesic and Anti-inflammatory effects of methanol extract of *Jatropha curcas* leaves in mice and wister albino rats [J]. *J Appl Sci Environ Manag*, 2010, 12(4): 99-102.
- [12] Li F, Ma L, Zhang J Y, et al. Jatroidaine A: A new tetranortirucallane type triterpene from *Jatropha multifida* [J]. *Rec Nat Prod*, 2021, 15(5): 408-413.
- [13] Zhang D B, Wang Z, Liang Y N, et al. Jatrophainolides A-C, new cembrane-type diterpenoids with PTP1B inhibitory activity from the root bark of *Jatropha integerrima* [J]. *Phytochem Lett*, 2020, 36: 166-170.
- [14] Zhu J Y, Cheng B, Zheng Y J, et al. Enantiomeric neolignans and sesqueneolignans from *Jatropha integerrima* and their absolute configurations [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(16): 12202-12208.
- [15] Xiong L, Zhu C G, Li Y R, et al. Lignans and neolignans from *Sinocalamus affinis* and their absolute configurations [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(5): 1188-1200.
- [16] Kuroda M, Mimaki Y, Sakagami H, et al. Bulbinelonesides A-E, phenylanthraquinone glycosides from the roots of *Bulbinella floribunda* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(6): 894-897.
- [17] Hudson C S, Dale J K. Studies on the forms of *D*-glucose and their mutarotation [J]. *J Am Chem Soc*, 1917, 39(2): 320-328.
- [18] Kim K H, Moon E, Kim S Y, et al. Lignans from the

- tuber-barks of *Colocasia antiquorum* var. *esculenta* and their antimelanogenic activity [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(8): 4779-4785.
- [19] Besombes S, Robert D, Utile J P, *et al.* Molecular modeling of syringyl and *p*-hydroxyphenyl beta-*O*-4 dimers. Comparative study of the computed and experimental conformational properties of lignin beta-*O*-4 model compounds [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(1): 34-42.
- [20] Matsuda N, Isawa K, Kikuchi M. Megastigmane glycosides from *Lonicera gracilipes* var. *glandulosa* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(4): 777-779.
- [21] Chang J, Case R. Phenolic glycosides and ionone glycoside from the stem of *Sargentodoxa cuneata* [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(23): 2752-2758.
- [22] Abdel Khalik S M, Miyase T, El-Ashaal H A, *et al.* Triterpenoid saponins from *Fagonia cretica* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54(8): 853-859.
- [23] Wang R F, Xie W D, Zhang Z, *et al.* Bioactive compounds from the seeds of *Punica granatum* (pomegranate) [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(12): 2096-2098.
- [24] Greca M D, Ferrara M, Fiorentino A, *et al.* Antialgal compounds from *Zantedeschia aethiopica* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1299-1304.
- [25] Behr D, Wahlberg I, Nishida T, *et al.* Tobacco chemistry. 47. (3*S*,6*R*,7*E*,9*R*)- and (3*S**,6*R**,7*E*,9*S**)-4,7-megastigmadiene- 3, 9-diol. Two new nor-carotenoids of *Greek Tobacco* [J]. *Acta Chem Scand*, 1978, 32B: 391-394.
- [26] Pabst A, Barron D, Sémon E, *et al.* A 4-hydroxy-β-ionone disaccharide glycoside from raspberry fruits [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(9): 3105-3107.
- [27] 戴好富, 周俊, 邓世明, 等. 麦冬的配糖体成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(5): 5-7.
- [28] Matsunami K, Otsuka H, Takeda Y. Structural revisions of blumenol C glucoside and byzantionoside B [J]. *Chem Pharm Bull*, 2010, 58(3): 438-441.
- [29] Zhang Q P, Zhang B F, Chou G X, *et al.* Two new megastigmane glycosides and a new iridoid glycoside from *Gelsemium elegans* [J]. *Helv Chim Acta*, 2011, 94(6): 1130-1138.
- [30] 周瑞, 刘东, 唐志书, 等. 秦七风湿方水提液和醇提液对巨噬细胞功能的影响 [J]. 中国现代中药, 2017, 19(6): 779-783.

[责任编辑 王文倩]