

uation of the effects of quercetin and kaempherolon the surface of MT-2 cells visualized by atomic force microscopy[J]. *J Virol Methods*, 2011, 174(1-2): 47-52.

[28] 周 瑶,唐 毅,杜标炎. 山奈酚对小鼠黑色素瘤细胞 B16 的增殖抑制作用研究[J]. 临床合理用药杂志, 2018, 11(3): 86-87.

[29] Hiroyuki S, Asami T, Satoshi E, *et al.* Kaempherol and luteolin decrease claudin2 expression mediated by inhibition of STAT3 in lung adenocarcinoma A549 cells [J]. *Nutrients*, 2017, 9(6): 597-613.

[30] Kee T K, Eun J Y, Sun H M, *et al.* Inhibitory effects of naringenin, kaempherol, and apigenin on cholesterol biosynthesis in HepG2 and MCF-7 cells[J]. *Food Sci Biotechnol*, 2008, 17(6): 1361-1364.

[31] 张 瑱,贺兴冬,季 申,等. 对羟基苯乙酮降血脂作用的研究[J]. 世界临床药物, 2010, 31(10): 599-602.

[32] 焦向英,赵晓琴,张 燕,等. 香草乙酮对大鼠心肌再灌注损伤的保护作用[J]. 中国预防医学杂志, 2010, 11(3): 220-224.

[33] 魏丹丹,林旭红,王慧超,等. 香草乙酮改善葡聚糖硫酸钠诱发溃疡性结肠炎小鼠的炎症反应与 NOxs-ROS-p38MAPK 信号通路的关系[J]. 生理学报, 2015, 67(1): 74-82.

甘松化学成分的研究

胡明娟¹, 唐 榆¹, 冯益益¹, 吴增宝^{1*}, 波拉提·马卡比力^{2*}
(1. 石河子大学药学院, 新疆 石河子 832002; 2. 新疆维吾尔自治区药物研究所, 新疆 乌鲁木齐 830004)

摘要: **目的** 研究甘松 *Nardostachys chinensis* Batal. 的化学成分。**方法** 甘松 95% 乙醇提取物采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 柱和半制备液相色谱进行分离纯化, 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 β -谷甾醇 (1)、甘松新酮二醇 (2)、(+) -1-hydroxypinoresinol 4'-O- β -D-glucopyranoside (3)、(+) -1-hydroxypinoresinol 4"-O- β -D-glucopyranoside (4)、咖啡酸 (5)、对羟基苯甲醛 (6)、异甘松新酮 (7)、甘松新酮 (8)、5, 3'-dihydroxy-7, 4'-dimethoxyflavanone (9)、7-O-methyl naringenin (10)。**结论** 化合物 9~10 为首次从甘松属中分离得到。
关键词: 甘松; 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(2019)07-1597-05
doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2019.07.022

Chemical constituents from *Nardostachys chinensis*

HU Ming-juan¹, TANG Yu¹, FENG Zhan-zhan¹, WU Zeng-bao^{1*}, BOLATI Makabili^{2*}
(1. School of Pharmacy, Shihezi University, Shihezi 832002, China; 2. The Xinjiang Institute of Pharmaceutical, Urumqi 830004, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents from *Nardostachys chinensis* Batal. **METHODS** The 95% ethanol extract from *N. chinensis* was isolated and purified by silica gel, ODS, Sephadex LH-20 and semi-preparative chromatography, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Ten compounds were isolated and identified as β -sitosterol (1), nardosinone-diol (2), (+) -1-hydroxypinoresinol 4'-O- β -D-glucopyranoside (3), (+) -1-hydroxypinoresinol 4"-O- β -D-glucopyranoside (4), caffeic acid (5), *p*-hydroxybenzaldehyde (6), isonardosinone (7), nardosinone (8), 5, 3'-

收稿日期: 2018-06-22
基金项目: 新疆维吾尔自治区中医民族医药管理局-自治区中医民族医药人才培养计划项目 (Q2015-03-04); 新疆维吾尔自治区科技厅-自治区青年科技创新人才培养工程项目-杰出青年科技人才培养项目 (2013711020)
作者简介: 胡明娟 (1992—), 女, 硕士生, 研究方向为药物化学。Tel: 18710279729, E-mail: hu_mingjuan@sohu.com
* 通信作者: 吴增宝 (1982—), 男, 副教授, 从事天然产物结构与活性研究。Tel: 18997738083, E-mail: wu_zengbao@sohu.com
波拉提·马卡比力 (1976—), 男 (哈萨克族), 研究员, 研究方向为天然药物化学。Tel: 15276616360, E-mail: kzk1@163.com

dihydroxy-7, 4'-dimethoxyflavanone (**9**), 7-O-methyl naringenin (**10**). **CONCLUSION** Compounds **9–10** are isolated from genus *Nardostachys* for the first time.

KEY WORDS: *Nardostachys chinensis* Batal.; chemical constituents; isolation and identification

败酱科甘松属共有 3 种植物, 即甘松 *Nardostachys chinensis* Batal.、匙叶甘松 *Nardostachys jatamansi* DC.、大花甘松 *Nardostachys grandiflora* DC.^[1], 其中甘松又名苦弥哆、甘松香、香松、人身香、麝果、邦贝^[2], 是我国二级保护藏药, 也是目前败酱科植物唯一被《中国药典》收录的, 具有抗心律失常^[3]、抗心肌缺血^[4]、抗氧化^[5]、止痛、抗疟^[6]等多种生物活性, 主要分布于青海、四川、云南和西藏^[1], 从中分离得到的化学成分主要有黄酮类、香豆素类、木脂素类、新木脂素类^[7], 以及各种类型的倍半萜 (如马兜铃烷型倍半萜、甘松新酮型倍半萜、愈创木烷型倍半萜、lemnalane 型倍半萜^[8]等)。本实验对甘松 95% 乙醇提取物进行研究, 从中分离得到 10 个化合物, 其中化合物 **8** 是甘松的特征成分, **9~10** 为首次从甘松属中分离得到。

1 材料

LC-20AT 高效液相色谱仪 (日本岛津公司); Waters 600 半制备液相色谱仪、Waters 2545 液相质谱联用仪 (美国 Waters 公司); YMC-Pack ODS-A 色谱柱 (150 mm×20 mm, 5 μm); RE-2000 旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂); SHZ-D-Ⅲ循环水真空泵 (巩义市予华仪器有限责任公司); KQ-500DE 型数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)。

柱层层析硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工有限公司); ODS 柱填料 (日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶 (瑞典 GE Healthcare 公司)。氯仿、甲醇、石油醚 (沸程第Ⅱ类, 60~90 ℃)、丙酮均为分析纯 (天津富宇精细化工有限公司); 甲醇为色谱纯 (德国 Merck 公司); 水 (中粮可口可乐饮料新疆有限公司)。

甘松于 2016 年 9 月采自湖北, 经石河子大学药学院吴增宝副教授鉴定为甘松 *Nardostachys chinensis* Batal., 标本 (GS201609) 存放于新疆植物药资源利用教育部重点实验室。

2 提取与分离

将干燥的甘松 (4.0 kg) 粉碎, 分别用 20 L 95% 乙醇提取 3 次, 2 h/次, 减压浓缩提取液, 得到总浸膏 426.0 g。采用硅胶柱对总浸膏进行分段,

分别以 CHCl₃-MeOH (10 : 1、5 : 1、2 : 1) 为流动相进行洗脱, 得浸膏 Fr. 1 (118.0 g)、Fr. 2 (131.2 g)、Fr. 3 (76.8 g)。

取 Fr. 1 部分, 经硅胶柱氯仿-甲醇 (10 : 1) 再次分离、薄层色谱检识, 得到 6 个流份 Fr. 1A~Fr. 1F。Fr. 1A 中析出白色针羽状晶体, 以 95% 乙醇重结晶得到化合物 **1** (12.5 mg); Fr. 1C 经反相硅胶柱色谱甲醇-水 (1 : 4、2 : 3、3 : 2、4 : 1、1 : 0) 梯度洗脱, 得 Fr 1C₁-Fr 1C₅ 5 个流份, 再采用反相硅胶柱对 Fr 1C₂₋₄ 进行分离, Fr 1C₂ (14.3 g) 经反相硅胶柱甲醇-水 (2 : 3、3 : 2、4 : 1、1 : 0) 梯度洗脱, 得 Fr 1C₂₋₁-C₂₋₄, Fr 1C₃ (27.4 g) 经反相硅胶柱甲醇-水 (2 : 3、3 : 2、4 : 1、1 : 0) 梯度洗脱, 得 Fr 1C₃₋₁-C₃₋₄。Fr 1C₄ (19.1 g), 经反相硅胶柱甲醇-水 (1 : 1、4 : 1) 梯度洗脱得 Fr 1C₄₋₁-C₄₋₂。

Fr 1C₂₋₂ (3.5 g) 经正相硅胶柱石油醚-丙酮 (3 : 1), Sephadex LH-20 甲醇-水 (4 : 1) 洗脱得化合物 **2** (4.1 mg); Fr 1C₃₋₂ (5.9 g) 经正相硅胶柱石油醚-丙酮 (3 : 1), 得 Fr 1C₃₋₂₋₁~Fr 1C₃₋₂₋₄, Fr 1C₃₋₂₋₁ 经 Sephadex LH-20 甲醇-水 (4 : 1), 得 Fr 1C₃₋₂₋₁₋₁~Fr 1C₃₋₂₋₁₋₂₅, Fr 1C₃₋₂₋₁₋₁₂ 经半制备液相甲醇-水 (2 : 3), 得化合物 **3** (1.8 mg)、**4** (2.2 mg); Fr 1C₄₋₁ (7.0 g) 经正相硅胶柱石油醚-丙酮 (4 : 1), 得 Fr 1C₄₋₁₋₁ 和 Fr 1C₄₋₁₋₂, Fr 1C₄₋₁₋₁ (0.8 g) 和 Fr 1C₄₋₁₋₂ (0.56 g) 经 Sephadex LH-20 甲醇-水 (4 : 1), 得 Fr 1C₄₋₁₋₁₋₁、Fr 1C₄₋₁₋₁₋₂、Fr 1C₄₋₁₋₁₋₃、Fr 1C₄₋₁₋₂₋₁ 和 Fr 1C₄₋₁₋₂₋₂, Fr 1C₄₋₁₋₁₋₁ 经半制备液相甲醇-水 (3 : 7), 得化合物 **5** (2.3 mg), Fr 1C₄₋₁₋₂₋₁ 经半制备液相甲醇-水 (1 : 4), 得化合物 **6** (3.1 mg), Fr 1C₄₋₂ (10.3 g) 经反相硅胶柱甲醇-水 (2 : 3、3 : 2、4 : 1、1 : 0) 梯度洗脱, 得 4 个亚组分 Fr 1C₄₋₂₋₁-Fr 1C₄₋₂₋₄, Fr 1C₄₋₂₋₂ 经半制备液相甲醇-水 (2 : 3) 得化合物 **7** (5.3 mg)、**8** (11.6 mg), Fr 1C₄₋₂₋₃ 经半制备液相甲醇-水 (9 : 11) 得化合物 **9** (1.5 mg)、**10** (0.72 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针羽状结晶, 可溶于 95% 乙醇、丙酮, 不溶于水, 与 β-谷甾醇标准品薄层色谱比较, 多种展开系统下两者均具有相同的 R_f 值;

与 β -谷甾醇红外光谱比较,特征吸收峰均相同^[9],故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 **2**: 淡黄色粉末。UV (MeOH, $\lambda_{\max}$, nm): 251。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 1.00 (3H, d, $J=8.0$ Hz, H-15), 1.02 (3H, s, H-14), 1.31 (3H, s, H-12), 1.48 (3H, s, H-13), 2.79 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-8a), 2.84 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-8b), 4.58 (1H, ddd, $J=12.0, 8.0, 4.0$ Hz, H-7), 6.80 (1H, t, $J=4.0$ Hz, H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 202.35 (C-9), 143.49 (C-10), 138.34 (C-1), 77.58 (C-11), 69.00 (C-7), 53.89 (C-6), 46.54 (C-8), 41.42 (C-5), 36.89 (C-12), 33.90 (C-4), 29.73 (C-13), 27.33 (C-2), 26.55 (C-14), 26.33 (C-3), 16.65 (C-15)。以上数据与文献 [10] 一致,故鉴定为甘松新酮二醇。

化合物 **3**: 棕色油状物。UV (MeOH, $\lambda_{\max}$, nm): 227, 277。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 2.89 (1H, m, H-5), 3.15 (1H, m, glc-2), 3.24 (1H, m, glc-5), 3.25 (1H, m, glc-4), 3.26 (1H, m, glc-3), 3.44 (1H, dd, $J=5.4, 12.0$ Hz, glc-6b), 3.64 (1H, m, H-4b), 3.70 (1H, brd, $J=12.0$ Hz, glc-6a), 3.73 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-8b), 3.75 (6H, s, OCH₃-3', 3''), 3.94 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-8a), 4.35 (1H, dd, $J=8.4, 9.0$ Hz, H-4a), 4.57 (1H, s, H-2), 4.74 (1H, d, $J=5.4$ Hz, H-6), 4.86 (1H, d, $J=7.2$ Hz, glc-1), 6.75 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5''), 6.79 (1H, dd, $J=1.8, 7.8$ Hz, H-6''), 6.86 (1H, dd, $J=1.8, 7.8$ Hz, H-6'), 6.96 (1H, brs, H-2''), 6.99 (1H, brs, H-2'), 7.01 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 8.45 (1H, s, OH); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 148.4 (C-3'), 147.6 (C-3''), 146.0 (C-4''), 146.0 (C-4'), 132.4 (C-1''), 131.2 (C-1'), 119.9 (C-6'), 119.1 (C-6''), 115.2 (C-5''), 114.7 (C-5'), 112.4 (C-2'), 110.8 (C-2''), 100.4 (glc-1), 91.3 (C-1), 87.0 (C-2), 85.6 (C-6), 77.1 (glc-5), 76.7 (glc-3), 74.7 (C-8), 73.2 (glc-2), 70.5 (C-4), 69.7 (glc-4), 60.9 (C-5), 60.7 (glc-6), 55.8 (-OCH₃), 55.7 (-OCH₃)。以上数据与文献 [11] 一致,故鉴定为 (+)-1-hydroxypinoresinol 4'-*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物 **4**: 棕色油状物。UV (MeOH, $\lambda_{\max}$, nm): 228, 277。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ :

2.91 (1H, dd, $J=9.6, 15.0$ Hz, H-5), 3.16 (1H, m, glc-2), 3.25 (1H, m, glc-5), 3.26 (1H, m, glc-4), 3.28 (1H, m, glc-3), 3.45 (1H, dd, $J=6.0, 12.0$ Hz, glc-6b), 3.65 (1H, brs, H-4b), 3.66 (1H, dd, $J=9.6, 15.0$ Hz, glc-6a), 3.73 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-8b), 3.75 (3H, s, -OCH₃), 3.78 (3H, s, -OCH₃), 3.94 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-8a), 4.37 (1H, t, $J=9.0$ Hz, H-4a), 4.52 (1H, s, H-2), 4.81 (1H, d, $J=5.4$ Hz, H-6), 4.89 (1H, d, $J=7.8$ Hz, glc-1), 6.72 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5''), 6.78 (1H, dd, $J=1.2, 7.8$ Hz, H-6''), 6.90 (1H, dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, H-6'), 6.95 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-2''), 7.03 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 7.07 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 149.0 (C-3''), 147.0 (C-3'), 146.0 (C-4''), 146.0 (C-4'), 135.4 (C-1''), 128.1 (C-1'), 120.4 (C-6'), 118.5 (C-6''), 110.9 (C-2''), 115.3 (C-5''), 114.6 (C-5'), 112.3 (C-2'), 100.2 (glc-1), 91.1 (C-1), 87.3 (C-2), 85.3 (C-6), 77.1 (glc-5), 76.7 (glc-3), 74.8 (C-8), 73.2 (glc-2), 70.5 (C-4), 69.7 (glc-4), 61.0 (C-5), 60.7 (glc-6), 55.8 (-OCH₃), 55.7 (-OCH₃)。以上数据与文献 [12] 一致,故鉴定为 (+)-1-hydroxypinoresinol 4''-*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物 **5**: 无色块状结晶。UV (MeOH, $\lambda_{\max}$, nm): 220, 329。ESI 质谱显示主要离子峰 m/z : 179.12, 135.07 ([M-H]⁻)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.24 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8), 6.79 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6), 6.95 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 7.02 (1H, s, H-2), 7.51 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 168.4 (C-9), 148.8 (C-7), 146.5 (C-3), 145.4 (C-4), 126.8 (C-1), 121.8 (C-6), 116.7 (C-5), 115.9 (C-2), 115.7 (C-8)。以上数据与文献 [13] 一致,故鉴定为咖啡酸。

化合物 **6**: 无色针状结晶。ESI 质谱显示主要离子峰 m/z : 121.01 ([M-H]⁻)。UV (MeOH, $\lambda_{\max}$, nm): 220, 283, 332。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.73 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3, 5), 7.63 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2, 6), 9.64 (1H, s, -CHO); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 192.6 (-CHO), 164.8 (C-4), 133.2 (C-2, 6), 130.1 (C-1), 117.0 (C-3, 5)。以上数据与文献

[14] 一致, 故鉴定为对羟基苯甲醛。

化合物 **7**: 淡黄色粉末。UV (MeOH, $\lambda_{\max}$, nm): 262, 324。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.91 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-15), 0.94 (3H, s, H-14), 1.12 (3H, s, H-13), 1.20 (2H, m, H-3), 1.36 (3H, s, H-12), 2.09 (1H, m, H-4), 2.14 (1H, m, H-2b), 2.22 (1H, m, H-2a), 2.29 (1H, d, $J=6.4$ Hz, H-6), 3.64 (1H, dd, $J=6.4$, 3.6 Hz, H-7), 4.40 (1H, s, H-8), 6.80 (1H, dd, $J=6.0$, 2.4 Hz, H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 193.73 (C-9), 141.01 (C-10), 137.91 (C-1), 73.40 (C-11), 56.36 (C-8), 52.65 (C-7), 48.91 (C-6), 42.70 (C-5), 32.36 (C-4), 32.17 (C-12), 26.02 (C-13), 25.51 (C-3), 25.34 (C-2), 24.63 (C-14), 17.38 (C-15)。以上数据与文献 [15] 一致, 故鉴定为异甘松新酮。

化合物 **8**: 淡黄色粉末。UV (MeOH, $\lambda_{\max}$, nm): 249, 317。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.96 (3H, d, $J=11.2$ Hz, H-15), 1.05 (3H, s, H-14), 1.09 (3H, s, H-13), 1.30 (3H, s, H-12), 1.48 (2H, m, H-3), 1.89 (1H, m, H-4), 2.23 (1H, m, H-2b), 2.25 (1H, m, H-2a), 2.29 (1H, dd, $J=18.4$, 1.2 Hz, H-8b), 2.95 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-6), 3.10 (1H, dd, $J=18.4$, 7.2 Hz, H-8a), 4.87 (1H, ddd, $J=9.6$, 7.2, 1.2 Hz, H-7), 6.87 (1H, t, $J=3.6$ Hz, H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 195.72 (C-9), 139.91 (C-10), 136.68 (C-1), 84.63 (C-11), 77.53 (C-7), 58.48 (C-6), 39.60 (C-8), 37.88 (C-5), 32.36 (C-4), 25.94 (C-14), 25.34 (C-2), 25.19 (C-3), 22.97 (C-13), 21.82 (C-12), 15.81 (C-15)。以上数据与文献 [16] 一致, 故鉴定为甘松新酮。

化合物 **9**: 淡黄色粉末。UV (MeOH, $\lambda_{\max}$, nm): 286。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.75 (1H, dd, $J=3.0$, 17.4 Hz, H-3b), 3.25 (1H, dd, $J=12.6$, 17.4 Hz, H-3a), 3.77 (3H, s, OMe-4'), 3.79 (3H, s, OMe-7), 5.48 (1H, dd, $J=3.0$, 12.6 Hz, H-2), 6.08 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 6.11 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.88 (1H, dd, $J=2.4$, 8.4 Hz, H-6'), 6.93 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.94 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 12.07 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 196.77 (C-4), 167.40 (C-7), 163.16 (C-5), 162.71 (C-9), 147.90 (C-4'), 146.46 (C-3'),

130.95 (C-1'), 117.68 (C-6'), 114.08 (C-5'), 111.95 (C-2'), 102.62 (C-10), 94.62 (C-6), 93.80 (C-8), 78.40 (C-2), 55.89 (-OMe), 55.66 (-OMe), 42.12 (C-3)。以上数据与文献 [17] 一致, 故鉴定为 5, 3'-dihydroxy-7, 4'-dimethoxyflavanone。

化合物 **10**: 淡黄色粉末。UV (MeOH, $\lambda_{\max}$, nm): 288。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.72 (1H, dd, $J=3.0$, 18.0 Hz, H-3), 3.01 (1H, m, H-3), 3.79 (3H, s, OMe-7), 5.49 (1H, dd, $J=3.0$, 12.6 Hz, H-2), 6.08 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.10 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-3'), 7.32 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6'), 7.32 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-2'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 196.97 (C-4), 167.40 (C-7), 163.17 (C-5), 162.86 (C-9), 157.78 (C-4'), 128.63 (C-1'), 128.35 (C-2'), 128.35 (C-6'), 115.14 (C-3'), 115.14 (C-5'), 102.58 (C-10), 94.62 (C-6), 93.76 (C-8), 78.61 (C-2), 55.88 (-OMe), 42.01 (C-3)。以上数据与文献 [18] 一致, 故鉴定为 7-O-methyl naringenin。

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[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 袁 捷, 韩祖成, 王 敏, 等. 中药甘松研究概况[J]. 中国民族民间医药, 2012, 21(16): 57-59.
- [3] 简 鹏, 李庆海, 范立华. 甘松新酮对快速性心律失常大鼠心肌细胞抑制作用的实验研究[J]. 中国临床药理学杂志, 2015, 31(22): 2240-2242.
- [4] Liu M L, Duan Y H, Hou Y L, et al. Nardoaristolones A and B, Two terpenoids with unusual skeletons from *Nardostachys chinensis* Batal[J]. *Org Lett*, 2013, 15(5): 1000-1003.
- [5] 景临林, 马慧萍, 范小飞, 等. 甘松不同溶剂提取物的抗氧化活性研究[J]. 化学研究与应用, 2014, 26(10): 1591-1596.
- [6] Zhang J B, Liu M L, Li C, et al. Nardosinane-type sesquiterpenoids of *Nardostachys chinensis* Batal[J]. *Fitoterapia*, 2015, 100: 195-200.
- [7] Paek J H, Lim S S. Preparative isolation of aldose reductase inhibitory compounds from *Nardostachys chinensis* by elution-extrusion counter-current chromatography[J]. *Arch Pharm Res*, 2014, 37(10): 1271-1279.
- [8] Wu H H, Chen Y P, Ying S S, et al. Cheminform abstract: di-nardokanshones A and B, two unique sesquiterpene dimers from the roots and rhizomes of *Nardostachys chinensis* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2015, 56(43): 5851-5854.

[9] 池建伟, 李 阳, 张 虹, 等. β -谷甾醇与 γ -谷维素键合特征的红外光谱分析[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(8): 97-101, 106.

[10] 张 旭, 兰 洲, 董小萍, 等. 甘松有效成分研究[J]. 中药材, 2007, 30(1): 38-41.

[11] Tsukamoto H, Hisada S, Nishide S. Lignans from bark of *Fraxinus mandshurica* var. *japonica* and *F. japonica*[J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(11): 4482-4489.

[12] Deyama T, Ikawa T, Kitagawa S, *et al.* The constituents of *Eucommia ulmoides* OLIV. III. isolation and structure of a new lignan glycoside[J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(2): 523-527.

[13] 彭德乾, 高 娟, 郭秀梅, 等. 蒙古蒲公英根化学成分研究[J]. 中成药, 2014, 36(7): 1462-1466.

[14] Gubiani J R, Habeck T R, Chapla V M, *et al.* One strain-many compounds (OSMAC) method for production of phenolic compounds using *camarops* sp. an endophytic fungus from *Alibertia macrophylla* (Rubiaceae) [J]. *Quim Nova*, 2017, 39(10): 1221-1224.

[15] Bagchi A, Oshima Y, Hikino H. Kanshones D and E, sesquiterpenoids of *Nardostachys chinensis* roots[J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(11): 3667-3669.

[16] Bagchi A, Oshima Y, Hikino H. Kanshones A and B, sesquiterpenoids of *Nardostachys chinensis*[J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(4): 1199-1201.

[17] Vasconcelos J M J, Silva A M S, Cavaleiro J A S. Cheminform abstract; chromones and flavanones from *Artemisia campestris* subsp. *maritima*[J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1421-1424.

[18] Ibrahim A R, Galal A M, Ahmed M S, *et al.* *O*-demethylation and sulfation of 7-methoxylated flavanones by cuninghamella elegans[J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(2): 203-206.

麻口皮子药内生真菌及其次生代谢产物的研究

吕珍珍^{1,2}, 彭 帅^{1,3}, 赵碧清^{1,2}, 周小江^{1,2*}

(1. 湖南中医药大学, 湖南 长沙 410208; 2. 湖南省中药饮片标准化及功能工程技术研究中心, 湖南 长沙 410208; 3. 广西国际壮医医院, 广西 南宁 530201)

摘要: **目的** 研究麻口皮子药内生真菌及其次生代谢产物。**方法** 采用组织切块培养法和划线分离法培养分离麻口皮子药中内生真菌, 并通过形态和分子鉴定的方法鉴定菌种。内生真菌的发酵物采用硅胶柱、Sephadex LH-20 凝胶柱进行分离纯化, 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 7 个化合物, 分别鉴定为 3, 4-二羟基苯甲酸甲酯 (**1**)、3, 4-二甲氧基苯乙醇 (**2**)、(2*E*) - (2*R*) -2, 3-dihydroxypropyl-3- (4-methoxy-2-oxo-2*H*-pyran-6-yl) -2-butenic acid ester (**3**)、对羟基苯乙醇 (**4**)、(6*S*) -6- [(1*S*) -1-羟基戊基] -4-甲氧基-5, 6-二氢吡喃-2-酮 (**5**)、 β -谷甾醇 (**6**)、豆甾-4-烯-3-酮 (**7**)。**结论** 所有化合物均为首次从该内生真菌中分离得到。

关键词: 麻口皮子药; 内生真菌; 次生代谢产物; 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(2019)07-1601-06

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2019.07.023

Chemical constituents of the endophytic fungi and their secondary metabolites from *Zanthoxylum simulans*

LÜ Zhen-zhen^{1,2}, PENG Shuai^{1,3}, ZHAO Bi-qing^{1,2}, ZHOU Xiao-jiang^{1,2*}

(1. Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China; 2. The Standardized and Functional Engineering Technology Research Center of Traditional Chinese Medicines Prepared in Ready-to-us Forms in Hunan Province, Changsha 410208, China; 3. Guangxi International Zhuang Medicine Hospital, Nanning 530201, China)

收稿日期: 2018-05-01

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31170336, 31670362); 国家中医药管理局中药饮片标准化建设项目 (ZYBZH-Y-HUN-24); 湖南省重点研发计划项目 (2017NK2261)

作者简介: 吕珍珍 (1991—), 女, 硕士生, 研究方向为中药有效成分与品质评价。E-mail: 545734359@qq.com

* **通信作者:** 周小江 (1968—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药有效成分与品质评价。E-mail: gale9888@163.com