

黑风藤乙酸乙酯部位化学成分研究

谢金龙¹, 杨志强¹, 王 军¹, 赵 静¹, 肖宁姿¹, 刘梦彤¹, 丁正林¹, 孙 贇^{1, 2*}

(1. 云南中医药大学中药学院, 云南 昆明 650500; 2. 云南省匡海学专家工作站, 云南 昆明 650500)

摘要: 目的 研究黑风藤乙酸乙酯萃取部位的化学成分。方法 黑风藤 95%乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位经硅胶柱层析、Sephadex LH-20 凝胶柱层析和重结晶等技术进行分离纯化后, 利用理化性质及核磁共振波谱数据分析鉴定化合物结构。结果 从黑风藤乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位分离得到 23 个化合物, 分别鉴定为 5,6-二羟基-7,8-二甲氧基黄酮(1)、5,8-二羟基-6,7-二甲氧基黄酮(2)、6,7,8-三甲氧基-5-羟基二氢黄酮(3)、5,6,8-三甲氧基-7-羟基二氢黄酮(4)、5,6-二羟基-7-甲氧基二氢黄酮(5)、5,8-二羟基-7-甲氧基二氢黄酮(6)、(-)表儿茶素(7)、2',3',5'-三甲氧基-4',6'-二羟基查尔酮(8)、2',6'-二羟基-3',4'-二甲氧基二氢查尔酮(9)、4',6'-二羟基-2'-甲氧基二氢查尔酮(10)、瓜馥木己素(11)、4',5'-dimethoxy-2'-hydroxy-3',6'-quinodihydrochalcone(12)、马兜铃酸内酰胺 AII(13)、反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺(14)、N-(4-羟基)丁酰苯乙胺(15)、 β -谷甾醇(16)、胡萝卜苷(17)、蒲公英赛醇(18)、棕榈酸(19)、肉豆蔻酸(20)、3-苯基丙酸(21)、2,4,6-三甲氧基-1-O- β -D-葡萄糖(22)、 α -D-葡萄糖(23)。结论 化合物 3~6、8~10、15 为首次从瓜馥木属植物中分离得到, 化合物 2~15 为首次从黑风藤中分离得到。

关键词: 黑风藤; 乙酸乙酯部位; 化学成分; 黄酮

中图分类号: R284

文献标志码: A

文章编号: 1000-2723(2025)03-0030-07

DOI: 10.19288/j.cnki.issn.1000-2723.2025.03.006

Study on the Chemical Constituents of the Ethyl Acetate Fraction of *Fissistigma polyanthum*

XIE Jinlong¹, YANG Zhiqiang¹, WANG Jun¹, ZHAO Jing¹, XIAO Ningzi¹,
LIU Mengtong¹, DING Zhenglin¹, SUN Yun^{1, 2}

(1. College of Traditional Chinese Medicine, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China;

2. Yunnan Province Kuang Haixue Expert Workstation, Kunming 650500, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the chemical constituents of the ethyl acetate fraction from *Fissistigma polyanthum*. **Methods** The ethyl acetate fraction of the 95% ethanol extract of *F. polyanthum* was isolated and purified using silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography, and recrystallization techniques. The structures of the compounds were identified through physicochemical property analysis and nuclear magnetic resonance(NMR) spectroscopic data. **Results** Twenty-three compounds were isolated from the ethyl acetate fraction of the ethanol extract, identified as 5,6-dihydroxy-7,8-dimethoxyflavone (1), 5,8-dihydroxy-6,7-dimethoxyflavone (2), 6,7,8-trimethoxy-5-hydroxydihydroflavone (3), 5,6,8-trimethoxy-7-hydroxydihydroflavone (4), 5,6-dihydroxy-7-methoxydihydroflavone (5), 5,8-dihydroxy-7-methoxydihydroflavone (6), (-)-epicatechin(7), 2',3',5'-trimethoxy-4',6'-dihydroxychalcone(8), 2',6'-dihydroxy-3',4'-dimethoxydihydrochalcone(9), 4',6'-dihydroxy-2'-methoxydihydrochalcone(10), dihydropedicin(11), 4',5'-dimethoxy-2'-hydroxy-3',6'-quinodihydrochalcone (12), aristolactam AII (13), N-trans-feruloyltyramine (14), 4-hydroxy-N-phenethylbutanamide(15), β -sitosterol(16), daucosterol(17), taraxerol(18), palmitic acid(19), myristic acid(20), 3-phenylpropionic acid(21), 2, 4, 6-trimethoxy-1-O- β -D-glucopyranoside(22), and α -D-glucose(23). **Conclusion** Compounds 3~6, 8~10, and 15 were isolated for the first time from plants of the genus *Fissistigma*, while compounds 2~15 were first reported from *F. polyanthum*.

KEY WORDS: *Fissistigma polyanthum*; ethyl acetate fraction; chemical constituents; flavones

基金项目: 云南省匡海学专家工作站(202305AF150029)

作者简介: 谢金龙(1992-),男,实习研究员,E-mail: 944134722@qq.com

* 通信作者: 孙 贇(1982-),女,教授,研究方向:中药、民族药药效物质基础,E-mail: 41546147@qq.com

黑风藤(*Fissistigma polyanthum*)为番荔枝科瓜馥木属植物,别名黑皮跌打、埋罕,产于广东、广西、海南、云南、贵州和西藏,越南、缅甸和印度也有,常生长于山谷和路旁林下^[1]。其以根茎入药,全年可采,洗净切片,鲜用或晒干备用,入土、水、风塔,能续筋接骨、除风、活血止痛,主治跌打损伤、骨折、风寒湿痹、肢体关节酸痛及屈伸不利、颈腰椎骨质增生、腰腿酸麻胀痛,有着极高的药用价值,该药用植物在我省西双版纳地区有着丰富的资源^[2-5]。为丰富黑风藤药效物质基础研究,进一步开发利用其药用植物资源,本实验从黑风藤茎枝乙酸乙酯萃取部位中分离得到23个化合物,其中化合物1~12为黄酮类化合物,化合物13~15为生物碱类化合物,化合物16~18为甾体类化合物。

1 材料

Bruker Avance III 400 MHz 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司),EYEL-N-1100-WD 型旋转蒸发器(东京理化器械株式会社),JY1002 型电子天平(上海浦春计量仪器有限公司),200~300 目硅胶(青岛海洋化工厂),薄层色谱硅胶板(青岛海洋化工厂),Sephadex LH-20 凝胶(Pharmacia 公司)。环己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇等均为分析纯。

黑风藤药材由云南西双版纳药业有限责任公司提供(药材采收时间:2023 年 11 月),经云南中医药大学药用植物教研室陈绍田教授鉴定为番荔枝科瓜馥木属植物黑风藤 *Fissistigma polyanthum* 的干燥茎枝,植物标本保存于云南中医药大学云南省匡海学专家工作站。

2 提取与分离

黑风藤茎枝(20.0 kg),粉碎至粗粉,用 10 倍量 95%乙醇冷浸 7 d,回收溶剂,得到浸膏(4.6 kg)。浸膏加水混悬,用 2 倍量乙酸乙酯萃取 3 次,得到乙酸乙酯部位(1.2 kg),乙酸乙酯部位用硅胶(200~300 目)1:1 拌样上正相硅胶柱,以二氯甲烷-甲醇(1:0~0:1)为流动相进行梯度洗脱,用薄层色谱检测合并相同的流分,得到 3 个组分 Fr.1~3。

Fr.1(124.2 g)通过正相硅胶(200~300 目)柱层析,使用二氯甲烷-甲醇(1:0~0:1)为流动相进行梯度洗脱,用薄层色谱检测合并相同的流分,得到 7 个组分 Fr.1.1~Fr.1.7。Fr.1.1、Fr.1.2 和 Fr.1.3 经重结

晶得到化合物 1(97 mg)、8(908 mg)和 11(2.2 g)。Fr.1.4 通过正相硅胶(200~300 目)柱层析,使用二氯甲烷-甲醇(1:0~30:1)为流动相进行梯度洗脱,然后经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析,纯化得到化合物 2(12 mg)、3(1.7 g)、4(12 mg)、5(15 mg)和 6(13 mg)。Fr.1.5 经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析,纯化得到化合物 7(216 mg)。Fr.1.6 通过正相硅胶(200~300 目)柱层析,使用二氯甲烷-甲醇(20:1~10:1)为流动相进行梯度洗脱,然后经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析,纯化得到化合物 9(1.5 g)、10(21 mg)和 12(19 mg)。Fr.1.7 通过正相硅胶(200~300 目)柱层析,使用二氯甲烷-甲醇(5:1~0:1)为流动相进行梯度洗脱,然后经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析,纯化得到化合物 22(18 mg)和 23(12 mg)。

Fr.2(11.4 g)通过正相硅胶(200~300 目)柱层析,使用二氯甲烷-甲醇(20:1~1:1)为流动相进行梯度洗脱,用薄层色谱检测合并相同的流分,得到 2 个组分 Fr.2.1~Fr.2.2。Fr.2.1 经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析,纯化得到化合物 13(17 mg)和 14(18 mg)。Fr.2.2 经重结晶得到化合物 15(37 mg)。

Fr.3(12.6 g)通过正相硅胶(200~300 目)柱层析,使用环己烷-乙酸乙酯(1:0~0:1)为流动相进行梯度洗脱,用薄层色谱检测合并相同的流分,得到 4 个组分 Fr.3.1~Fr.3.4。Fr.3.1、Fr.3.4 经重结晶得到化合物 21(356 mg)和 18(195 mg)。Fr.3.2 通过正相硅胶(200~300 目)柱层析,使用环己烷-乙酸乙酯(30:1~20:1)为流动相进行梯度洗脱,然后经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析,纯化得到化合物 19(98 mg)和 20(36 mg)。Fr.3.3 通过正相硅胶(200~300 目)柱层析,使用环己烷-乙酸乙酯(10:1~1:1)为流动相进行梯度洗脱,然后经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析,纯化得到化合物 16(1.2 g)和 17(15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1:黄色粉末(二氯甲烷)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 11.47(1H, s, 5-OH), 8.51(1H, s, 6-OH), 7.34(2H, m, H-2', 6'), 6.87(3H, m, H-3'~5'), 6.19(1H, s, H-3), 3.12(3H, s, 8-OCH₃), 3.01(3H, s, 7-OCH₃); ¹³C NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 183.0(C-4), 163.6(C-2), 148.3(C-7), 144.7(C-9), 141.5(C-

5), 136.3(C-6), 132.2(C-8), 130.8(C-1'), 130.7(C-4'), 129.1(C-3', 5'), 126.6(C-2', 6'), 106.6(C-10), 104.7(C-3), 61.2(8-OCH₃), 60.5(7-OCH₃)。以上核磁波谱数据与文献[6]报道数据基本一致,故鉴定化合物 **1** 为 5,6-二羟基-7,8-二甲氧基黄酮。

化合物 **2**: 黄色粉末(二氯甲烷)。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 12.23 (1H, s, 5-OH), 7.94 (2H, m, H-2', 6'), 7.52(3H, m, H-3'~5'), 6.67(1H, s, H-3), 5.62 (1H, s, 8-OH), 4.13 (3H, s, 7-OCH₃), 3.98 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 183.2(C-4), 164.2(C-2), 146.2(C-9), 145.9(C-5), 139.8(C-7), 135.9(C-8), 131.9(C-1'), 131.2(C-4'), 129.5(C-6), 129.1(C-3', 5'), 126.4(C-2', 6'), 107.1(C-10), 105.1(C-3), 61.7(7-OCH₃), 61.0(6-OCH₃)。以上核磁波谱数据与文献[7]报道数据基本一致,故鉴定化合物 **2** 为 5,8-二羟基-6,7-二甲氧基黄酮。

化合物 **3**: 黄色粉末(甲醇)。¹H NMR(400 MHz, CD₃OD) δ 7.43 (5H, m, H-2'~6'), 5.45 (1H, dd, J =13.0, 3.0 Hz, H-2), 3.99(3H, s, 8-OCH₃), 3.80(3H, s, 6-OCH₃), 3.78 (3H, s, 7-OCH₃), 3.03 (1H, dd, J =16.8, 13.0 Hz, H-3a), 2.79(1H, dd, J =16.8, 3.0 Hz, H-3b); ¹³C NMR(100 MHz, CD₃OD) δ 192.5(C-4), 150.7(C-7), 150.0(C-9), 144.5(C-5), 140.6(C-1'), 139.5(C-8), 139.3(C-6), 129.7(C-3'), 129.7(C-5'), 129.6(C-4'), 127.3(C-2'), 127.3(C-6'), 112.4(C-10), 80.7(C-2), 61.8(7-OCH₃), 61.7(8-OCH₃), 61.6(6-OCH₃), 46.8(C-3)。以上核磁波谱数据与文献[8]报道数据基本一致,故鉴定化合物 **3** 为 6,7,8-三甲氧基-5-羟基二氢黄酮。

化合物 **4**: 黄色粉末(二氯甲烷)。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 7.42(5H, m, H-2'~6'), 5.43(1H, dd, J =13.0, 3.1 Hz, H-2), 4.10(3H, s, 5-OCH₃), 3.91(3H, s, 6-OCH₃), 3.86(3H, s, 8-OCH₃), 3.02(1H, dd, J =16.8, 13.0 Hz, H-3a), 2.87(1H, dd, J =16.8, 3.1 Hz, H-3b); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 190.1(C-4), 149.9(C-7), 147.4(C-5), 142.3(C-9), 138.9(C-8), 137.8(C-6), 137.1(C-1'), 128.9(C-3'), 128.9(C-5'), 128.8(C-4'), 126.1(C-2'), 126.1(C-6'), 111.0(C-10), 79.5(C-2), 62.0(5-OCH₃), 61.7(6-OCH₃), 61.5(8-

OCH₃), 46.0(C-3)。以上核磁波谱数据与文献[9]报道数据基本一致,故鉴定化合物 **4** 为 5,6,8-三甲氧基-7-羟基二氢黄酮。

化合物 **5**: 黄色粉末(二氯甲烷)。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 11.64(1H, s, 5-OH), 7.45(5H, m, H-2'~6'), 6.16(1H, s, H-8), 5.47(1H, dd, J =12.5, 3.0 Hz, H-2), 4.97(1H, s, 6-OH), 3.93(3H, s, 7-OCH₃), 3.14(1H, dd, J =17.2, 12.5 Hz, H-3a), 2.87(1H, dd, J =17.2, 3.0 Hz, H-3b); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 196.0(C-4), 157.1(C-7), 155.7(C-9), 146.6(C-5), 138.3(C-1'), 129.2(C-6), 129.1(C-3'~5'), 126.5(C-2', 6'), 102.8(C-10), 93.0(C-8), 80.1(C-2), 56.6(7-OCH₃), 43.9(C-3)。以上核磁波谱数据与文献[10]报道数据基本一致,故鉴定化合物 **5** 为 5,6-二羟基-7-甲氧基二氢黄酮。

化合物 **6**: 黄色粉末(二氯甲烷)。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 11.78(1H, s, 5-OH), 8.15(1H, s, 8-OH), 7.55(2H, m, H-2', 6'), 7.41(3H, m, H-3'~5'), 6.20(1H, s, H-6), 5.57(1H, dd, J =12.0, 3.2 Hz, H-2), 3.83(3H, s, 7-OCH₃), 3.25(1H, dd, J =17.2, 12.0 Hz, H-3a), 2.85(1H, dd, J =17.2, 3.2 Hz, H-3b); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 196.8(C-4), 157.2(C-5), 155.7(C-7), 148.0(C-9), 138.9(C-1'), 128.4(C-4'), 128.4(C-3'), 128.4(C-5'), 126.6(C-8), 126.6(C-2'), 126.6(C-6'), 102.3(C-10), 92.6(C-6), 78.3(C-2), 56.1(7-OCH₃), 42.5(C-3)。以上核磁波谱数据与文献[11]报道数据基本一致,故鉴定化合物 **6** 为 5,8-二羟基-7-甲氧基二氢黄酮。

化合物 **7**: 淡黄色粉末(甲醇)。¹H NMR(400 MHz, CD₃OD) δ 6.98(1H, s, H-2'), 6.78(2H, d, J =7.0 Hz, H-5'~6'), 5.94(2H, m, H-6, 8), 4.82(1H, s, H-2), 4.18(1H, s, H-3), 2.80(2H, m, H-4); ¹³C NMR(100 MHz, CD₃OD) δ 158.0(C-7), 157.7(C-5), 157.4(C-9), 145.9(C-4'), 145.8(C-3'), 132.3(C-1'), 119.4(C-5'), 115.9(C-6'), 115.3(C-2'), 100.1(C-10), 96.4(C-6), 95.9(C-8), 79.9(C-2), 67.5(C-3), 29.3(C-4)。以上核磁波谱数据与文献[10]报道数据基本一致,故鉴定化合物 **7** 为(-)表儿茶素。

化合物 **8**: 红色粉末(二氯甲烷)。¹H NMR(400

MHz, DMSO- d_6) δ 10.01 (1H, s, 6'-OH), 8.59 (1H, s, 4'-OH), 7.71 (2H, d, $J=9.7$ Hz, α, β), 7.42 (5H, m, H-2~6), 3.87 (3H, s, 2'-OCH₃), 3.75 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.68 (3H, s, 5'-OCH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 193.3 (C=O), 145.5 (C-2'), 143.8 (C-6'), 143.1 (C-4'), 142.4 (C- β), 137.4 (C-3'), 136.0 (C-5'), 134.5 (C-1), 130.6 (C-4), 129.0 (C-3, 5), 128.5 (C-2, 6), 127.9 (C- α), 115.9 (C-1'), 61.1 (2'-OCH₃), 60.7 (3'-OCH₃), 60.6 (5'-OCH₃)。以上核磁波谱数据与文献[12]报道数据基本一致, 故鉴定化合物 **8** 为 2', 3', 5'-三甲氧基-4', 6'-二羟基查尔酮。

化合物 **9**: 黄色粉末 (二氯甲烷)。 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 13.45 (1H, s, 6'-OH), 8.44 (1H, s, 2'-OH), 7.30 (5H, m, H-2~6), 6.46 (1H, s, H-5'), 4.02 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.94 (2H, t, $J=7.8$ Hz, α), 2.86 (2H, t, $J=7.8$ Hz, β); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 204.0 (C=O), 162.8 (C-4'), 158.2 (C-2'), 151.7 (C-6'), 143.0 (C-1), 141.6 (C-5'), 128.3 (C-3), 128.3 (C-5), 128.2 (C-2), 128.2 (C-6), 125.8 (C-4), 105.3 (C-1'), 94.9 (C-3'), 59.5 (3'-OCH₃), 57.1 (4'-OCH₃), 44.3 (C- α), 30.1 (C- β)。以上核磁波谱数据与文献[13]报道数据基本一致, 故鉴定化合物 **9** 为 2', 6'-二羟基-3', 4'-二甲氧基二氢查尔酮。

化合物 **10**: 黄色粉末 (二氯甲烷)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 13.41 (1H, s, 6'-OH), 8.01 (1H, s, 4'-OH), 7.96 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-3'), 7.94 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-5'), 7.17 (5H, m, H-2~6), 3.96 (3H, s, 2'-OCH₃), 3.39 (2H, t, $J=7.5$ Hz, α), 3.01 (2H, t, $J=7.5$ Hz, β); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 203.2 (C=O), 166.6 (C-4'), 164.9 (C-6'), 161.1 (C-2'), 142.3 (C-1), 128.8 (C-3), 128.8 (C-5), 128.5 (C-2), 128.5 (C-6), 126.3 (C-4), 105.5 (C-1'), 101.5 (C-3'), 95.7 (C-5'), 56.4 (2'-OCH₃), 44.6 (C- α), 30.4 (C- β)。以上核磁波谱数据与文献[14]报道数据基本一致, 故鉴定化合物 **10** 为 4', 6'-二羟基-2'-甲氧基二氢查尔酮。

化合物 **11**: 黄色粉末 (二氯甲烷)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 12.84 (1H, s, 6'-OH), 7.24 (5H, m, H-2~6), 5.31 (1H, s, 3'-OH), 4.13 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.89 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.87 (3H, s, 2'-OCH₃), 3.40 (2H, t,

$J=7.7$ Hz, α), 3.03 (2H, t, $J=7.7$ Hz, β); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 205.8 (C=O), 151.6 (C-2'), 146.8 (C-6'), 143.4 (C-4'), 141.4 (C-1), 136.1 (C-5'), 133.9 (C-3'), 128.6 (C-3, 5), 128.6 (C-2, 6), 126.2 (C-4), 110.4 (C-1'), 61.5 (2'-OCH₃), 61.1 (4'-OCH₃), 61.1 (5'-OCH₃), 45.1 (C- α), 30.6 (C- β)。以上核磁波谱数据与文献[15]报道数据基本一致, 故鉴定化合物 **11** 为瓜馥木己素。

化合物 **12**: 淡黄色粉末 (二氯甲烷)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.65 (5H, m, H-2~6), 4.25 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.93 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.34 (2H, m, α), 2.94 (2H, m, β); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 201.8 (C=O), 179.7 (C-6'), 178.6 (C-3'), 152.6 (C-2'), 149.8 (C-4'), 142.2 (C-5'), 141.0 (C-1), 128.9 (C-3), 128.7 (C-5), 128.7 (C-2), 128.5 (C-6), 127.0 (C-4), 105.8 (C-1'), 61.8 (4'-OCH₃), 61.5 (5'-OCH₃), 45.2 (C- α), 29.8 (C- β)。以上核磁波谱数据与文献[16]报道数据基本一致, 故鉴定化合物 **12** 为 4', 5'-dimethoxy-2'-hydroxy-3', 6'-quinodihydrochalcone。

化合物 **13**: 淡黄色粉末 (二氯甲烷)。 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 10.8 (1H, s, -NH), 10.28 (1H, s, 3-OH), 9.11 (1H, m, H-5), 7.94 (1H, m, H-8), 7.61 (1H, s, H-2), 7.56 (2H, m, H-6, 7), 7.09 (1H, s, H-9), 4.02 (3H, s, 4-OCH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 168.4 (C-1), 152.2 (C-3), 148.8 (C-4), 135.3 (C-10), 134.8 (C-8a), 128.9 (C-8), 127.2 (C-7), 126.8 (C-5), 126.0 (C-1a), 125.2 (C-6), 122.3 (C-4b), 121.8 (C-4a), 120.4 (C-10a), 113.4 (C-2), 103.9 (C-9), 59.5 (4-OCH₃)。以上核磁波谱数据与文献[17]报道数据基本一致, 故鉴定化合物 **13** 为马兜铃酸内酰胺 AII。

化合物 **14**: 淡黄色粉末 (二氯甲烷)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.53 (1H, d, $J=15.5$ Hz, H-8'), 7.07 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2, 6), 6.97 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.83 (1H, dd, $J=8.2, 2.0$ Hz, H-6'), 6.79 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3, 5), 6.17 (1H, d, $J=15.5$ Hz, H-7'), 3.91 (3H, s, 3-OCH₃), 3.61 (2H, t, $J=6.9$ Hz, H-8), 2.81 (2H, t, $J=6.9$ Hz, H-7); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 166.2 (C-9'), 154.4 (C-4), 147.4 (C-4'), 146.7 (C-3'), 141.2 (C-8'), 130.7

(C-1'), 129.9(C-3), 129.9(C-5), 127.3(C-1), 122.1(C-7'), 118.0(C-5'), 115.6(C-2), 114.7(C-6), 114.2(C-2'), 109.6(C-6'), 56.1(3-OCH₃), 40.9(C-8), 34.8(C-7)。以上核磁波谱数据与文献[18]报道数据基本一致, 故鉴定化合物 **14** 为反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺。

化合物 **15**: 淡黄色粉末(二氯甲烷)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.24(5H, m, H-2'~6'), 3.70(4H, m, H-7', 8'), 3.17(2H, m, H-4), 2.99(2H, m, H-3), 2.82(2H, m, H-2); ¹³C NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 173.0(C-1), 141.0(C-1'), 128.3(C-2'), 128.3(C-3'), 128.3(C-5'), 128.3(C-6'), 126.1(C-4'), 60.1(C-4), 57.2(C-8'), 34.8(C-7'), 30.1(C-2), 30.1(C-3)。以上核磁波谱数据与文献[19]报道数据基本一致, 故鉴定化合物 **15** 为 *N*-(4-羟基)丁酰苯乙胺。

化合物 **16**: 白色粉末(二氯甲烷)。与 β -谷甾醇对照品进行薄层色谱比对, 3 种不同溶剂系统展开, R_f 值一致, 硫酸-乙醇溶液显色呈紫红色, 故鉴定化合物 **16** 为 β -谷甾醇。

化合物 **17**: 白色粉末(甲醇)。与胡萝卜苷对照品进行薄层色谱比对, 3 种不同溶剂系统展开, R_f 值一致, 硫酸-乙醇溶液显色呈紫红色, 故鉴定化合物 **17** 为胡萝卜苷。

化合物 **18**: 白色粉末(二氯甲烷)。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 5.53(1H, dd, *J*=8.2, 3.3 Hz, H-15), 3.19(1H, m, H-3), 2.03(1H, m, H-19), 1.92(1H, m, H-18), 1.09(3H, s, H-27), 0.98(3H, s, H-26), 0.95(3H, s, H-25), 0.93(3H, s, H-29), 0.91(6H, s, H-23, 30), 0.82(3H, s, H-28), 0.80(3H, s, H-24); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 158.3(C-14), 117.0(C-15), 79.2(C-3), 55.7(C-5), 49.4(C-18), 48.9(C-9), 41.5(C-19), 39.1(C-4), 38.9(C-8), 38.2(C-1), 37.9(C-17), 37.9(C-13), 37.7(C-10), 36.8(C-16), 35.9(C-12), 35.3(C-7), 33.9(C-21), 33.5(C-29), 33.3(C-22), 30.1(C-26), 30.0(C-28), 29.0(C-20), 28.2(C-23), 27.3(C-2), 26.1(C-27), 21.5(C-30), 19.0(C-6), 17.7(C-11), 15.6(C-24), 15.6(C-25)。以上核磁波谱数据与文献[20-21]报道数据基本一致, 故鉴定化合物 **18** 为蒲公英赛醇。

化合物 **19**: 白色粉末(二氯甲烷)。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 2.35(2H, t, *J*=7.5 Hz, H-2), 1.62(2H, m, H-3), 1.25(24H, br.s, H-4~15), 0.88(3H, t, *J*=6.7 Hz, H-16); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 180.1(C-1), 34.2(C-2), 32.1(C-14), 29.8(C-4), 29.8(C-5), 29.8(C-6), 29.8(C-7), 29.8(C-8), 29.7(C-9), 29.6(C-10), 29.5(C-11), 29.4(C-12), 29.2(C-13), 24.8(C-3), 22.9(C-15), 14.3(C-16)。以上核磁波谱数据与文献[22]报道数据基本一致, 故鉴定化合物 **19** 为棕榈酸。

化合物 **20**: 白色粉末(二氯甲烷)。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 2.35(2H, m, H-2), 1.63(2H, m, H-3), 1.26(20H, br.s, H-4~13), 0.88(3H, m, H-14); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 178.9(C-1), 34.0(C-2), 32.1(C-12), 29.9(C-4), 29.8(C-5), 29.8(C-6), 29.7(C-7), 29.6(C-8), 29.5(C-9), 29.4(C-10), 29.2(C-11), 24.9(C-3), 22.8(C-13), 14.3(C-14)。以上核磁波谱数据与文献[23]报道数据基本一致, 故鉴定化合物 **20** 为肉豆蔻酸。

化合物 **21**: 白色针状结晶(二氯甲烷)。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 7.31(5H, m, H-2'~6'), 3.00(2H, t, *J*=7.8 Hz, H-3), 2.73(2H, t, *J*=7.8 Hz, H-2); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 179.4(C-1), 140.2(C-1'), 128.6(C-2', 6'), 128.3(C-3', 5'), 126.4(C-4'), 35.7(C-2), 30.6(C-3)。以上核磁波谱数据与文献[24]报道数据基本一致, 故鉴定化合物 **21** 为 3-苯基丙酸。

化合物 **22**: 白色粉末(甲醇)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 6.38(2H, s, H-3, 5), 4.77(1H, d, *J*=7.4 Hz, H-1'), 3.73(6H, s, 4-OCH₃, 6-OCH₃), 3.58(3H, s, 2-OCH₃); ¹³C NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 154.0(C-4), 153.1(C-2), 153.1(C-6), 132.4(C-1), 101.0(C-1'), 94.4(C-3), 94.4(C-5), 77.3(C-3'), 76.8(C-5'), 73.3(C-2'), 70.1(C-4'), 60.9(C-6'), 60.1(2-OCH₃), 55.7(4-OCH₃), 55.7(6-OCH₃)。以上核磁波谱数据与文献[25]报道数据基本一致, 故鉴定化合物 **22** 为 2, 4, 6-三甲氧基-1-*O*- β -D-葡萄糖。

化合物 **23**: 白色粉末(甲醇)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 6.21(1H, d, *J*=4.6 Hz, H-1), 4.89(1H, t, *J*=4.1 Hz, -OH), 4.86(1H, d, *J*=5.1 Hz, -OH), 4.72(1H, d, *J*=3.4 Hz, -OH), 4.53(1H, d, *J*=6.5 Hz, -OH), 4.42

(1H,t, $J=6.1$ Hz, -OH), 3.61–3.38 (6H,m); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 92.2 (C-1), 73.1 (C-3), 72.4 (C-2), 71.9 (C-5), 70.6 (C-4), 61.1 (C-6)。以上核磁共振数据与文献[26]报道数据基本一致,故鉴定化合物 **23** 为 α -D-葡萄糖。

4 讨论

瓜馥木属植物主要含有生物碱类、黄酮类、萜类、苯丙素类、甾体类化学成分,部分化合物具有抗痛风、抗炎、抗肿瘤、抗抑郁、抗氧化、抗菌、镇痛、胆碱酯酶抑制、 $\text{A}\beta_{1-42}$ 聚集抑制等药理活性。本实验对黑风藤茎枝的乙酸乙酯萃取部位进行了化学成分研究,经分离鉴定得到 23 个化合物,包括黄酮类、生物碱类、甾体类等,其中化合物 **3~6**、**8~10**、**15** 首次从瓜馥木属植物中分离得到,化合物 **2~15** 为首次从黑风藤中分离得到。黑风藤的药用部位主要包括根和藤茎,据相关文献记载,黑风藤根部化学成分主要为生物碱类,至于其茎枝的化学成分,目前尚未有详细的研究报道。本实验以黑风藤的茎枝为研究对象,发现其主要化学成分为黄酮类。网络药理学研究和分子对接结果表明,化合物 **1** 与类风湿关节炎相关靶点之间存在较强的相互作用,其作用机制主要通过调节 MAPK 和 NF- κ B 通路相关关键蛋白的产生,有效抑制炎症并减轻骨质破坏,从而改善类风湿关节炎^[27]。化合物 **2** 在 0.1 mg/mL 的浓度下对植物病原真菌有显著的抑制活性,特别是苹果霉心病菌,其抑制率达 100%^[28]。化合物 **6** 具有潜在的抗炎活性,能够显著抑制白细胞介素 1β 刺激的大鼠肝细胞中 NO 的产生^[29]。化合物 **7** 具有抗氧化、抗癌、腱肌、神经保护等药理活性作用^[30]。化合物 **9** 通过抑制小胶质细胞中 NF- κ B 的活化来减轻神经炎症,并通过激活 Nrf2/HO-1 通路保护神经元免受氧化应激的损伤,在神经退行性疾病的治疗中具有广泛的应用前景^[31]。化合物 **10** 可以通过 Akt/mTOR、MAPK 和 TGF β /Smad2 信号通路诱导 HepG2 细胞凋亡和自噬,并抑制其增殖和转移^[32]。化合物 **12** 在 IC_{50} 值为 10.8 $\mu\text{mol/L}$ 时对 HepG2 细胞具有活性^[16]。这一研究结果不仅丰富了黑风藤的药效物质基础,而且为后续的药理活性筛选工作提供了基础,为黑风藤资源的合理利用和开发提供了理论支持。

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,1979:160–162.
- [2] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编(第二版)(下册)[M]. 北京:人民卫生出版社,1996:607.
- [3] 国家中药管理局编委会. 中华本草(第三册)[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:1595–1596.
- [4] 国家中药管理局编委会. 中华本草(傣药卷)[M]. 上海:上海科学技术出版社,2005:246–247.
- [5] 南京中医药大学. 中药大辞典[M]. 上海:上海科技出版社,2006:3340.
- [6] MALIKOV V M, YULDASHEV M P. Phenolic compounds of plants of the *Scutellaria* L. Genus, distribution, structure, and properties[J]. Chemistry of Natural Compounds, 2002, 38(4):358–406.
- [7] HORIE T, KAWAMURA Y, YAMAMOTO H, et al. Synthesis of 5,8-dihydroxy-6,7-dimethoxyflavones and revised structures for some natural flavones[J]. Phytochemistry, 1995, 39(5):1201–1210.
- [8] RATHORE J S, GARG S K, GUPTA S R. A chalcone and flavanones from *Didymocarpus pedicellata*[J]. Phytochemistry, 1981, 20(7):1755–1756.
- [9] 张航旗, 周戚, 付艳辉, 等. 头序瓜馥木化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(2):245–248.
- [10] WANG X Y, GUAN M Y, LI M H, et al. Chemical constituents of *litsea mollis*[J]. Chemistry of Natural Compounds, 2023, 59(1):145–148.
- [11] NAKAJIMA A, YAMAMOTO Y, YOSHINAKA N, et al. A new flavanone and other flavonoids from green *perilla* leaf extract inhibit nitric oxide production in interleukin 1β -treated hepatocytes[J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2015, 79(1):138–146.
- [12] PATRA A, MITRA A K, BHATTACHARYYA A, et al. Carbon-13 spectral studies of some chalcones and flavanones[J]. Organic Magnetic Resonance, 1982, 18(4):241–242.
- [13] ICHINO K, TANAKA H, ITO K, et al. Two new dihydrochalcones from *lindera erythrocarpa* [J]. Journal of Natural Products, 1988, 51(5):915–917.
- [14] 田璧榕, 张嫩玲, 潘迪, 等. 艳山姜叶的化学成分研究[J]. 中药材, 2018, 41(11):2567–2570.

- [15] ALIAS Y, AWANG K, HADI A, et al. An antimitotic and cytotoxic chalcone from *fissistigma lanuginosum*[J]. Journal of Natural Products, 1995, 58(8):1160–1166.
- [16] CHEN J, JIN C, XU B, et al. New compounds from the stems of *Fissistigma oldhamii* var. *longistipitatum* and their cytotoxic activities[J]. Fitoterapia, 2021, 151:104883.
- [17] 刘雪润, 陈重, 李笑然, 等. 紫玉盘叶的化学成分研究[J]. 中草药, 2011, 42(11):2197–2199.
- [18] ATTA-UR-RAHMAN, BHATTI M K, AKHTAR F, et al. Alkaloids of *Fumaria indica*[J]. Phytochemistry, 1992, 31(8):2869–2872.
- [19] 乔玉宝, 樊成奇, 唐莹莹, 等. 2 株海鞘共附生真菌的次生代谢产物研究[J]. 海洋渔业, 2019, 41(4):472–486.
- [20] 李兵, 李俊, 廖广凤, 等. 壮药盒果藤化学成分的研究[J]. 中药材, 2022, 45(3):594–600.
- [21] 朱成豪, 邹蓉, 唐健民, 等. 茎花山柚叶的化学成分研究[J]. 广西植物, 2023, 43(1):120–125.
- [22] 陈美安, 甄丹丹. 肺康明化学成分的研究[J]. 中成药, 2020, 42(7):1786–1790.
- [23] 邓赞, 陆崇玉, 郭大乐, 等. 细罗伞化学成分研究[J]. 中药材, 2011, 34(3):380–383.
- [24] 宋鑫明, 余章昕, 宋小平, 等. 喙果皂帽花化学成分研究[J]. 广东化工, 2017, 44(8):15–16.
- [25] 滕利, 杨龙飞, 付强. 川牛膝化学成分分离与鉴定[J]. 中药材, 2022, 45(1):84–88.
- [26] 薛灵爱, 马养民, 曹晓晖. 丛枝蓼化学成分的研究[J]. 中成药, 2018, 40(3):618–622.
- [27] CHEN J, WU X, YU R. Unraveling the therapeutic mechanism of *saussurea involucrata* against rheumatoid arthritis: a network pharmacology and molecular modeling-based investigation[J]. Nutrients, 2023, 15(19):4294.
- [28] 殷帅文, 朱峰, 刘丽萍, 等. 山鸡椒植物源抑菌成分的筛选研究[J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(4):734–738.
- [29] NAKAJIMA A, YAMAMOTO Y, YOSHINAKA N, et al. A new flavanone and other flavonoids from green perilla leaf extract inhibit nitric oxide production in interleukin 1 β -treated hepatocytes[J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2015, 79(1):138–146.
- [30] 张晓琳, 周跃斌, 刘昌伟. (–)-表儿茶素药理活性及其机制进展研究[J]. 福建茶叶, 2018, 40(9):3–6.
- [31] LIU Z, YOON C S, LEE H, et al. Dihydropashanone isolated from *lindera erythrocarpa*, a potential natural product for the treatment of neurodegenerative diseases [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2024, 25(5):2545.
- [32] SHEN J, ZHU X, WU Z, et al. Uvangoletin, extracted from *sarcandra glabra*, exerts anticancer activity by inducing autophagy and apoptosis and inhibiting invasion and migration on hepatocellular carcinoma cells[J]. Phytomedicine, 2022, 94:153793.

(收稿日期:2024-05-27)

(上接第 20 页)

- [15] 杨璐. 清燥救肺汤及其拆方对肺炎支原体感染小鼠 NL-
RP3 炎性小体相关因子调控[D]. 沈阳: 辽宁中医药大学, 2019.
- [16] 廖桂彬, 唐舒婷, 廖晓意, 等. Hp 相关性胃病脾胃湿热证、脾气虚证的胃黏膜菌群特征及炎症水平分析[J]. 南京中医药大学学报, 2022, 38(7):576–583.
- [17] 陈莉娟, 李彦龙, 杨维建, 等. 基于 NLRP3/Caspase-1 通路探讨薏苡仁多糖对溃疡性结肠炎体外炎症模型的干预作用及机制[J]. 重庆医科大学学报, 2023, 48(11):1323–1330.
- [18] 王文琪, 李媛媛, 王双, 等. 败酱草总黄酮部位体外抗病毒活性成分研究[J]. 山东科学, 2020, 33(5):43–50.
- [19] ISLAM M T, BARDAWEEL S K, MUBARAK M S, et al. Immunomodulatory effects of diterpenes and their derivatives through NLRP3 inflammasome pathway: a review[J]. Front Immunol, 2020, 11:572136.
- [20] 简钰乘. 薏苡附子败将散对 DSS 诱导小鼠溃疡性结肠炎的作用机制研究[D]. 南昌: 江西中医药大学, 2023.

(收稿日期:2024-08-18)