

[成分分析]

桑枝化学成分的研究

艾 文^{1,2,3}, 何厚洪^{1,2}, 杜 昕^{1,2}, 王建方^{1,2}, 谭林威^{1,2}, 李元园⁴, 小林裕太⁵,
王如伟^{1,2*}

(1. 浙江现代中药与天然药物研究院有限公司, 浙江 杭州 310052; 2. 浙江康恩贝制药股份有限公司
(浙江省中药制药技术重点实验室), 浙江 杭州 310052; 3. 浙江大学药学院, 浙江 杭州 310058;
4. 杭州医学院药理学系, 浙江 杭州 310053; 5. 岛根医科大学医学院, 日本 出云 693-8501)

摘要: **目的** 研究桑 *Morus alba* L. 枝的化学成分。**方法** 桑枝 60% 乙醇提取液采用 ODS、Sephadex LH-20、半制备柱
进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 4'-
O- β -*D*-吡喃葡萄糖基-2'-羟基大花藜芦酚 3- (6-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基- β -*D*-吡喃葡萄糖苷) (**1**)、3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖
基-2'-羟基大花藜芦酚 4'- (6-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基- β -*D*-吡喃葡萄糖苷) (**2**)、桑皮苷 A (**3**)、桑皮苷 E (**4**)、桑皮苷 F
(**5**)、反式氧化白藜芦醇-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (**6**)、反式氧化白藜芦醇-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (**7**)、顺式桑皮苷 A
(**8**)、3, 4-二甲氧基苯基 β -*D*-呋喃糖基- (1 $\rightarrow$ 6) - β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (**9**)、kelampayoside A (**10**)。**结论** 化合物
9、**10** 为首次从桑属植物中分离得到, 化合物 **1**、**2**、**4**~**7** 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 桑; 枝; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2017)09-1861-06

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2017.09.020

Chemical constituents from the twigs of *Morus alba*

AI Wen^{1,2,3}, HE Hou-hong^{1,2}, DU Xin^{1,2}, WANG Jian-fang^{1,2}, TAN Lin-wei^{1,2}, LI Yuan-yuan⁴,
KOBAYASHI Yu-ta⁵, WANG Ru-wei^{1,2*}

[1. Zhejiang Modern Chinese Medicine and Natural Medicine Institute Co., Ltd., Hangzhou 310052, China; 2. Zhejiang CONBA Pharmaceutical Co.,
Ltd. (Zhejiang Provincial Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Pharmaceutical Technology), Hangzhou 310058, China; 3. College of Phar-
maceutical Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 4. Department of Pharmacy, Hangzhou Medical College, Hangzhou 310053, Chi-
na; 5. Faculty of Medicine, Shimane University, Izumo 693-8501, Japan]

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents from the twigs of *Morus alba* L.. **METHODS** The
60% ethanol extract from *M. alba* twigs was isolated and purified by ODS, sephadax LH-20 and semi-preparative
column, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data.

RESULTS Ten compounds were isolated and identified as 4'-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-2'-hydroxyresveratrol 3- (6-
O- β -*D*-glucopyranosyl- β -*D*-glucopyranoside) (**1**), 3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-2'-hydroxyresveratrol 4'- (6-*O*- β -*D*-
glucopyranosyl- β -*D*-glucopyranoside) (**2**), mulberroside A (**3**), mulberroside E (**4**), mulberroside F (**5**), *trans*-
oxyresveratrol-4'-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**6**), *trans*-oxyresveratrol 3-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**7**), *cis*-mulberroside
A (**8**), 3, 4-dimethoxyphenyl β -*D*-apiofuranosyl- (1 $\rightarrow$ 6) - β -*D*-glucopyranoside (**9**), kelampayoside A (**10**).

CONCLUSION Compounds **9** and **10** are isolated from genus *Morus* for the first time, compounds **1**, **2**, **4**~**7** are
first isolated from this plant.

KEY WORDS: *Morus alba* L.; twigs; chemical constituents; isolation and identification

收稿日期: 2016-11-02

基金项目: 浙江省科技重大专项 (2013C03005)

作者简介: 艾 文 (1986—), 男, 博士, 从事中药新药研发。E-mail: aiwen@conbagroup.com

* 通信作者: 王如伟, 男, 高级工程师, 研究方向为中药学。E-mail: wangrw@conbagroup.com

桑枝是桑科桑属植物桑 *Morus alba* L. 的干燥嫩枝, 味苦、性平、归肝经, 《中国药典》记载其可祛风湿、利关节, 适用于风寒湿痹、四肢拘挛、肩臂、关节酸痛麻木^[1], 有着抗炎、降血糖、降血脂、治疗糖尿病末梢神经炎、免疫作用, 目前临床上主要用于治疗肩臂关节及手足酸痛麻木、风湿痹痛、瘫痪等多种疾病^[2]。

桑枝所含化学成分种类较多, 主要有黄酮^[3]、芪类^[4]、生物碱^[5]、香豆素^[6]和三萜^[7], 并含有多糖^[8]、氨基酸^[9]等。为了阐明桑枝的药效物质基础, 并为其质量控制及开发利用提供依据, 本实验对其化学成分进行了研究, 从中共分离得到 10 个化合物, 其中化合物 **9**、**10** 为首次从桑属植物中分离得到, 化合物 **1**、**2**、**4**~**7** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

NMR 谱用 Bruker AV-500 核磁共振仪测定; 质谱图采用安捷伦 6530 Q-TOF 质谱仪测定; C600 中压制备柱色谱 (瑞士 Buchi 公司); Agilent 1260 高效液相色谱仪、SD-1 制备液相色谱仪 (美国安捷伦公司); 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (瑞士 Pharmacia 公司)。所用试剂均为分析纯 (上海凌峰化学试剂有限公司、天津市富宇精细化工有限公司和广州化学试剂厂)。桑枝由浙江康恩贝制药股份有限公司提供, 经浙江康恩贝制药股份有限公司何厚洪高级工程师鉴定为正品, 标本保存于浙江现代中药与天然药物研究院有限公司中药室。

2 提取与分离

桑枝用 60% 乙醇回流提取 3 次, 提取液减压回收乙醇, 加乙醇醇沉, 过夜后过滤, 加水水沉, 过夜后过滤, 浓缩, 上柱液加入大孔树脂, 取 25% 乙醇部分洗脱, 减压浓缩得浸膏, 溶解后上样于 ODS 中压制备柱中, 甲醇-水 (1:10~1:0) 梯度洗脱, 分成 A~F 6 个组分。其中, B 组分进一步经 ODS、葡聚糖凝胶、半制备液相色谱柱分离纯化, 得化合物 **10**; C 组分经葡聚糖凝胶、制备液相色谱柱分离纯化, 得化合物 **8**; D 组分经葡聚糖凝胶、半制备液相色谱柱分离纯化, 得化合物 **1**、**2**、**9**; E 组分经葡聚糖凝胶、半制备液相色谱柱分离纯化, 得化合物 **3**~**5**; F 组分经葡聚糖凝胶、半制备液相色谱柱分离纯化, 得化合物 **6**、**7**。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色固体粉末, HR-ESI-MS m/z : 729.221 9 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{32}H_{42}O_{19}$ 。¹H-NMR

(500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.62 (1H, s, H-2), 6.42 (1H, s, H-4), 6.59 (1H, s, H-6), 6.96 (1H, d, $J=16.5$ Hz, H- α), 7.24 (1H, d, $J=16.5$ Hz, H- β), 6.55 (1H, s, H-3'), 6.53 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-5'), 7.49 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-6'), 9.45 (1H, s, -OH), 9.91 (1H, s, -OH); Glc I- δ : 4.80 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1), 3.22 (1H, m, H-2), 3.28 (1H, m, H-3), 3.26 (1H, m, H-4), 3.28 (1H, m, H-5), 3.70 (1H, m, H-6), 3.51 (1H, m, H-6); Glc II- δ : 4.80 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1), 3.22 (1H, m, H-2), 3.28 (1H, m, H-3), 3.20 (1H, m, H-4), 3.24 (1H, m, H-5), 4.01 (1H, d, $J=10.5$ Hz, H-6), 3.65 (1H, m, H-6); Glc III- δ : 4.24 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1), 3.02 (1H, m, H-2), 3.06 (1H, m, H-3), 3.06 (1H, m, H-4), 3.24 (1H, m, H-5), 3.66 (1H, m, H-6), 3.44 (1H, m, H-6)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 140.2 (C-1), 106.2 (C-2), 158.9 (C-3), 103.0 (C-4), 159.3 (C-5), 106.7 (C-6), 126.3 (C- α), 123.8 (C- β), 118.3 (C-1'), 156.4 (C-2'), 104.3 (C-3'), 158.4 (C-4'), 107.9 (C-5'), 127.6 (C-6'); Glc I- δ : 100.8 (C-1), 73.7 (C-2), 77.5 (C-3), 69.8 (C-4), 77.1 (C-5), 61.0 (C-6); Glc II- δ : 101.0 (C-1), 73.6 (C-2), 77.0 (C-3), 70.0 (C-4), 76.1 (C-5), 68.6 (C-6); Glc III- δ : 103.8 (C-1), 74.1 (C-2), 77.3 (C-3), 70.5 (C-4), 76.9 (C-5), 61.4 (C-6)。以上数据与文献 [10] 一致, 故鉴定为 4'-O- β -D-吡喃葡萄糖基-2'-羟基大花藜芦酚 3- (6-O- β -D-吡喃葡萄糖基- β -D-吡喃葡萄糖苷)。

化合物 **2**: 白色固体粉末, HR-ESI-MS m/z : 729.223 1 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{32}H_{42}O_{19}$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.64 (1H, s, H-2), 6.35 (1H, s, H-4), 6.59 (1H, s, H-6), 6.95 (1H, d, $J=16.5$ Hz, H- α), 7.24 (1H, d, $J=16.5$ Hz, H- β), 6.61 (1H, s, H-3'), 6.58 (1H, m, H-5'), 7.47 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-6'); Glc I- δ : 4.76 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1), 3.22 (1H, m, H-2), 3.28 (1H, m, H-3), 3.28 (1H, m, H-4), 3.54 (1H, m, H-5), 4.02 (1H, d, $J=10.5$ Hz, H-6), 3.63 (1H, m, H-6); Glc II- δ : 4.27 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1), 3.02 (1H, m, H-2), 3.03 (1H, m, H-3), 3.06 (1H, m, H-4), 3.14 (1H, m, H-5), 3.67 (1H, m, H-6), 3.45 (1H,

m, H-6); Glc III- δ : 4.80 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1), 3.22 (1H, m, H-2), 3.28 (1H, m, H-3), 3.20 (1H, m, H-4), 3.28 (1H, m, H-5), 3.70 (1H, m, H-6), 3.51 (1H, m, H-6), 9.47 (2H, s, -OH)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 140.2 (C-1), 105.8 (C-2), 158.9 (C-3), 103.1 (C-4), 159.4 (C-5), 107.0 (C-6), 126.4 (C- α), 124.0 (C- β), 118.3 (C-1'), 156.3 (C-2'), 104.3 (C-3'), 158.4 (C-4'), 108.2 (C-5'), 127.6 (C-6'); Glc I- δ : 100.9 (C-1), 73.6 (C-2), 76.9 (C-3), 70.0 (C-4), 76.5 (C-5), 68.5 (C-6); Glc II- δ : 103.6 (C-1), 74.1 (C-2), 77.4 (C-3), 70.5 (C-4), 77.0 (C-5), 61.4 (C-6); Glc III- δ : 101.3 (C-1), 73.7 (C-2), 77.3 (C-3), 70.1 (C-4), 76.9 (C-5), 61.1 (C-6)。以上数据与文献 [10] 一致, 故鉴定为 3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-2'-羟基大花藜芦酚 4'- (6-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基- β -*D*-吡喃葡萄糖苷)。

化合物 3: 白色固体粉末, HR-ESI-MS m/z : 567.171 0 [M-H] $^-$, 分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.63 (1H, s, H-2), 6.33 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-4), 6.57 (1H, s, H-6), 6.93 (1H, d, $J = 16.5$ Hz, H- α), 7.21 (1H, d, $J = 16.5$ Hz, H- β), 6.53 (1H, s, H-3'), 6.51 (1H, m, H-5'), 7.45 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 9.40 (1H, s, -OH), 9.81 (1H, s, -OH); Glc I or II- δ : 4.79 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1 or 1'), 3.20 (4H, m, H-2, 5 or 2', 5'), 3.27 (4H, m, H-3, 4 or 3', 4'), 3.50 (2H, m, H-6, 6'), 3.71 (2H, m, H-6, 6'), 4.55 (2H, m, -OH), 4.97 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, -OH), 4.99 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, -OH), 5.04 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, -OH), 5.06 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, -OH), 5.25 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, -OH), 5.29 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, -OH)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 140.2 (C-1), 105.9 (C-2), 159.4 (C-3), 103.1 (C-4), 158.8 (C-5), 107.0 (C-6), 126.5 (C- α), 127.7 (C- β), 118.4 (C-1'), 156.3 (C-2'), 104.4 (C-3'), 158.4 (C-4'), 108.0 (C-5'), 124.0 (C-6'); Glc I- δ : 100.9 (C-1), 77.5 (C-2), 77.1 (C-3), 73.7 (C-4), 70.1 (C-5), 61.1 (C-6); Glc II- δ : 101.3 (C-1), 77.5 (C-2), 77.1 (C-3), 73.8 (C-4), 70.1 (C-5), 61.1 (C-6)。以上数据与文献 [11-12] 一致, 故鉴定为桑皮苷 A。

化合物 4: 淡黄色固体粉末, HR-ESI-MS m/z : 551.219 2 [M-H] $^-$, 分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{13}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.60 (1H, s, H-2), 6.35 (1H, s, H-4), 6.77 (1H, s, H-6), 6.96 (1H, d, $J = 16.5$ Hz, H- α), 7.08 (1H, d, $J = 16.5$ Hz, H- β), 7.53 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2' or 6'), 7.02 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3' or 5'), 9.51 (1H, s, -OH); Glc I or II- δ : 4.79 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1), 4.87 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.14 (4H, m, H-2, 5 or 2', 5'), 3.25 (4H, m, H-3, 4 or 3', 4'), 3.49 (2H, m, H-6, 6'), 3.71 (2H, m, H-6, 6'), 4.59 (1H, m, -OH), 4.65 (1H, m, -OH), 5.06 (2H, brs, -OH), 5.14 (2H, brs, -OH), 5.29 (1H, brs, -OH), 5.34 (1H, brs, -OH)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 139.5 (C-1), 107.8 (C-2), 158.8 (C-3), 103.4 (C-4), 159.3 (C-5), 105.7 (C-6), 130.2 (C- α), 131.2 (C- β), 128.5 (C-1'), 128.1 (C-2' or 6'), 116.8 (C-3' or 5'), 157.5 (C-4'); Glc I- δ : 101.1 (C-1), 73.7 (C-2), 77.6 (C-3), 70.2 (C-4), 77.1 (C-5), 61.1 (C-6); Glc II- δ : 100.7 (C-1'), 73.7 (C-2'), 77.5 (C-3'), 70.2 (C-4'), 77.1 (C-5'), 61.1 (C-6')。以上数据与文献 [13] 一致, 故鉴定为桑皮苷 E。

化合物 5: 淡黄色固体粉末, HR-ESI-MS m/z : 565.154 0 [M-H] $^-$, 分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.01 (1H, t, $J = 1.5$ Hz, H-2), 6.93 (1H, t, $J = 1.5$ Hz, H-4), 7.32 (1H, t, $J = 1.5$ Hz, H-6), 7.27 (1H, s, H- β), 7.51 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 6.98 (2H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-5'), 6.47 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'), 9.78 (1H, s, -OH); Glc I or II- δ : 4.86 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1), 4.91 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.17 (4H, m, H-2, 5 or 2', 5'), 3.28 (4H, m, H-3, 4 or 3', 4'), 3.49 (2H, m, H-6, 6'), 3.72 (2H, m, H-6, 6'), 4.64 (2H, t, $J = 5.5$ Hz, -OH), 5.06 (2H, brs, -OH), 5.13 (2H, brs, -OH), 5.33 (2H, brs, -OH)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 131.9 (C-1), 102.5 (C-2), 155.1 (C-3), 101.5 (C-4), 159.2 (C-5), 104.0 (C-6), 155.2 (C- α), 121.5 (C- β), 114.1 (C-1'), 156.2 (C-2'), 104.4 (C-3'), 159.5 (C-4'), 105.4 (C-5'), 123.5 (C-6'); Glc I- δ : 99.5 (C-1), 77.5 (C-2), 77.0 (C-3), 73.7 (C-4), 70.3 (C-5),

61.3 (C-6); Glc II- δ : 101.3 (C-1), 77.6 (C-2), 77.0 (C-3), 73.7 (C-4), 70.2 (C-5), 61.1 (C-6)。以上数据与文献 [14] 一致, 故鉴定为桑皮昔 F。

化合物 **6**: 白色固体粉末, HR-ESI-MS m/z : 405.117 2 [M-H]⁻, 分子式 C₂₀H₂₂O₉。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.10 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-2), 6.37 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-4), 6.55 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.86 (1H, d, J = 16.5 Hz, H- α), 7.16 (1H, d, J = 16.5 Hz, H- β), 6.37 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3'), 6.52 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-5'), 7.46 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6'), 9.21 (2H, s, -OH), 9.86 (1H, s, -OH); Glc I- δ : 4.78 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1), 3.17 (2H, m, H-2, 5), 3.27 (2H, m, H-3, 4), 3.49 (1H, m, H-6), 3.68 (1H, m, H-6), 4.58 (1H, brs, -OH), 5.05 (1H, brs, -OH), 5.12 (1H, brs, -OH), 5.33 (1H, brs, -OH)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 139.6 (C-1), 104.1 (C-2 or 6), 158.4 (C-3 or 5), 101.8 (C-4), 126.3 (C- α), 122.7 (C- β), 117.9 (C-1'), 155.7 (C-2'), 103.8 (C-3'), 157.8 (C-4'), 107.5 (C-5'), 126.9 (C-6'); Glc I- δ : 100.4 (C-1), 73.2 (C-2), 77.0 (C-3), 69.5 (C-4), 76.6 (C-5), 60.6 (C-6)。以上数据与文献 [12] 一致, 故鉴定为反式氧化白藜芦醇-4- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 白色固体粉末, HR-ESI-MS m/z : 405.143 5 [M-H]⁻, 分子式 C₂₀H₂₂O₉。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.32 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-2), 6.55 (1H, s, H-4), 6.61 (1H, s, H-6), 6.82 (1H, d, J = 16.5 Hz, H- α), 7.18 (1H, d, J = 16.5 Hz, H- β), 6.34 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3'), 6.24 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-5'), 7.33 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6'), 9.47 (2H, s, -OH), 9.69 (1H, s, -OH); Glc I- δ : 4.78 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1), 3.17 (2H, m, H-2, 5), 3.27 (2H, m, H-3, 4), 3.49 (1H, m, H-6), 3.68 (1H, m, H-6), 4.61 (1H, brs, -OH), 5.08 (1H, brs, -OH), 5.13 (1H, brs, -OH), 5.31 (1H, brs, -OH)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 140.0 (C-1), 105.1 (C-2), 158.8 (C-3), 102.6 (C-4), 158.3 (C-5), 106.3 (C-6), 124.3 (C- α), 123.9 (C- β), 115.1 (C-1'), 156.2 (C-2'), 102.3 (C-3'), 158.1 (C-4'), 107.1 (C-5'), 127.3 (C-6');

Glc I- δ : 100.7 (C-1), 73.2 (C-2), 76.9 (C-3), 69.6 (C-4), 76.6 (C-5), 60.6 (C-6)。以上数据与文献 [15] 一致, 故鉴定为反式氧化白藜芦醇-3- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 白色固体粉末, HR-ESI-MS m/z : 567.225 5 [M-H]⁻, 分子式 C₂₆H₃₂O₁₄。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.28 (1H, s, H-2), 6.27 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-4), 6.38 (1H, s, H-6), 6.32 (1H, s), 6.51 (1H, s), 6.33 (1H, s, H-3'), 6.49 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.95 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6'), 9.46 (2H, brs, -OH); Glc I or II- δ : 4.65 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1), 4.74 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 3.17 (4H, m, H-2, 5 or 2', 5'), 3.23 (4H, m, H-3, 4 or 3', 4'), 3.47 (2H, m, H-6, 6'), 3.61 (2H, m, H-6, 6'), 4.65 (2H, brs, -OH), 5.04 (2H, brs, -OH), 5.08 (2H, brs, -OH), 5.28 (2H, brs, -OH)。以上数据与文献 [4] 一致, 故鉴定为顺式桑皮昔 A。

化合物 **9**: 淡黄色固体粉末, HR-ESI-MS m/z : 447.149 0 [M-H]⁻, 分子式 C₁₉H₂₈O₁₂。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.66 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-2), 6.84 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-4), 6.56 (1H, dd, J = 9.0, 2.5 Hz, H-6), 3.69 (3H, s, H-7), 3.74 (3H, s, H-7), Glc I- δ : 4.69 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1), 3.20 (1H, m, H-2), 3.24 (1H, m, H-3), 3.06 (1H, m, H-4), 3.46 (1H, m, H-5), 3.28 (2H, m, H-6); Glc II- δ : 4.82 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-1'), 3.74 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-2'), 3.58 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4'), 3.86 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4'), 3.35 (2H, m, H-5), 4.41 (1H, brs, -OH), 4.53 (1H, brs, -OH), 4.80 (1H, brs, -OH), 5.10 (1H, brs, -OH), 5.17 (1H, brs, -OH), 5.30 (1H, brs, -OH)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 151.9 (C-1), 102.3 (C-2), 149.4 (C-3), 143.8 (C-4), 112.7 (C-5), 107.2 (C-6), 55.4 (C-7), 56.0 (C-8); Glc I- δ : 101.3 (C-1), 73.2 (C-2), 76.5 (C-3), 70.1 (C-4), 75.8 (C-5), 63.0 (C-6); Glc II- δ : 109.2 (C-1'), 75.5 (C-2'), 78.7 (C-3'), 73.2 (C-4'), 63.0 (C-5')。以上数据与文献 [15] 一致, 故鉴定为 3, 4-二甲氧基苯基 β -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 淡黄色固体粉末, HR-ESI-MS

m/z : 477.159 1 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{20}H_{30}O_{13}$ 。 1H -NMR (500 MHz DMSO- d_6) δ : 6.35 (1H, s, H-2 or 6), 6.84 (1H, d, J =9.0 Hz, H-4), 6.56 (1H, dd, J =9.0, 2.5 Hz, H-6), 3.60 (3H, s, H-8), 3.75 (6H, s, H-7 or 9); Glc I- δ : 4.79 (1H, d, J =7.5 Hz, H-1), 3.22 (1H, m, H-2), 3.27 (1H, m, H-3), 3.53 (1H, m, H-4), 3.15 (1H, m, H-5), 3.30 (2H, m, H-6); Glc II- δ : 4.81 (1H, d, J =3.0 Hz, H-1'), 3.54 (1H, d, J =3.0 Hz, H-2'), 3.89 (1H, d, J =9.5 Hz, H-4'), 3.59 (1H, m, H-4'), 3.37 (2H, m, H-5), 4.51 (1H, brs, -OH), 5.02 (1H, brs, -OH), 5.16 (2H, brs, -OH), 5.29 (1H, brs, -OH), 5.40 (1H, brs, -OH)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 154.3 (C-1), 94.7 (C-2 or 6), 153.6 (C-3 or 5), 132.9 (C-4), 56.2 (C-7 or 9), 60.6 (C-8); Glc I- δ : 101.2 (C-1), 73.8 (C-2), 76.9 (C-3), 76.2 (C-4), 70.1 (C-5), 63.3 (C-6); Glc II- δ : 109.6 (C-1'), 75.9 (C-2'), 79.1 (C-3'), 73.4 (C-4'), 63.7 (C-5')。以上数据与文献 [16] 一致, 故鉴定为 kelampayoside A。

4 讨论

本实验从桑枝中分离得到 10 个化合物, 主要为二苯乙烯糖苷类化合物。其中, 化合物 **3** 是桑白皮、桑根皮、桑树皮、桑枝等药材的活性成分, 具有镇咳、平喘^[17]、抗氧化、抗炎、抑制酪氨酸酶等活性^[18], 是潜在的利尿^[19]、美白、镇咳等先导化合物; 化合物 **4**、**5** 具有抗氧化、抑制黄嘌呤氧化酶^[20]及酪氨酸酶活性^[14]; 化合物 **6**、**7** 具有抗血小板聚集^[12]、抑制酪氨酸酶活性^[21]; 化合物 **8** 具有抗炎镇痛作用^[22]。

另外, 桑枝在桑树产量中占有很高的比例, 我国蚕区每年大约收获 1 000 万吨, 但大多作为农业废弃物或柴片焚烧, 只有少量经机械粉碎后加工成食用菌培养基质。因此, 将桑枝作为一种丰富的药材资源进行研究与开发, 对促进蚕桑资源的高效充分利用具有重要意义。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2015 年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.

[2] 邹宇晓, 吴娱明, 廖森泰, 等. 桑枝的化学成分、药理活性及综合利用研究进展[C] //全国桑树种质资源及育种和蚕桑综合利用学术研讨会. 镇江: 中国蚕学会, 2005: 314-318.

[3] Kollar P, Barta T, Keltosova S, *et al.* Flavonoid 4'-O-methylkuwanon E from *Morus alba* induces the differentiation of THP-1 human leukemia cells[J]. *Evid Based Complement Alternat Med*, 2015, 2015: 1-8.

[4] Zhang Z F, Jin J, Shi L G. Protective function of *cis*-mulberroside A and oxyresveratrol from *Ramulus mori* against ethanol-induced hepatic damage[J]. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2008, 26(3): 325-330.

[5] Yoshiaki A, Hivomu M. The structure of moranoline, a piperidine alkaloid from *Morus* species[J]. *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, 1976, 50(11): 571-572.

[6] Oh H, Ko E K, Jun J Y, *et al.* Hepatoprotective and free radical scavening activities of prenylflavonoids, coumarin, and stibene from *morus alba* [J]. *Planta Med*, 2002, 68(10): 932-934.

[7] Ali A, Ali M. New triterpenoids from *morus alba* L. stem bark [J]. *Nat Prod Res*, 2013, 27(6): 524-531.

[8] 费建明, 李玉峰, 占鹏飞, 等. 桑枝多糖的提取与纯化的试验研究[J]. 蚕桑通报, 2009, 40(3): 16-21.

[9] 陈 震, 汪仁芸, 朱丽莲, 等. 桑枝水提取物化学成分的研究[J]. 中草药, 2003, 31(7): 502-503.

[10] Piao S J, Qiu F, Chen L X, *et al.* New stilbene, benzofuran, and coumarin glycosides from *Morus alba* [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(3): 579-587.

[11] Hirakura K, Fujimoto Y, Fukai T, *et al.* Two phenolic glycosides from the root bark of the cultivated Mulberry tree (*Morus lhou*) [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(2): 218-224.

[12] Dai L M, Tang J, Li H L, *et al.* A new stilbene glycoside from the n-butanol fraction of *Veratrum dahuricum* [J]. *Chem Nat Comp*, 2009, 45(3): 325-329.

[13] Tripetch K, Kotomi S, Ryoji K, *et al.* Stilbene and 2-arylbenzofuran glucosides from the rhizomes of *Schoenocaulon officinale* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(6): 863-865.

[14] Lee S H, Choi S Y, Kim H, *et al.* Mulberroside F isolated from the leaves of *Morus alba* inhibits melanin biosynthesis[J]. *Biol Pharm Bull*, 2002, 25(8): 1045-1048.

[15] Jiang J S, Feng Z M, Wang Y H, *et al.* New phenolics from the roots of *Symplocos caudata* Wall [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(1): 110-113.

[16] Isao K, Hong W, Sanae N, *et al.* Indonesian medicinal plants. XIV. Characterization of 3'-O-caffeoylsveroside, a new secoiridoid glucoside, and kelampayosides A and B, two new phenolic apioglucosides, from the bark of *Anthocephalus chinensis* (*Rubiaceae*) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(6): 1162-1167.

[17] 阚启明, 康 宁, 田海涛, 等. 桑皮苷的镇咳平喘作用[J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(6): 388-391.

[18] 刘先明. 桑树枝条桑皮苷 A 的制备及其抑制酪氨酸酶的机理[D]. 苏州: 苏州大学, 2012.

[19] 温尧林. 桑皮苷在制备利尿作用药物中的应用: 中国, 201110097013.1 [P]. 2012-10-24

[20] Zhou C X, Kong L D, Ye W C. Inhibition of xanthine and monoamine oxidases by stilbenoids from *Veratrum taliense* [J].

Planta Med, 2001, 67(2): 158-161.

[21] Zheng Z P, Cheng K W, Zhu Q, *et al*. Tyrosinase inhibitory constituents from the roots of *Morus nigra*: A structure-activity relationship study [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58 (9): 5368-5373.

[22] Zhang Z F, Shi L G. Anti-inflammatory and analgesic properties of *cis*-mulberoside A from *Ramulus mori*[J]. *Fitoterpia*, 2010, 81: 214-218.

宽筋藤化学成分的研究（Ⅱ）

史生辉^{1,2}, 钱 帅¹, 王 庶¹, 张海霞¹, 芦永昌^{1*}, 叶 菊¹
(1. 青海民族大学药学院, 青海省青藏高原植物资源化学研究重点实验室, 青海 西宁 810007; 2. 青海省人民医院药学部, 青海 西宁 810007)

摘要: **目的** 研究藏药宽筋藤 *Tinospora sinensis* (Lour.) Merr. 的化学成分。**方法** 宽筋藤乙醇提取物的乙酸乙酯部位采用硅胶、Sephadex LH-20、HPLC 制备柱、重结晶进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为芦丁 (1)、槲皮素 (2)、山柰酚 (3)、木犀草素 (4)、杨梅素 (5)、丹皮酚 (6)、*N*-反式阿魏酰酪胺 (7)、杨梅素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖黄酮 (8)、槲皮素-3-*O*-α-*L*-鼠李糖黄酮 (9)。**结论** 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。
关键词: 宽筋藤; 化学成分; 分离鉴定
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2017)09-1866-04
doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2017.09.021

Chemical constituents from *Tinospora sinensis* (Ⅱ)

SHI Sheng-hui^{1,2}, QIAN Shuai¹, WANG Shu¹, ZHANG Hai-xia¹, LU Yong-chang^{1*}, Ye Ju¹
(1. Qinghai Provincial Key Laboratory of Plant Resources of Qinghai-Tibet Plateau in Chemical Research; College of Pharmacy, Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China; 2. Department of Pharmacy, Qinghai Provincial People's Hospital, Xining 810007, China)

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents from Tibetan medicine *Tinospora sinensis* (Lour.) Merr.. **METHODS** The ethyl acetate fraction of ethanol extract from *T. sinensis* was isolated and purified by silica, Sephadex LH-20, preparative HPLC column and recrystallization, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Nine compounds were isolated and identified as rutin (1), quercetin (2), kaempferol (3), luteolin (4), myricetin (5), paeonol (6), *N*-*cis*-feruloyltyramine (7), myricetin-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside (8), quercetin-3-*O*-α-*L*-rhamnoside (9). **CONCLUSION** All the compounds are isolated from this plant for the first time.
KEY WORDS: *Tinospora sinensis* (Lour.) Merr.; chemical constituents; isolation and identification

宽筋藤为防己科植物宽筋藤 *Tinospora sinensis* (Lour.) Merr. 的茎^[1-2], 是藏药常用药材, 又名“勒哲”, 其含有宽筋藤碱、宽筋藤内酯、宽筋藤酮、宽筋藤酸、宽筋藤醇等^[3-4], 具有抗结核^[5]、抗糖尿病^[6]、抗菌^[7]等功效。本实验对宽筋藤化

学成分进行研究, 从中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为芦丁、槲皮素、山柰酚、木犀草素、杨梅素、丹皮酚、*N*-反式阿魏酰酪胺、杨梅素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖黄酮、槲皮素-3-*O*-*L*-鼠李糖黄酮, 均为首次从该植物中分得。

收稿日期: 2017-03-14
基金项目: 青海省基础 Research 计划项目 (2016-ZJ-713); 青海民族大学高层次人才项目 (2016XJG04)
作者简介: 史生辉 (1983—), 男, 硕士, 从事中藏药质量控制研究。Tel: 13997095665
* 通信作者: 芦永昌 (1965—), 男, 硕士, 教授, 从事中藏药质量控制研究。Tel: 13997239611, E-mail: qhlych@126.com

1866