

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]. *Fitoterapia*, 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*- α -*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

1 仪器与材料

Agilent 1200 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); CombiFlash 中压快速制备色谱仪 (美国 Teledyne Isco 公司); UV-2401 紫外可见分光光度计、IR Prestige-21 傅里叶变换红外分光光度计 (日本岛津公司); Avance II 400 Bruker Biospin 核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司)。薄层层析、柱色谱硅胶 G (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (瑞典 Pharmacia 公司); AB-8 大孔吸附树脂 (南开大学化工厂)。宽筋藤于 2011 年 10 月采自青海省互助北山, 经青海民族大学化学与生命科学学院毛继祖教授鉴定为防己科植物宽筋藤 *Tinospora sinensis* (Lour.) Merr. 的茎。

2 提取与分离

取宽筋藤 6.9 kg, 粉碎, 10 倍量 95% 乙醇渗漉提取 3 次, 每次 2 d, 过滤, 滤液减压浓缩, 滤渣加入 10 倍量 95% 乙醇, 回流提取 2 次, 过滤, 滤液减压浓缩, 滤渣继续加入 10 倍量 70% 乙醇回流提取 2 次, 过滤, 滤液减压浓缩, 合并 3 次浓缩物, 干燥, 得总浸膏 1 130 g, 加水混悬, 依次用等体积石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取 5 次, 得石油醚部位 130 g、乙酸乙酯部位 110.8 g、正丁醇部位 293 g、水相 586.4 g。乙酸乙酯部位经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 得到流份 Fr. 1~5, Fr. 1 经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 得化合物 **5** (9 mg); Fr. 2 经硅胶和 Sephadex LH-20 柱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 得化合物 **2** (24.6 mg)、**3** (34.5 mg)、**4** (42.9 mg)、**6** (44.4 mg)、**7** (55 mg)、**9** (27.4 mg); Fr. 3 经 Sephadex LH-20 柱, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, HPLC 制备柱分离纯化, 得化合物 **1** (32.5 mg); Fr. 4 经硅胶柱层析, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 得化合物 **8** (49.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末 (甲醇结晶), mp 185 ~ 188 °C, 盐酸-镁粉、Molish 反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.54 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-6), 5.33 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1''), 4.38 (1H, brs, H-1'), 1.07 (3H, d, *J* = 6.0, -CH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 156.5 (C-2), 133.3 (C-3), 177.4 (C-4), 161.3 (C-5), 98.7 (C-6), 164.1 (C-7), 93.7 (C-8),

156.7 (C-9), 104.0 (C-10), 121.2 (C-1'), 115.3 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.5 (C-4'), 114.6 (C-5'), 121.7 (C-6'), 103.3 (C-1''), 76.8 (C-2''), 74.3 (C-3''), 70.4 (C-4''), 75.9 (C-5''), 67.1 (C-6''), 100.8 (C-1'''), 70.0 (C-2'''), 70.6 (C-3'''), 71.9 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 17.8 (C-6''')。以上数据与文献 [8] 一致, 而且与芦丁对照品共薄层, *R*_f 值及显色情况均一致, 鉴定为芦丁。

化合物 **2**: 黄色粉末 (甲醇结晶), mp 303 ~ 304 °C, 365 nm 紫外光下显黄色荧光, 盐酸-镁粉、FeCl₃ 反应呈阳性。ESI-MS *m/z*: 301.0 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ: 13.38 (1H, s, 5-OH), 6.77 (1H, s, H-6), 6.81 (1H, s, H-8), 8.58 (1H, s, H-2'), 7.45 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5'), 8.15 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-6')。 ¹³C-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ: 149.8 (C-2), 138.1 (C-3), 177.5 (C-4), 157.6 (C-5), 99.4 (C-6), 165.7 (C-7), 94.5 (C-8), 162.6 (C-9), 104.6 (C-10), 123.5 (C-1'), 116.8 (C-2'), 147.3 (C-3'), 147.9 (C-4'), 116.8 (C-5'), 121.2 (C-6')。以上数据与文献 [9] 一致, 鉴定为槲皮素。

化合物 **3**: 黄色粉末 (甲醇结晶), mp 276 ~ 278 °C, 365 nm 紫外光下显亮黄色荧光, 盐酸-镁粉、FeCl₃ 反应呈阳性。ESI-MS *m/z*: 285.3 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.17 (1H, s, 5-OH), 8.16 (2H, d, *J* = 8.9 Hz, H-2', 6'), 7.02 (2H, d, *J* = 8.9 Hz, H-3', 5'), 6.54 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6)。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 146.8 (C-2), 135.7 (C-3), 176.0 (C-4), 156.2 (C-5), 98.3 (C-6), 164.0 (C-7), 93.6 (C-8), 160.8 (C-9), 103.1 (C-10), 121.8 (C-1'), 129.6 (C-2', 6'), 115.5 (C-3', 5'), 159.2 (C-4')。以上数据与文献 [10] 一致, 鉴定为山柰酚。

化合物 **4**: 黄色粉末 (甲醇结晶), mp > 300 °C, 365 nm 紫外光下显黄色荧光, 盐酸-镁粉、FeCl₃ 反应呈阳性。ESI-MS *m/z*: 285 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.48 (1H, s, 5-OH), 10.76, 9.56, 9.34 (3H, brs, 7, 4', 3'-OH), 7.67 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6'), 7.54 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.1 Hz, H-2'), 6.88 (1H,

d , $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d , $J=1.8$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d , $J=1.8$ Hz, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 163.7 (C-2), 102.9 (C-3), 181.4 (C-4), 161.3 (C-5), 98.9 (C-6), 164.3 (C-7), 93.7 (C-8), 157.9 (C-9), 103.6 (C-10), 121.5 (C-1'), 113.5 (C-2'), 145.6 (C-3'), 149.9 (C-4'), 116.0 (C-5'), 119.2 (C-6')。以上数据与文献 [11] 一致, 鉴定为木犀草素。

化合物 5: 黄色粉末 (甲醇结晶), mp 276 ~ 278 $^{\circ}\text{C}$, 365 nm 紫外光下显黄色荧光, 盐酸-镁粉、 FeCl_3 反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.47 (1H, s , 5-OH), 10.73 (1H, s , 7-OH), 9.29 (2H, brs , 3', 5'-OH), 8.76 (1H, brs , 4'-OH), 7.22 (2H, s , H-2', 6'), 6.35 (1H, d , $J=2.1$ Hz, H-8), 6.16 (1H, d , $J=2.1$ Hz, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 147.9 (C-2), 137.3 (C-3), 177.2 (C-4), 162.4 (C-5), 99.2 (C-6), 165.5 (C-7), 94.3 (C-8), 158.1 (C-8a), 123.0 (C-1'), 108.5 (C-2', 6'), 146.7 (C-3', 5'), 136.9 (C-4')。以上数据与文献 [12] 一致, 鉴定为杨梅素。

化合物 6: 白色粉末 (甲醇结晶)。 $\text{ESI-MS } m/z$: 189 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 12.67 (1H, s , 2-OH), 7.55 (1H, d , $J=8.8$ Hz, H-6), 6.37 (1H, dd , $J=2.8, 8.8$ Hz, H-5), 6.34 (1H, d , $J=2.8$ Hz, H-3), 3.76 (3H, s , 4- OCH_3), 2.48 (3H, s , $-\text{CH}_3$), 3.76 (3H, s , 4- OCH_3), 6.34 (1H, d , $J=2.8$ Hz, H-3), 6.37 (1H, dd , $J=2.8, 8.8$ Hz, H-5), 7.55 (1H, d , $J=8.8$ Hz, H-6), 12.67 (1H, s , 2-OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 114.1 (C-1), 165.2 (C-2), 101.1 (C-3), 166.4 (C-4), 107.8 (C-5), 132.5 (C-6), 202.7 (C=O), 55.8 (4- OCH_3), 26.3 ($-\text{CH}_3$)。以上数据与文献 [13] 一致, 鉴定为丹皮酚。

化合物 7: 白色粉末 (甲醇结晶)。 $\text{ESI-MS } m/z$: 312.4 $[\text{M-H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.99 (1H, t , $J=5.6$ Hz, $-\text{NH}$), 7.31 (1H, d , $J=15.7$ Hz, H-7), 7.10 (1H, d , $J=1.6$ Hz, H-2), 7.01 (2H, dd , $J=8.4, 11.4$ Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, dd , $J=8.1, 1.6$ Hz, H-6), 6.78 (2H, d , $J=8.1$ Hz, H-5), 6.68 (2H, m , H-3', 5'), 6.43 (1H, d , $J=15.7$ Hz,

H-8), 3.80 (3H, s , $-\text{OCH}_3$), 3.32 (2H, dd , $J=7.2, 13.0$ Hz, H-8'), 2.64 (2H, t , $J=7.2$ Hz, H-7')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 165.3 (C-1), 119.1 (C-2), 138.8 (C-3), 126.4 (C-4), 110.9 (C-5), 147.9 (C-6), 148.2 (C-7), 115.7 (C-8), 121.5 (C-9), 40.7 (C-1'), 34.4 (C-2'), 129.5 (C-3', 4', 8'), 155.7 (C-6'), 115.1 (C-5', 7'), 55.5 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献 [14] 一致, 鉴定为 *N*-反式阿魏酰酪胺。

化合物 8: 黄色粉末 (甲醇结晶), mp 193 ~ 195 $^{\circ}\text{C}$, 365 nm 紫外光下显黄色荧光, 盐酸-镁粉、 FeCl_3 、Molish 反应呈阳性。 $\text{ESI-MS } m/z$: 464.1 $[\text{M-H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.65 (1H, s , 5-OH), 6.90 (2H, s , H-2', 6'), 6.37 (1H, d , $J=1.8$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d , $J=2.0$ Hz, H-6), 5.54 (1H, d , $J=7.5$ Hz, H-1'')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 156.3 (C-2), 133.6 (C-3), 177.5 (C-4), 161.3 (C-5), 98.7 (C-6), 164.2 (C-7), 93.4 (C-8), 156.3 (C-9), 104.0 (C-10), 120.1 (C-1'), 108.6 (C-2'), 145.4 (C-3'), 136.7 (C-4'), 145.4 (C-5'), 108.6 (C-6'), 101.0 (C-1''), 74.0 (C-2''), 77.7 (C-3''), 70.0 (C-4''), 76.7 (C-5''), 61.2 (C-6'')。以上数据与文献 [12] 一致, 鉴定为杨梅素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖黄酮。

化合物 9: 黄色粉末 (甲醇结晶), mp 193 ~ 195 $^{\circ}\text{C}$, 365 nm 紫外光下显黄色荧光, 盐酸-镁粉、 FeCl_3 、Molish 反应呈阳性。 $\text{ESI-MS } m/z$: 447.0 $[\text{M-H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.65 (1H, s , 5-OH), 10.85 (1H, s , 7-OH), 9.69 (1H, s , 3'-OH), 9.32 (1H, s , 4'-OH), 7.30 (1H, d , $J=2.1$ Hz, H-2'), 7.25 (1H, dd , $J=2.1, 8.1$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, d , $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, d , $J=2.1$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d , $J=2.1$ Hz, H-6), 5.25 (1H, d , $J=1.5$ Hz, H-1''), 3.11 ~ 3.52 (5H, m , H-2'' ~ 6''), 0.82 (3H, d , $J=5.7$ Hz, $-\text{CH}_3$)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 156.5 (C-2), 134.3 (C-3), 177.8 (C-4), 161.4 (C-5), 98.8 (C-6), 164.2 (C-7), 93.7 (C-8), 157.4 (C-9), 104.2 (C-10), 121.2 (C-1'), 115.5 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.5 (C-4'), 115.7 (C-5'), 120.8 (C-6'), 101.9 (C-1''), 70.4 (C-2''), 70.7 (C-3''), 71.3 (C-4''), 70.1

(C-5"), 17.6 (C-6")。以上数据与文献 [15] 一致, 鉴定为槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖。

参考文献:

[1] 罗达尚. 中华藏本草 (汉文) [M]. 北京: 民族出版社, 1997.

[2] 帝玛尔·丹增彭措. 晶珠本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2012: 329.

[3] Mahia R, Kata M B. Dietary flavonids intake health effects and bioavailability [J]. *Indian J Chem Sect B*, 1981, 20B (9): 834.

[4] Prakash S, Fitzsimmons P E, Chopra M, *et al.* Dietary supplementation with the anti-tumour promoter quercetin: its effectson matrix metalloproteinase gene regulation [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21 (12): 2992-2993.

[5] Gupta S S. Antioxidant synergy and regeneration effect of quercetin in peroxidating meth-yllinoleate [J]. *Viswanathan Antibiotics and Chemotherapy*, 1956, 6: 194-195.

[6] Gupta S S, Schrum S, Zissel G, *et al.* Increased expression of proinflammatory chemokines in bronchoalveolar lavage cells of patients with progressing idiopathic pulmonary fibrosis and sarcoidosis [J]. *Indiam J Med. Res*, 1967, 55 (7): 733-745.

[7] Boots A W, Wilms L C, Swennen E L, *et al.* *In vitro* and *ex vivo* anti-inflammatory activity of quercetin in healthy volunteers [J]. *Nutrition*, 2008, 24 (7-8): 703-710.

[8] 梁侨丽, 丁林生. 枳椇叶的化学成分的研究 [J]. 中草药, 1996, 27 (10): 581.

[9] 戴胜军, 陈若芸, 于德泉. 烈香杜鹃中的黄酮类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29 (1): 44-47.

[10] 赵爱华, 赵勤实, 林中文, 等. 篇蓄的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14 (5): 29-32.

[11] 李勇军, 何 迅, 刘丽娜, 等. 荭草化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30 (6): 444-446.

[12] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 (第 7 分册): 核磁共振波谱分析 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1999: 305.

[13] Chakraborti A K, Sharma L, Nayak M K. Demand-based thiolate anion generation under virtually neutral conditions: influence of steric and electronic factors on chemo and regioselective cleavage of alkyl ethers [J]. *J Org Chem*, 2002, 67 (18): 6406-6414.

[14] 陈 佳, 朱超兰, 许海燕, 等. 豆豉姜的化学成分研究. II 甲醇提取物的氯仿部位和乙酸乙酯部位 [J]. 中国医药工业杂志, 2010, 41 (7): 504-508.

[15] 李兴玉, 龙春林, 王跃虎, 等. 中华山蓼化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20 (5): 816-820.

仙茅化学成分的研究

张新渐¹, 孙艳花², 王洪云^{1*}

(1. 保山中医药高等专科学校, 云南 保山 678000; 2. 云南白药集团股份有限公司, 云南 昆明 650217)

摘要: **目的** 研究仙茅 *Curculigo orchoides* Gaertn. 的化学成分。**方法** 仙茅 95% 乙醇提取物的正丁醇部位采用硅胶、大孔树脂、Sephadex LH-20 进行分离纯化, 根据波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为 anacardoside (1)、苕黑酚葡萄糖苷 (2)、4-羟基-3-甲氧基苯基-1-丙烷-1, 2-二醇 (3)、苜基-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (4)、淫羊藿次苷 F2 (5)、丁香酸葡萄糖苷 (6)、鹿梨苷 (7)。**结论** 化合物 3~7 为首次从仙茅属植物中分离得到。

关键词: 仙茅; 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)09-1869-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2017.09.022

Chemical constituents from *Curculigo orchoids*

ZHANG Xin-jian¹, SUN Yan-hua², WANG Hong-yun^{1*}

收稿日期: 2017-03-17

基金项目: 云南省科技厅创新引导与科技型企业培育计划 (2016RC075); 云南省科技厅三区科技人才支持计划 (201507); 保山市中青年学术和技术带头人及技术创新人才培养计划 (201402); 保山中医药高等专科学校 2015 年中药专业提升专业服务产业能力建设项目 (2015)

作者简介: 张新渐 (1982—), 女, 硕士, 从事中药化学成分研究。Tel: (0875) 2130826, E-mail: 1094836686@qq.com

* **通信作者:** 王洪云 (1982—), 男, 硕士, 副教授, 从事天然药物活性成分研究。E-mail: why2008867@126.com