

直立百部块根中酚类化学成分与抗炎活性研究

赵超越, 谷文字, 王文君, 贾献慧, 白著双, 唐文照*

山东第一医科大学(山东省医学科学院)药学院(药物研究所); 先进药物递释系统全国重点实验室; 国家卫健委生物技术药物重点实验室; 山东省罕见病重点实验室, 山东 济南 250117

摘要: **目的** 对直立百部 *Stemona sessilifolia* 块根的化学成分进行分离鉴定。**方法** 采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 等柱色谱及制备型高效液相等方法进行分离纯化; 根据化合物的波谱数据(MS、¹H-与 ¹³C-NMR)鉴定其结构; 利用 CCK-8 法及 Griess 法测定化合物的细胞毒活性及抗炎活性(NO 含量)。**结果** 从直立百部块根的乙醇提取物中分离得到 8 个酚类化合物, 分别鉴定为 4-氯-3-甲氧基-5-甲基苯酚-1-*O*-β-*D*-呋喃芹糖基-(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(1)、4-氯-3-甲氧基-5-甲基苯基-1-*O*-α-*L*-吡喃鼠李糖基-(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(2)、3,4,5-三甲氧基苯基-1-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(3)、刺五加苷 B(4)、肿柄雪莲苷(5)、(+)-异落叶松树脂醇-3α-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(6)、去氢-δ-生育酚(7)与去氢-γ-生育酚(8)。**结论** 化合物 1 为 1 个新化合物, 化合物 2~6 为首次从百部属植物中分离得到, 7 和 8 为首次从直立百部中分离得到; 化合物 3、4、7 和 8 对 RAW 264.7 细胞没有明显的细胞毒性, 存活率均大于 85%, 其具有弱的抗炎活性, 在 20 μmol/L 下对脂多糖诱导的 RAW 264.7 细胞炎症因子 NO 释放的抑制率在 20%~50%。

关键词: 直立百部; 酚类化合物; 细胞毒活性; 抗炎活性; 4-氯-3-甲氧基-5-甲基苯酚-1-*O*-β-*D*-呋喃芹糖基-(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷; 3,4,5-三甲氧基苯基-1-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷; 刺五加苷 B; 肿柄雪莲苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)05-1519-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.05.004

Phenolic constituents isolated from *Stemona sessilifolia* roots with their anti-inflammatory activities

ZHAO Chaoyue, GU Wenyu, WANG Wenjun, JIA Xianhui, BAI Zhushuang, TANG Wenzhao

School of Pharmaceutical Sciences & Institute of Materia Medica, Shandong First Medical University & Shandong Academy of Medical Sciences; National Key Laboratory of Advanced Drug Delivery System; Key Laboratory for Biotechnology Drugs of National Health Commission (Shandong Academy of Medical Sciences); Key Lab for Rare & Uncommon Diseases of Shandong Province, Jinan 250117, China

Abstract: Objective To study chemical constituents in the *Stemona sessilifolia* roots with their anti-inflammatory activities. **Methods** Compounds were isolated and purified by various chromatography, including silica gel, ODS, Sephadex LH-20 and preparative HPLC. Their structures were elucidated by spectroscopic data analysis. Cytotoxicity and anti-inflammatory activities were evaluated by CCK-8 and Griess experiments. **Results** Eight compounds were obtained from the tuber roots of *S. sessilifolia* and identified as 4-chloro-3-methoxy-5-methylphenol-1-*O*-β-*D*-apiofuranosyl-(1→6)-β-*D*-glucopyranoside (1), 4-chloro-3-methoxy-5-methylphenyl-1-*O*-α-*L*-rhanopyranosyl-(1→6)-β-*D*-glucopyranoside (2), 3,4,5-trimethoxyphenyl-1-*O*-β-*D*-glucopyranoside (3), eleutheroside B (4), conicaoside (5), (+)-isolariciresinol-3α-*O*-β-*D*-glucopyranoside (6), dehydro-δ-tocopherol (7) and dehydro-γ-tocopherol (8). **Conclusion** Compound 1 is a new natural product, compounds 2—6 were isolated from *Stemona* genus for the first time, and compounds 7 and 8 were obtained firstly from *S. sessilifolia*. Compounds 3, 4, 7 and 8 showed no cytotoxicity on RAW 264.7 cells and weak anti-inflammatory activities all with 20%—50% NO inhibition at 20 μmol/L.

Key words: *Stemona sessilifolia* (Miq.) Miq.; phenolic constituents; cytotoxicity; anti-inflammatory activities; 3,4,5-trimethoxy phenyl-1-*O*-β-*D*-glucopyranoside; eleutheroside B; conicaoside

收稿日期: 2024-11-14

基金项目: 国家中医药管理局科技司-山东省卫生健康委员会共建中医药科技项目(GZY-KJS-SD-2023-087)

作者简介: 赵超越, 女, 硕士研究生, 主要从事天然药物化学研究。E-mail: 1848905156@qq.com

*通信作者: 唐文照, 教授, 研究生导师。E-mail: twzsd@sina.com

百部科百部属 *Stemona* Lour. 植物, 是攀援草本或直立半灌木, 主要分布在亚洲东南部、大洋洲以及北美洲的亚热带地区, 世界上大约有 27 种, 我国约有 8 种^[1]。《中国药典》2020 年版一部收载中药百部为直立百部 *Stemona sessilifolia* (Miq.) Miq.、蔓生百部 *S. japonica* (Bl.) Miq. 或对叶百部 *S. tuberosa* Lour. 的干燥块根, 常用于止咳、祛痰、消炎镇痛、治疗头虱、体虱等^[2]。百部属植物中的化学成分种类多样, 结构变化复杂, 目前, 已从该属植物中鉴定出 12 类 286 多个次生代谢产物, 主要分为生物碱和茛菪类、去氢苯并呋喃醇类、绿原酸类、类鱼藤酮类、醌类和香豆素类等化学成分。研究表明, 百部生物碱是其主要活性成分^[3]。

近年来研究人员主要对蔓生百部或对叶百部的化学成分进行了深入研究, 直立百部作为传统中药百部应用的典型物种, 对其化学成分的研究相对较少。前期对直立百部提取物的二氯甲烷与正丁醇萃取部位进行了抗炎活性研究, 发现二者都具有一定的生物学活性, 鉴于此, 本课题组对直立百部块根的化学成分进行了深入研究, 除了典型的生物碱成分之外, 本课题组还分离得到 8 个酚类化合物, 分别鉴定为 4-氯-3-甲氧基-5-甲基苯酚-1-*O*- β -*D*-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [4-chloro-3-methoxy-5-methylphenol-1-*O*- β -*D*-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranoside, **1**]、4-氯-3-甲氧基-5-甲基苯基-1-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [4-chloro-3-methoxy-5-methylphenyl-1-*O*- α -*L*-rhanopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranoside, **2**]、3,4,5-三甲氧基苯基-1-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (3,4,5-trimethoxy phenyl-1-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **3**)、刺五加苷 B (eleutheroside B, **4**)、肿柄雪莲苷 (conicaoside, **5**)、(+)-异落叶松树脂醇-3 α -*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(+)-isolariciresinol-3 α -*O*- β -*D*-glucopyranoside, **6**]、去氢- δ -生育酚 (dehydro- δ -tocopherol, **7**)、去氢- γ -生育酚 (dehydro- γ -tocopherol, **8**)。成分包括 3 个酚苷 (**1**~**3**)、3 个木脂素苷或苯丙素苷 (**4**~**6**)、2 个生育酚类化合物 (**7**、**8**), 其中化合物 **1** 为 1 个新化合物, 命名为直立百部苷 A; 化合物 **2**~**6** 为首次从百部属植物中分离得到, 化合物 **7** 和 **8** 为首次从直立百部中发现。抗炎活性筛选发现化合物 **1**~**8** 对脂多糖 (lipopolysaccharide, LPS) 诱导的 RAW 264.7 细胞的一氧化氮 (NO) 释放没有明显的细胞毒活性, 细

胞存活率都大于 85%, 它们具有较弱的抗炎活性, 在 20 μ mol/L 下, 对 LPS 诱导的 RAW 264.7 细胞释放炎症因子 NO 的抑制率在 20%~50%。

1 仪器与材料

Thermo ultimate 3000 高效液相分析仪, 色谱柱为 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m, GLScience); SPD-20A 制备型高效液相色谱仪 (日本岛津公司), 制备型色谱柱为 (250 mm $\times$ 20 mm, 10 μ m, YMC 公司); Bruker AVANCE 800 MHz 核磁共振波谱仪; SCIEX AB X500R 型液相质谱联用仪; Rudolph Autopol VI 自动旋光仪; UV-26001 紫外可见分光光度计 (日本岛津公司); Sephadex LH-20 (Amersham Biosciences 公司); ODS 色谱柱 (50~75 μ m, YMC 公司); 柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂)。色谱级甲醇 (美国天地有限公司); 分析级甲醇 (天津市永大化学试剂有限公司)。胎牛血清 (FBS) 购自 Biological industries; 青霉素-硫酸链霉素双抗混合液 (100 $\times$) RPMI1640 培养液购自武汉普诺赛生命科技有限公司; CCK-8 试剂盒购自 Biosharp life sciences; LPS 购自 Solarbio life sciences; NO 试剂盒为碧云天产品。

直立百部药材于 2021 年 5 月采自山东沂蒙山区, 药材经由山东中医药大学辛义周主任药师鉴定为直立百部 *S. sessilifolia* (Miq.) Miq. 的块根, 标本 (20210511) 存放在山东第一医科大学药学院药材标本室。

2 提取与分离

百部块根 8.2 kg, 粉碎, 用 95%乙醇水回流提取 1 次, 再用 75%乙醇水回流提取 5 次, 每次 2 h。合并滤液并过滤, 浓缩浸膏用蒸馏水混悬后, 依次用石油醚、醋酸乙酯以及正丁醇进行萃取, 得石油醚萃取物 30.2 g、醋酸乙酯萃取物 59.9 g 及正丁醇萃取物 67.4 g。石油醚部位经硅胶柱色谱, 依次用 100%二氯甲烷、二氯甲烷-甲醇 (98:2、95:5) 洗脱, TLC 检测合并相同部分后得 Fr. 1~5。Fr. 3 经制备型 HPLC (甲醇, 5 mL/min) 制备, 得化合物 **7** (t_R =36.3 min, 17 mg) 和 **8** (t_R =40.5 min, 9 mg)。正丁醇部位经硅胶柱色谱, 依次用二氯甲烷-甲醇 (98:2、95:5、9:1、8:2、7:3) 梯度洗脱, TLC 检测合并, 得 Fr. 1~18。Fr. 7 经 HPLC 制备 (甲醇-水 25:75, 5 mL/min) 得化合物 **3** (t_R =11.9 min, 30 mg) 和 **4** (t_R =12.4 min, 4 mg)。Fr. 10 经 HPLC 制备 (甲醇-水 35:65, 5 mL/min), 得化合物 **2** (t_R =

15.9 min, 2.28 mg) 和 **6** (t_R = 13.2 min, 4.28 mg)。Fr. 11 经 Sephadex LH-20 (甲醇) 和 HPLC (甲醇-水 50 : 50, 5 mL/min) 制备得化合物 **5** (t_R = 10.2 min, 2.39 mg) 和 **1** (t_R = 18.4 min, 5.3 mg)。

3 活性测试

RAW 264.7 细胞购自青岛艾科生物科技有限公司, 采用 CCK-8 法及 Griess 法进行化合物的细胞毒性及抗炎活性 (NO 含量) 的活性评价, 以吲哚美辛 (美国默克公司产品, 批号 WXB3900V, 规格 5 g) 为阳性对照药, 具体的细胞毒性实验操作参考文献方法^[4-5]。

4 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (甲醇), Molish 反应为阳性, 显示该粉末为 1 个糖苷类化合物, $[\alpha]_D^{25}$ -74.3 (MeOH, c 1.71)。用 10% HCl 进行水解 1 h, 水解液经 TLC 分析, 显示 2 个单糖的斑点。HRESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 489.075 3 $[M+Na]^+$ (计算值为 489.074 7), 推断该化合物的分子式为 $C_{19}H_{27}O_{11}Cl$, 相对分子质量为 466。UV (MeOH) 显示该化合物在 209、221、278 nm 波长处有最大吸收。¹H-NMR 图

谱 (表 1) 中, 在 δ 6.68 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2) 与 δ 6.66 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6) 处显示 2 个芳香氢信号, 间位偶合, 苯环结构为 1,3,4,5-四取代结构; δ 3.85 (3H, s, 3-OCH₃) 与 δ 2.33 (3H, s, 7-CH₃) 2 个单峰信号显示化合物的结构中 1 个甲氧基与 1 个甲基的存在; δ 4.97 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-1'') 与 δ 4.84 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1') 为 2 个糖基的端基氢信号, 其余的为 2 个糖的其他位置上的氢信号。化合物的 ¹³C-NMR 显示了 19 个碳信号, 其中 δ 56.7 与 δ 20.6 分别为 1 个甲氧基与 1 个甲基的碳信号, 6 个低场区的为 1,3,4,5-四取代苯环的碳信号, 其余的碳信号归属于 2 个糖基取代基。利用 HMQC 技术对该化合物的氢谱与碳谱数据进行准确归属, 结果见表 1。碳谱数据证实结构中的糖基为蔗糖基和葡萄糖基, 葡萄糖基中 C-6' 的碳信号 (δ 68.7) 存在明显的苷化位移现象, 说明 2 种糖基的连接方式为 1 $\rightarrow$ 6 连接, 与化合物 canthoside A 中糖取代基的数据基本一致^[6]。HMBC 显示 (图 1), 甲氧基的氢信号 (δ 3.85) 与 δ 157.1 (C-3) 有远程相关, 说明甲氧基取代在苯环的 C-3 位; 甲基的氢信号 (δ 2.33) 分别与 δ 111.7

表 1 化合物 1 与 2 的 ¹H-和 ¹³C-NMR 数据 (800/200 MHz, CD₃OD)
Table 1 ¹H- and ¹³C-NMR data of compounds 1 and 2 (800/200 MHz, CD₃OD)

碳位	1		2	
	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C
1		158.0		155.1
2	6.68 (1H, d, J = 2.4 Hz)	100.9	6.68 (1H, d, J = 2.2 Hz)	110.8
3		157.1		157.2
4		116.9		139.0
5		138.9		110.1
6	6.66 (1H, d, J = 2.4 Hz)	111.7	6.60 (1H, d, J = 2.2 Hz)	108.1
7	2.33 (3H, s)	20.6	2.35 (3H, s)	22.1
1'	4.84 (1H, d, J = 7.5 Hz)	102.6	4.91 (1H, d, J = 7.7 Hz)	102.4
2'	3.42 (1H, m)	74.9	3.52 (1H, m)	74.9
3'	3.45 (1H, m)	78.0	3.45 (1H, m)	78.1
4'	3.34 (1H, m)	71.6	3.35 (1H, m)	71.4
5'	3.59 (1H, m)	77.0	3.58 (1H, m)	77.0
6'	3.59 (1H, m), 4.04 (1H, dd, J = 11.0, 1.5 Hz)	68.7	3.59 (1H, m), 4.02 (1H, d, J = 9.5 Hz)	67.8
1''	4.97 (1H, d, J = 2.5 Hz)	110.8	4.69 (1H, d, J = 1.5 Hz)	102.1
2''	3.89 (1H, d, J = 2.5 Hz)	77.8	3.82 (1H, m)	72.1
3''		80.5	3.68 (1H, m)	72.4
4''	3.75 (1H, d, J = 9.6 Hz), 3.96 (1H, d, J = 9.6 Hz)	74.9	3.35 (1H, m)	74.1
5''	3.56 (2H, d, J = 2.4 Hz)	65.5	3.65 (1H, m)	69.8
6''			1.21 (2H, d, J = 6.2 Hz)	17.9
3-OCH ₃	3.85 (s)	56.7	3.84 (s)	56.7

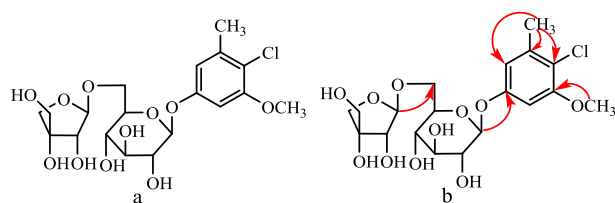


图 1 化合物 1 的结构 (a) 及其关键 HMBC 相关 (b)

Fig. 1 Structure (a) and key HMBC (b) of compound 1

(C-6)、116.9 (C-4)、138.9 (C-5) 具有远程相关, 说明甲基取代在苯环的 C-5 位; 2 个处于间位的芳香氢信号 δ 6.68 和 δ 6.66 都与季碳信号 δ 116.9 (C-4) 具有远程相关, 说明氯原子只能取代在苯环的 C-4 位, 苷元的结构为 4-氯-3-甲氧基-5-甲基苯, 其碳、氢数据与化合物 curculigine K 的苷元数据非常相似^[7]。此外, δ 4.97 (H-1'') 与 δ 68.7 (C-6') 有远程相关, 进一步证实蔗糖基与葡萄糖基为 1 $\rightarrow$ 6 连接; δ 4.84 (H-1') 与苷元的 δ 158.0 (C-1) 有远程相关, 表明葡萄糖基连接于苷元的 C-1 位。综上所述, 化合物 1 的结构鉴定为 4-氯-3-甲氧基-5-甲基苯酚-1-O- β -D-呋喃蔗糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷, 经检索为 1 个新化合物, 命名为直立百部苷 A。

化合物 2: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 503 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 480。其 1H -与 ^{13}C -NMR 数据见表-1。以上数据与文献报道对照基本一致^[8], 故鉴定化合物 2 为 4-氯-3-甲氧基-5-甲基苯基-1-O- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷, 为从该属植物中首次发现。

化合物 3: 白色粉末, ESI-MS m/z : 347 $[M+H]^+$, 相对分子质量为 346。 1H -NMR (800 MHz, CD_3OD) δ : 6.47 (2H, s, H-2, 6), 4.82 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 3.90 (1H, dd, J = 12.1, 2.2 Hz, H-6a), 3.79 (6H, s, 3,5-OCH₃), 3.68 (3H, s, 4-OCH₃), 3.47~3.40 (3H, m, H-3',4',5'), 3.33~3.30 (1H, m, H-2'); ^{13}C -NMR (200 MHz, CD_3OD) δ : 155.99 (C-1), 154.71 (C-3, 5), 134.31 (C-4), 103.11 (C-1'), 96.04 (C-2,6), 78.34 (C-3'), 77.99 (C-5'), 74.89 (C-2'), 71.64 (C-4'), 62.66 (C-6'), 61.26 (4-OCH₃), 56.55 (3,5-OCH₃)。以上数据与文献报道对照基本一致^[9], 故鉴定化合物 3 为 3,4,5-三甲氧基苯基-1-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 4: 白色无定型粉末, ESI-MS m/z : 373 $[M+H]^+$, 相对分子质量为 372。 1H -NMR (800 MHz, CD_3OD) δ : 6.76 (2H, s, H-2, 6), 6.55 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 6.33 (1H, dt, J = 15.8, 5.6 Hz, H-8), 4.88 (1H, overlapped, H-1'), 4.23 (2H, dd, J = 5.6, 1.5 Hz, H-9),

3.86 (6H, s, 3,5-OCH₃), 3.79 (1H, dd, J = 12.0, 2.4 Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd, J = 12.0, 5.2 Hz, H-6'b), 3.50~3.47 (1H, m, H-2'), 3.44~3.42 (1H, m, H-3'), 3.42~3.39 (1H, m, H-4'), 3.23~3.20 (1H, m, H-5'); ^{13}C -NMR (200 MHz, CD_3OD) δ : 154.34 (C-3,5), 135.86 (C-1), 135.25 (C-4), 131.26 (C-7), 130.02 (C-8), 105.42 (C-2,6), 105.32 (C-1'), 78.36 (C-5'), 77.82 (C-3'), 75.72 (C-2'), 71.33 (C-4'), 63.57 (C-9), 62.57 (C-6'), 57.00 (3,5-OCH₃)。以上数据与文献报道对照基本一致^[10], 故鉴定该化合物为刺五加苷 B, 为从该属植物中首次发现。

化合物 5: 白色无定型粉末, ESI-MS m/z : 574.9 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 552。 1H -NMR (800 MHz, CD_3OD) δ : 6.79 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2'), 6.71 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.68 (2H, s, H-2, 6), 6.64 (1H, dd, J = 8.0, 1.9 Hz, H-6'), 4.85 (1H, d, J = 4.9 Hz, H-1''), 4.75 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-7), 4.02 (1H, dd, J = 8.4, 6.7 Hz, H-9'a), 3.88 (1H, dd, J = 10.9, 7.1 Hz, H-9a), 3.85 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.83 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.78 (1H, dd, J = 12.0, 2.4 Hz, H-6''), 3.75 (1H, dd, J = 8.4, 6.8 Hz, H-9'b), 3.69 (1H, dd, J = 7.6, 3.3 Hz, H-9b), 3.68~3.65 (1H, m, H-6''), 3.48 (1H, dd, J = 9.4, 7.6 Hz, H-7'), 2.90 (1H, dd, J = 13.6, 5.2 Hz, H-7'a), 2.71 (1H, dt, J = 11.7, 6.0 Hz, H-8'), 2.52 (1H, dd, J = 13.5, 10.9 Hz, H-7'b), 2.37~2.34 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (200 MHz, CD_3OD) δ : 154.24 (C-3,5), 149.01 (C-3'), 145.85 (C-4'), 141.63 (C-4), 135.34 (C-1), 133.46 (C-1'), 122.09 (C-6'), 116.20 (C-5'), 113.34 (C-2'), 105.42 (C-1''), 104.60 (C-2,6), 84.00 (C-7), 78.33 (C-5''), 77.81 (C-3''), 75.72 (C-2''), 73.76 (C-9'), 71.32 (C-4''), 62.57 (C-6''), 60.59 (C-9), 57.02 (3, 5-OCH₃), 56.37 (3'-OCH₃), 54.09 (C-8), 43.78 (C-8'), 33.61 (C-7')。以上数据与文献报道对照基本一致^[11], 故鉴定化合物 5 为肿柄雪莲苷, 为从该属植物中首次发现。

化合物 6: 白色粉末, ESI-MS m/z : 545 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 522。 1H -NMR (800 MHz, CD_3OD) δ : 6.79 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2'), 6.74 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.65 (1H, brs, H-8), 6.64 (1H, dd, J = 8.3, 1.7 Hz, H-6'), 4.12 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-3a), 4.08 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-3b), 4.06 (1H, dd, J = 10.0, 2.7 Hz), 3.83 (3H, s, 5-OCH₃), 3.81 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.79~3.70 (2H, m, H₂-2a), 3.65 (1H, dd, J = 12.0, 5.8 Hz, H-6''), 3.30~3.15 (4H, m, H-2''~5''), 2.88~2.77

(2H, m, H-1a, 1b), 2.12~2.06 (1H, m, H-3), 1.86 (1H, tt, $J = 10.4, 3.0$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (200 MHz, CD_3OD) δ : 148.91 (C-3'), 147.14 (C-7), 145.84 (C-6), 145.14 (C-4'), 138.67 (C-1'), 134.40 (C-10), 129.13 (C-9), 123.12 (C-6'), 117.38 (C-5), 116.07 (C-5'), 114.32 (C-2'), 112.38 (C-8), 105.22 (C-1''), 78.13 (C-5''), 77.89 (C-3''), 75.20 (C-2''), 71.67 (C-4''), 69.45 (C-3a), 65.18 (C-2a), 62.77 (C-6''), 56.46 (3'-OCH₃), 56.37 (7-OCH₃), 47.89 (C-4), 45.93 (C-3), 39.51 (C-2), 33.90 (C-1)。以上数据与文献报道对照基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为 (+)-异落叶松树脂醇-3 α -O- β -吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 白色结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 401 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 相对分子质量为 400。 ^1H -NMR (800 MHz, CDCl_3) δ : 6.48 (1H, d, $J = 2.9$ Hz, H-7), 6.33 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-5), 6.24 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 5.59 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 5.15 (1H, brs, 6-OH), 2.13 (3H, s, 8-CH₃), 1.68~1.57 (2H, m, H-1'), 1.53 (1H, dd, $J = 13.3, 6.7$ Hz, H-12'), 1.35 (3H, s, 2-CH₃), 1.33~1.03 (18H, m, H-2'~11'), 0.88 (6H, d, $J = 6.8$ Hz, 12', 13'-CH₃), 0.86~0.83 (6H, m, 4', 8'-CH₃); ^{13}C -NMR (201 MHz, CDCl_3) δ : 148.69 (C-6), 144.95 (C-8a), 131.21/131.19 (C-3), 126.53 (C-8), 122.87 (C-4), 121.62 (C-4a), 117.18 (C-7), 110.42 (C-5), 78.10 (C-2), 41.08/41.04 (C-1'), 39.51 (C-11'), 37.58 (C-3'), 37.49 (C-5'), 37.46 (C-7'), 37.42 (C-9'), 32.93 (C-8'), 32.81 (C-4'), 28.11 (C-12'), 25.83 (2-CH₃), 24.94 (C-10'), 24.60 (C-6'), 22.87 (12'-CH₃), 22.77 (C-13'), 21.44/21.43 (C-2'), 19.89 (8'-CH₃), 19.82/19.77 (4'-CH₃), 15.64 (8-CH₃)。以上数据与文献报道对照基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为去氢- δ -生育酚。

化合物 **8**: 白色结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 415 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 相对分子质量为 414。 ^1H -NMR (800 MHz, CDCl_3) δ : 6.31 (1H, s, H-5), 6.22 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-4), 5.55 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-3), 4.87 (1H, brs, 6-OH), 2.14 (3H, s, 7-CH₃), 2.13 (3H, s, 8-CH₃), 1.67~1.59 (2H, m, H-1'), 1.53 (1H, dp, $J = 13.3, 6.6$ Hz, H-12'), 1.34 (3H, s, 2-CH₃), 1.32~1.01 (18H, m, H-2'~11'), 0.87 (6H, d, $J = 6.7$ Hz, 12'-CH₃, H-13'), 0.85 (3H, d, $J = 1.8$ Hz, 4'-CH₃), 0.84 (3H, d, $J = 2.6$ Hz, 8'-CH₃); ^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ : 147.03 (C-6), 144.77 (C-8a), 130.39/130.37 (C-3), 125.39 (C-8), 123.70 (C-7), 122.78 (C-4), 119.01 (C-4a), 109.92 (C-5), 77.95

(C-2), 41.04/40.99 (C-1'), 39.51 (C-11'), 37.58 (C-3'), 37.48 (C-5'), 37.46 (C-7'), 37.42 (C-9'), 32.94 (C-8'), 32.83 (C-4'), 28.12 (C-12'), 25.77 (2-CH₃), 24.95 (C-10'), 24.60 (C-6'), 22.87 (12'-CH₃), 22.78 (C-13'), 21.48/21.46 (C-2'), 19.89 (8'-CH₃), 19.83/19.78 (4'-CH₃), 11.82 (7-CH₃), 11.81 (8-CH₃)。以上数据与文献报道对照基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为去氢- γ -生育酚。

5 细胞毒性与抗炎活性结果

利用 CCK-8 法及 Griess 法检测化合物的细胞毒性及抗炎活性, 在 20 $\mu\text{mol/L}$ 下孵育 RAW 264.7 细胞 24 h, 结果显示, 这 8 个化合物都没有明显的细胞毒活性, 细胞存活率都大于 85%。化合物对 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞分泌炎症因子 NO 都具有一定的抑制作用, 化合物 **7** 和 **8** 的抑制活性相对较好, 活性结果见表 2。

表 2 化合物 1~8 的抗炎活性结果 ($\bar{x} \pm s, n = 5$)

Table 2 Activity of compounds 1—8 ($\bar{x} \pm s, n = 5$)

化合物	细胞存活率/%	NO 抑制率/%
1	87.47 $\pm$ 2.09	32.01 $\pm$ 3.24
2	90.55 $\pm$ 1.87	30.37 $\pm$ 1.57
3	88.56 $\pm$ 3.11	25.54 $\pm$ 2.31
4	89.47 $\pm$ 3.80	29.13 $\pm$ 2.63
5	85.42 $\pm$ 2.17	30.22 $\pm$ 3.37
6	87.21 $\pm$ 1.51	35.68 $\pm$ 0.88
7	100.04 $\pm$ 0.17	46.36 $\pm$ 1.71
8	100.23 $\pm$ 0.90	42.92 $\pm$ 0.47

6 讨论

本研究采用多种色谱方法从直立百部块根中分离得到 8 个酚类成分, 其中化合物 **1** 为新化合物。氯代苯糖苷类化合物 **1** 与 **2** 的分离获得, 丰富了该属植物化学成分的结构类型。通过活性筛选, 发现直立百部代谢产生的酚类成分也具有一定的抗炎活性, 为进一步研究百部中药材的药效物质, 促进该属植物资源的开发利用提供科研基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 江苏省植物研究所. 新华本草纲要 (一册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988: 58.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 138.
- [3] Liu Y Q, Shen Y, Teng L, et al. The traditional uses, phytochemistry, and pharmacology of *Stemona* species: A

- review [J]. *J Ethnopharmacol*, 2021, 265: 113112.
- [4] Tu J Y, Xu H R, Ma L, *et al*. Nintedanib enhances the efficacy of PD-L1 blockade by upregulating MHC-I and PD-L1 expression in tumor cells [J]. *Theranostics*, 2022, 12(2): 747-766.
- [5] Lopes F C M, Calvo T R, Vilegas W, *et al*. Anti-inflammatory activity of *Alchornea triplinervia* ethyl acetate fraction: Inhibition of H₂O₂, NO and TNF- α [J]. *Pharm Biol*, 2010, 48(12): 1320-1327.
- [6] Kanchanapoom T, Kasai R, Yamasaki K. Iridoid and phenolic diglycosides from *Canthium berberidifolium* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 61(4): 461-464.
- [7] Chen X L, Zuo A X, Deng Z T, *et al*. New phenolic glycosides from *Curculigo orchoides* and their xanthine oxidase inhibitory activities [J]. *Fitoterapia*, 2017, 122: 144-149.
- [8] Yan J, Guo W X, Zhou L Y, *et al*. Three previously undescribed chlorophenyl glycosides from the bulbs of *Lilium regale* [J]. *Chem Biodivers*, 2021, 18(10): e2100403.
- [9] 宣伟东, 陈海生, 卞俊. 胆木茎中一个新的吲哚生物碱苷 [J]. *药学报*, 2006, 41(11): 1064-1067.
- [10] Ünlü A, Teralı K, Uğurlu Aydın Z, *et al*. Isolation, characterization and in silico studies of secondary metabolites from the whole plant of *Polygala inexpectata* peşmen & Erik [J]. *Molecules*, 2022, 27(3): 684.
- [11] 金冠, 何芷芸, 张志麒, 等. 睡菜醋酸乙酯部位化学成分及其神经保护作用研究 [J]. *中草药*, 2022, 53(4): 985-992.
- [12] Wen Q W, Lin X, Liu Y Q, *et al*. Phenolic and lignan glycosides from the butanol extract of *Averrhoa carambola* L. root [J]. *Molecules*, 2012, 17(10): 12330-12340.
- [13] Brem B, Seger C, Pacher T, *et al*. Antioxidant dehydrotocopherols as a new chemical character of *Stemona* species [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(19): 2719-2729.

[责任编辑 王文倩]