

广东桑根皮化学成分研究

何雪梅¹, 吴东玲¹, 邹宇晓², 王国才¹, 张晓琦¹, 廖森泰², 孙健³, 叶文才¹

(1. 暨南大学药学院, 中药及天然药物研究所, 广东广州 510632) (2. 广东农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 广东广州 510610) (3. 广西农业科学院农产品加工研究所, 广西南宁 530007)

摘要: 桑根皮(又称桑白皮)是一种传统中药材, 具有降血压、抗病毒、抑菌和抗炎等药理活性, 本课题组前期研究发现, 桑根皮乙酸乙酯提取物具有较好的抗病毒和抑菌活性, 为探究桑根皮药理活性的物质基础, 本文研究了广东桑(*Morus atropurpurea* Roxb.) 根皮的化学成分。运用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、ODS 柱色谱和制备高效液相色谱等技术, 从广东桑根皮乙酸乙酯提取物中分离纯化到 15 个化合物, 根据化合物的理化性质和波谱数据进行结构解析, 将 15 个化合物分别鉴定为 kuwanon A (1)、kuwanon B (2)、kuwanon C (3)、kuwanon T (4)、cyclomorusin (5)、moracin M (6)、moracin O (7)、moracin P (8)、mulberrofuran L (9)、albanin A (10)、australone A (11)、5'-(1'', 1''-dimethylallyl)-8-(3'', 3''-dimethylallyl)-2', 4', 5, 7-tetrahydroxyflavone (12)、5, 7-dihydroxycoumarin (13)、oxyresceratrol (14) 和 β -daucosterol (15)。15 个化合物按照结构可分为异戊烯基黄酮类(8 个)、2-芳基苯并呋喃类(4 个)、香豆素类(1 个)、二苯乙烯类(1 个)和甾醇类(1 个), 其中化合物 1-4, 7-13 均为首次从广东桑中分离得到。

关键词: 广东桑; 化学成分; 异戊烯基黄酮; 苯并呋喃

文章编号: 1673-9078(2014)6-219-228

Chemical Constituents from the Root Bark of *Morus atropurpurea*

HE Xue-mei¹, WU Dong-ling¹, ZOU Yu-xiao², WANG Guo-cai¹, ZHANG Xiao-qi¹, LIAO Sen-tai², SUN Jian³, YE Wen-cai¹

(1. Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Products, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China) (2. Institute of Sericulture and Agro-food Science and Technology, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510610, China) (3. Institute of Agro-food Science & Technology, Guangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanning 530007, China)

Abstract: Mulberry root bark (Sang Bai Pi) was a kind of traditional Chinese medicine which showed hypotensive, antiviral bacteriostatic and anti-inflammatory activities. In order to explore the material basis of pharmacological activity of mulberry root bark, the chemical constituents of the root bark from *Morus atropurpurea* was studied in this paper. Fifteen compounds were isolated from the root bark by silica gel, Sephadex LH-20, ODS and PHPLC column chromatography. Their structures were identified by physicochemical properties and spectral analysis as kuwanon A (1), kuwanon B (2), kuwanon C (3), kuwanon T (4), cyclomorusin (5), moracin M (6), moracin O (7), moracin P (8), mulberrofuran L (9), albanin A (10), australone A (11), 5'-(1'', 1''-dimethylallyl)-8-(3'', 3''-dimethylallyl)-2', 4', 5, 7-tetrahydroxyflavone (12), 5, 7-dihydroxycoumarin (13), oxyresceratrol (14) and β -daucosterol (15), respectively. Fifteen compounds contained eight prenylflavonoids, four 2-arylbenzofuran, one coumarin, one stilbene and one sterol. Moreover, compounds 1-4 and 7-13 were firstly found from *Morus atropurpurea*.

Key words: *Morus atropurpurea* Roxb; chemical constituents; prenylflavonoid; benzofuran

桑属(*Morus*)植物全世界约有 16 种, 我国有 15 个种 4 个变种, 是目前世界上桑种分布最多的国家,

收稿日期: 2014-01-20

基金项目: 港澳台科技合作专项资助(2013DFM30080); 教育部重大项目培育基金(707048); 广东省高校国际科技合作创新平台项目(gjhz1003)

作者简介: 何雪梅(1981-), 女, 博士研究生, 助理研究员, 研究方向: 天然药物化学

通讯作者: 叶文才(1962-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 天然药物化学

主要有白桑、山桑、黑桑、鲁桑、广东桑等^[1]。自古以来, 桑树的叶片就作为养蚕饲料, 而且桑树的各个部位如桑叶、桑椹、桑根皮、桑枝等均可入药, 其中桑叶和桑椹还有药食两用的功效。据统计, 含有以上桑树药用部位材料的中药复方达 200 种以上^[2]。现代桑类中药材多采集养蚕的剩余桑叶以及作为蚕桑生产副产物的桑椹、桑根皮、桑枝等, 因此充分开发利用桑树资源的药用化学成分, 有望成为蚕桑产业新的经济增长点之一, 这也是蚕桑产业多元化发展的重要途径

径之一。从 20 世纪 70 年代初,国内外学者对白桑、山桑、鲁桑、蒙桑等桑种的桑树化学成分及其药理作用开展系统的研究,发现桑属植物主要含异戊烯基黄酮类、苯并呋喃类、Diels-Alder 型加合物、多羟基生物碱类和二苯乙烯等化学成分,具有抗氧化、抗炎、降血糖、降血压和抗病毒等多种活性^[3]。据《药典》记载,广东桑的同属植物白桑 (*Morus alba* L.) 自古以来就是传统中草药,其根皮称作桑白皮,具有泻肺平喘、行水消肿的功效。近几十年来,国内外对白桑、鲁桑、山桑等的化学成分研究较多。广东桑 (*Morus atropurpurea* Roxb.) 为桑科桑属植物,主要分布在华南地区,对其化学成分研究的报道极少。本课题组对广东桑桑叶、种子、枝条的化学成分进行了研究,分离到 49 种化合物^[4-7]。为对华南地区桑属资源进行开发利用,本课题继续对广东桑根皮的化学成分进行系统的研究,从乙酸乙酯部分分离鉴定了 15 个化合物,其中化合物 1~4 和 7~13 均为首次从该植物中发现。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

X-5 型显微熔点测定仪 (未校正); Jasco FI/IR-480 Plus Fourier Transform 红外光谱仪 (KBr 压片); Bruker AV-400 核磁共振仪; Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪。柱层析用硅胶,青岛海洋化工厂; Sephadex LH-20 柱层析材料, Pharmacia 公司; 硅胶 GF₂₅₄ 薄层预制板,烟台化学工业研究所; 所用试剂均为分析纯。

药材由广东省农科院蚕业与农产品加工研究所提供,并由该所研究员邹宇晓鉴定为广东桑 *Morus atropurpurea* 的根皮。

1.2 提取和分离

干燥的广东桑根皮 4.8 kg, 粉碎, 95% 乙醇渗漉提取, 提取液减压浓缩, 所得浸膏混悬于水中, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 分别得到石油醚部位 (0.8 g)、乙酸乙酯部位 (475 g)、正丁醇部位 (108 g)、水部位 (300 g)。取乙酸乙酯浸膏 200 g, 经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇梯度洗脱得 8 个馏分, 馏分 2 经反复硅胶柱层析、Sephadex LH-20 柱层析和制备高效液相色谱分离, 得到化合物 1 (12 mg)、2 (8 mg)、3 (21 mg)、4 (9 mg)、5 (5 mg); 馏分 3 经反复硅胶柱层析、Sephadex LH-20 柱层析分离得到化合物 9 (14 mg)、10 (8 mg)、11 (20 mg); 馏分 4 经反复柱层析和制备高效液相分离得到化合物 6 (17 mg)、7 (33

mg)、8 (5 mg); 馏分 5 经 Sephadex LH-20 柱层析和制备高效液相色谱分离, 得到化合物 12 (21 mg)、13 (12 mg)、14 (7 mg)、15 (108 mg)。

2 结果与讨论

通过波谱分析, 从广东桑根皮 95% 乙醇提取物中分离获得的 15 个化合物结构鉴定如下:

化合物 1: 黄色不定形粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性; ESI-MS m/z : 419 [M-H]⁻, 提示分子量为 420, 结合氢谱、碳谱信息推测分子式为 C₂₅H₂₄O₆; UV 谱显示在 215, 231, 321 nm 处有吸收峰, IR 谱显示化合物具有羟基 (3422 cm⁻¹), 羰基 (1649 cm⁻¹) 和苯环 (1609, 1453 cm⁻¹), 所有以上信息提示该化合物可能是黄酮类化合物。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 如图 1 所示, ¹H-NMR 谱中, 低场 δ_H 7.08 (1H, $J=8.0$ Hz), 6.57 (1H, d, $J=8.0$ Hz) 处信号为黄酮 B 环上的质子, 并形成 AB 偶合系统, δ_H 6.32 (1H, d, $J=1.8$ Hz), 6.25 (1H, d, $J=1.8$ Hz) 是黄酮 A 环上质子信号, 为苯环上的间位偶合。B 环 3' 位上的异戊烯基与 2' 位的羟基形成六元氧化的氢信号, δ_H 6.73 (1H, d, $J=10.0$ Hz), 5.71 (1H, d, $J=10$ Hz), 1.37 (6H, s), C 环 3 位上的一组异戊烯基信号, δ_H 5.11 (1H, t, $J=6.8$ Hz), 3.09 (2H, d, $J=6.8$ Hz), 1.57 (3H, s), 1.43 (3H, s)。¹³C-NMR 显示了 25 个碳信号, 低场有一个羰基碳信号 δ_C 183.4, δ_C 153.0-166.0 为苯环上连氧芳香碳信号; 一组异戊烯基碳信号 δ_C 132.7, 122.9, 25.8, 24.9, 17.7, 一组与羟基成六元环的异戊烯基信号 δ_C 129.9, 117.8, 77.7, 28.2 (2)。以上数据与文献^[8]报道的 kuwanon A、B 均相似, kuwanon A、B 在结构上的差别是 B 环上 3' 位的异戊烯基与 2' 位的羟基成六元环还是与 4' 位的羟基成六元环。本文采用紫外-可见光谱来区分两者的差异, 在化合物 1 的甲醇溶液中加入诊断试剂乙醇钠, 测定化合物的紫外吸收光谱, 发现峰带 I 由原来的 318 nm 红移至 329 nm, 且吸收强度不下降, 说明化合物 B 环上有 4'-OH 的存在, 所以化合物 B 环上 3' 位的异戊烯基与 2' 位的羟基形成六元环, 即化合物 1 为 kuwanon A。具体波谱数据如下。UV (MeOH) nm: 215.8, 231.2, 261.2, 321.8; IR (KBr) cm⁻¹: 3747, 3422, 1649, 1453, 1280。¹H-NMR (MeOD, 400 MHz) δ : 7.08 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6'), 6.73 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-14), 6.57 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.32 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.25 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 5.71 (1H, d, $J=10$ Hz, H-15), 5.11 (1H, t, $J=6.8$ Hz, H-10), 3.09 (2H, d, $J=6.8$ Hz, H-9), 1.57 (3H, s, H-12), 1.43 (3H,

s, H-13), 1.37 (6H, s, H-17,18)。¹³C-NMR (MeOD, 100 MHz) δ: 163.0 (C-2), 121.7 (C-3), 183.4 (C-4), 105.5 (C-4a), 163.0 (C-5), 99.7 (C-6), 166.0 (C-7), 94.5 (C-8), 156.6 (C-8a), 24.9 (C-9), 122.9 (C-10), 132.7 (C-11), 25.8 (C-12), 17.7 (C-13), 117.8 (C-14), 129.9 (C-15), 77.7 (C-16), 28.2 (C-17), 28.2 (C-18), 114 (C-1'), 153.0 (C-2'), 111.0 (C-3'), 159.9 (C-4'), 108.5 (C-5'), 131.3 (C-6')。

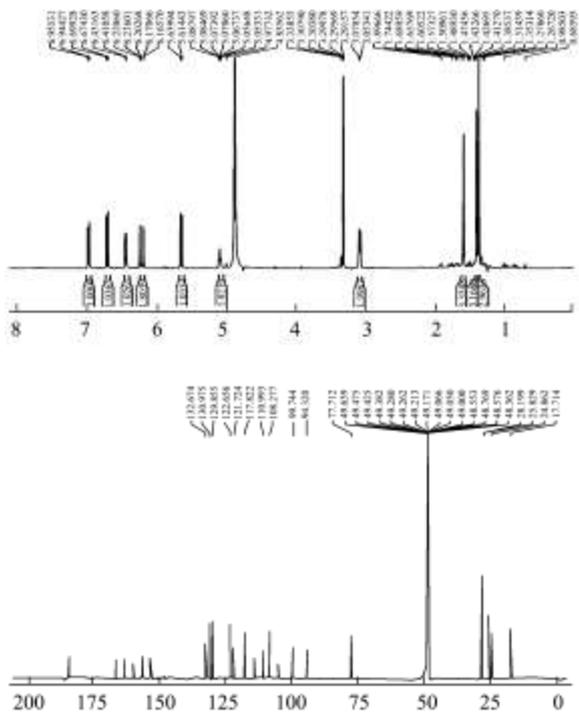


图1 化合物1的氢谱和碳谱

Fig.1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectrum of compound 1

化合物 2: 黄色不定形粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 如图 2 所示, 此化合物与化合物 1 的波谱数据非常相似, 化合物结构仅在 B 环 2' 和 4' 位有差异, 采用紫外-可见光谱来鉴别两者, 在化合物 2 的甲醇溶液中加入诊断试剂乙醇钠, 测定化合物 2 的紫外吸收光谱, 发现峰带 I 无明显变化, 说明 B 环上无 4'-OH 的存在, 证明 B 环上 3' 位的异戊烯基与 4' 位的羟基形成六元环, 鉴定化合物 2 化学结构为 kuwanon B^[8]。具体波谱数据如下: ESI-MS *m/z*: 419 [M-H]⁻; UV (MeOH) nm: 216.4, 260.4, 280.0, 318.6; IR (KBr) cm⁻¹: 3747, 3392, 1649, 1434, 1293。¹H-NMR (Pyridine-*d*₅, 400 MHz) δ: 7.07 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, *J*=10.0 Hz, H-14), 6.41 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5'), 6.28 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-6), 5.70 (1H, d, *J*=10.0 Hz, H-15), 5.11 (1H, t, *J*=6.8 Hz, H-10), 3.09 (2H, d, *J*=6.8 Hz, H-9), 1.56 (3H,

s, H-12), 1.43 (6H, s, H-17,18), 1.38 (3H, s, H-13)。¹³C-NMR (Pyridine-*d*₅, 100 MHz) δ: 161.6 (C-2), 121.5 (C-3), 182.4 (C-4), 104.7 (C-4a), 163 (C-5), 99.5 (C-6), 165.7 (C-7), 94.2 (C-8), 156.4 (C-8a), 24.6 (C-9), 122.2 (C-10), 132.0 (C-11), 25.7 (C-12), 17.6 (C-13), 117.8 (C-14), 129.4 (C-15), 76.4 (C-16), 27.8 (C-17), 27.8 (C-18), 114.6 (C-1'), 152.5 (C-2'), 111.7 (C-3'), 158.9 (C-4'), 108.7 (C-5'), 131.0 (C-6')。

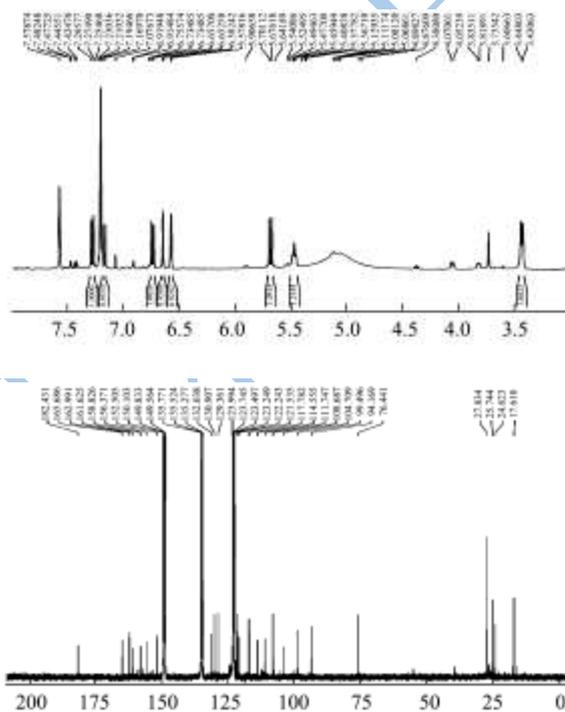


图2 化合物2的氢谱和碳谱

Fig.2 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectrum of compound 2

化合物 3: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS *m/z*: 421 [M-H]⁻, 提示分子量为 422, 结合氢谱、碳谱信息推测分子式为 C₂₅H₂₆O₆; UV 谱显示在 216, 264, 317 nm 处有吸收峰, 以上信息提示该化合物可能是黄酮类化合物。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 如图 3 所示, ¹H-NMR 谱中, δ_H 12.97 是 5 位羟基氢信号, δ_H 9.81 为 4', 7'-OH 信号, B 环上有 1 套 ABX 系统氢信号 δ_H 7.08 (1H, d, *J*=8.4 Hz), 6.43 (1H, d, *J*=2.2 Hz), 6.34 (1H, dd, *J*=8.4), 氢谱中还显示了两组异戊烯基氢信号, 一组为 A 环 8 位的异戊烯基氢信号 δ_H 5.11 (1H, t, *J*=7.2 Hz), 3.22 (2H, d, *J*=7.2 Hz), 1.56 (3H, s), 1.52 (3H, s), 另一组为 C 环 3 位上的异戊烯基氢信号 δ_H 5.03 (1H, t, *J*=7.0 Hz), 2.99 (2H, d, *J*=7.0 Hz), 1.54 (3H, s), 1.37 (3H, s)。¹³C-NMR 和 DEPT 谱显示分子中有 25 个碳原子, 低场有一个羰基碳信号 δ_C 181.7 和 6 个连氧

芳基碳信号 δ_C 154.9-161.6, 两组异戊烯基碳信号 δ_C 130.9, 122.1, 25.4, 25.4, 17.4; δ_C 130.5, 121.7, 25.4, 21.0, 17.3。以上数据与文献⁹报道的 kuwanon C 一致, 故化合物 3 鉴定为 kuwanon C。具体波谱数据如下: ESI-MS m/z : 421 [M-H]⁻; UV (MeOH) nm: 216.2, 264.2, 316.8。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 9.81 (2H, br s, 4',7'-OH), 7.08 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6'), 6.43 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-3'), 6.34 (1H, dd, $J=8.4, 2.2$ Hz, H-5'), 6.26 (1H, s, H-6), 5.11 (1H, t, $J=7.2$ Hz, H-15), 3.22 (2H, d, $J=7.2$ Hz, H-14), 5.03 (1H, t, $J=7.0$ Hz, H-10), 2.99 (2H, d, $J=7.0$ Hz, H-9), 1.56 (3H, s, H-17), 1.54 (3H, s, H-12), 1.52 (3H, s, H-18), 1.37 (3H, s, H-13)。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 161.3 (C-2), 119.3 (C-3), 181.7 (C-4), 103.3 (C-4a), 158.9 (C-5), 97.9 (C-6), 161.6 (C-7), 105.4 (C-8), 154.9 (C-8a), 25.4 (C-9), 122.1 (C-10), 130.9 (C-11), 25.4 (C-12), 17.4 (C-13), 21.0 (C-14), 121.7 (C-15), 130.5 (C-16), 25.4 (C-17), 17.3 (C-18), 111.2 (C-1'), 156.4 (C-2'), 102.6 (C-3'), 160.3 (C-4'), 106.6 (C-5'), 131.0 (C-6')。

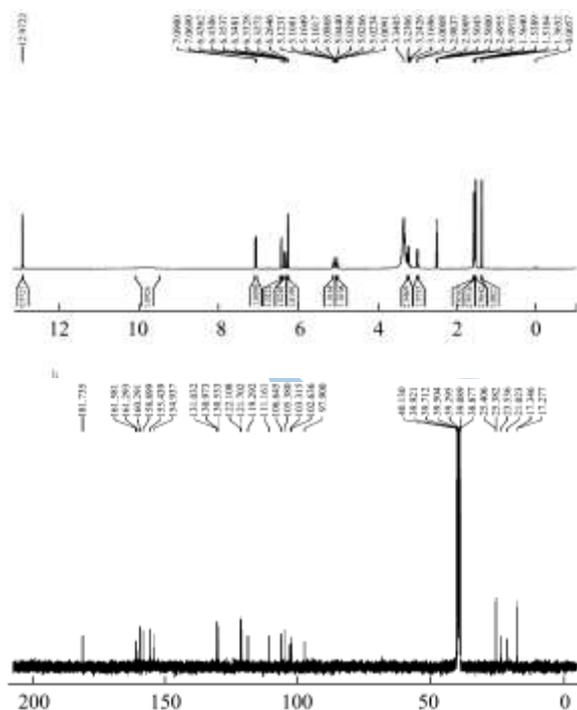


图 3 化合物 3 的氢谱和碳谱

Fig.3 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectrum of compound 3

化合物 4: 黄色不定形粉末 (甲醇), ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 如图 4 所示, ¹H-NMR 谱显示, 低场有两组苯环上的取代氢信号, δ_H 6.88 (1H, d, $J=8.4$ Hz),

6.43 (1H, d, $J=8.4$ Hz) 为 B 环上的邻位取代氢信号, δ_H 6.26 (1H, d, $J=1.2$ Hz), 6.17 (1H, d, $J=1.2$ Hz) 是 A 环上的间位取代氢信号。同化合物 3 相似, 氢谱中也存在两组异戊烯基氢信号。¹³C-NMR 和 DEPT 谱显示分子中有 25 个碳原子, 为典型的含两个异戊烯基的黄酮碳信号。以上数据与文献¹⁰报道的 kuwanon T 一致, 故化合物 4 鉴定为 kuwanon T。具体波谱数据如下: ESI-MS m/z : 423 [M+H]⁺; UV (MeOH) nm: 215.6, 258.6, 297.0, 322.6; IR (KBr) cm^{-1} : 3435, 2934, 1616, 1080。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.88 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6'), 6.43 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.26 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-6), 5.24 (1H, t, $J=7$ Hz, H-10), 5.07 (1H, t, $J=6.9$ Hz, H-15), 3.37 (2H, d, $J=7.3$ Hz, H-9), 3.06 (2H, d, $J=6.9$ Hz, H-14), 1.77 (3H, s, H-12), 1.66 (3H, s, H-17), 1.56 (3H, s, H-13), 1.32 (3H, s, H-18)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 163.6 (C-2), 122.1 (C-3), 183.8 (C-4), 106.3 (C-4a), 163.0 (C-5), 99.5 (C-6), 166.0 (C-7), 94.6 (C-8), 159.3 (C-8a), 24.8 (C-9), 122.6 (C-10), 131.9 (C-11), 26.0 (C-12), 17.9 (C-13), 23.3 (C-14), 124.0 (C-15), 132.8 (C-16), 25.8 (C-17), 17.6 (C-18), 113.9 (C-1'), 154.8 (C-2'), 117.8 (C-3'), 160.0 (C-4'), 108.2 (C-5'), 128.8 (C-6')。

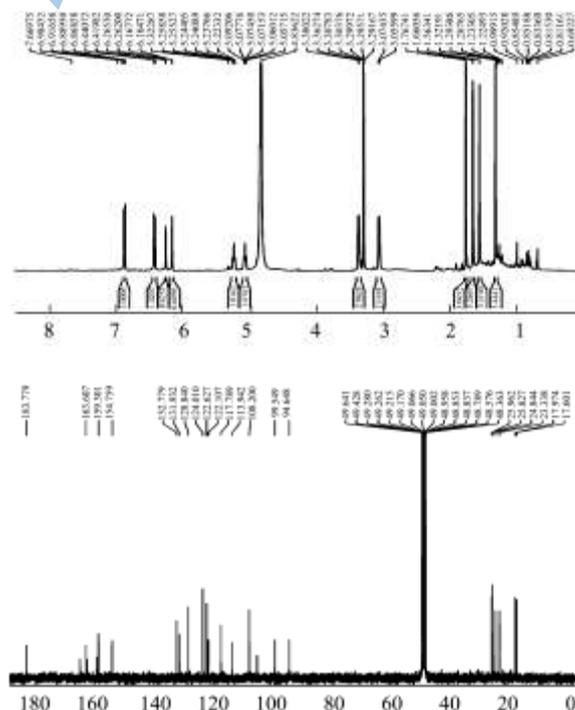


图 4 化合物 4 的氢谱和碳谱

Fig.4 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectrum of compound 4

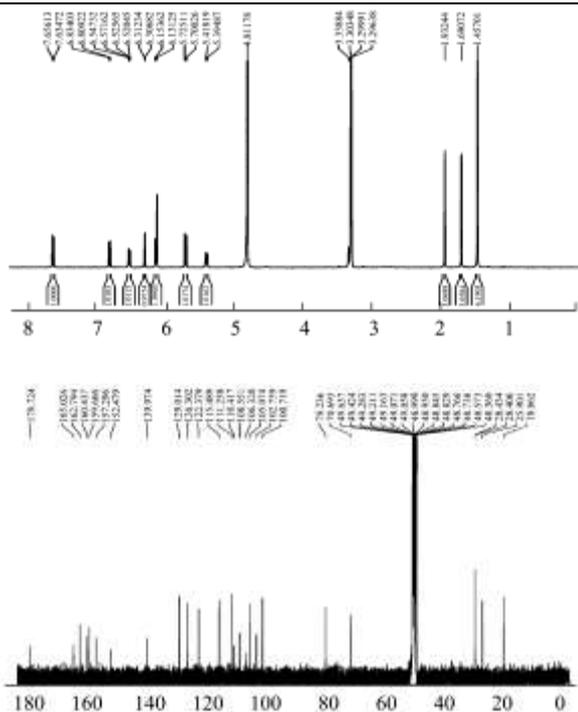


图5 化合物5的氢谱和碳谱

Fig.5 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectrum of compound 5

化合物5: 黄色针晶(甲醇), mp 246~248 °C, 盐酸-镁粉反应阳性, 提示化合物为黄酮类, ESI-MS m/z : 417 [M-H]⁻提示分子量为418, 结合氢谱和碳谱信息确定分子式为C₂₅H₂₂O₆。¹H-NMR和¹³C-NMR如图5所示,¹H-NMR谱显示,B环有一组ABX系统氢信号 δ_H 7.64(1H, d, $J=8.2$ Hz), 6.53(1H, dd, $J=8.2, 2.2$ Hz), 6.31(1H, d, $J=2.2$ Hz), 一个孤立的氢信号是A环6为上的质子。A环8位上的异戊烯基与7位的羟基形成六元氧化,呈现一组氢信号 δ_H 6.82(1H, d, $J=10$ Hz), 5.71(1H, d, $J=10$ Hz), 1.46(6H, s), B环2'为羟基与C环3位的异戊烯基在C-9位形成了六元氧化的氢信号 δ_H 6.14(1H, d, $J=9.3$ Hz), 5.4(1H, d, $J=9.3$ Hz), 1.93(3H, s), 1.69(3H, s)。¹³C-NMR和DEPT谱显示分子中有25个碳原子,其中低场的15为典型的黄酮母核碳信号,高场包含一个成环的异戊烯基和一个未成环的异戊烯基的碳信号。以上数据与文献^[5]报道的 cyclomorusin 一致,故鉴定化合物5为 cyclomorusin。具体波谱数据如下: UV (MeOH) nm: 204.5, 221.0, 280.5, 380.5; IR (KBr) cm^{-1} : 3178, 1653, 1477, 1112。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.64(1H, d, $J=8.2$ Hz, H-6'), 6.53(1H, dd, $J=8.2, 2.2$ Hz, H-5'), 6.31(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-3'), 6.82(1H, d, $J=10$ Hz, H-14), 5.71(1H, d, $J=10$ Hz, H-15), 6.14(1H, d, $J=9.3$ Hz, H-9), 5.4(1H, d, $J=9.3$ Hz, H-10), 6.13(1H,

s, H-6), 1.93(3H, s, H-12), 1.69(3H, s, H-13), 1.46(6H, s, H-17,18)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100MHz) δ : 165.7 (C-2), 110.4 (C-3), 179.1 (C-4), 106.3 (C-4a), 157.3 (C-5), 100.7 (C-6), 162.8 (C-7), 102.8 (C-8), 159.7 (C-8a), 70.7 (C-9), 122.4 (C-10), 140.0 (C-11), 25.9 (C-12), 18.7 (C-13), 115.5 (C-14), 129.0 (C-15), 79.2 (C-16), 28.4 (C-17), 18.4 (C-18), 108.6 (C-1'), 152.5 (C-2'), 105.1 (C-3'), 160.3 (C-4'), 111.3 (C-5'), 126.3 (C-6')。

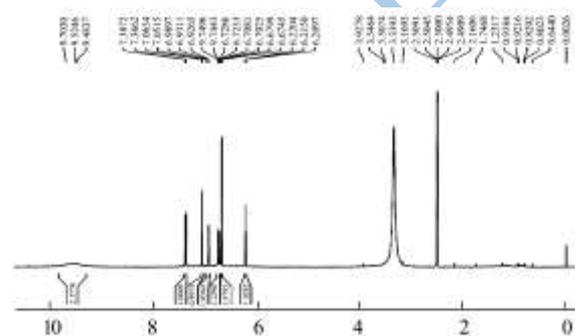


图6 化合物6的氢谱和碳谱

Fig.6 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectrum of compound 6

化合物6: 棕黄色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 241 [M-H]⁻, 结合氢谱和碳谱数据, 确定分子式为C₁₄H₁₀O₄。IR显示分子中存在羟基(3429 cm^{-1})和苯环(1609 cm^{-1})。¹H-NMR和¹³C-NMR如图6所示,¹H-NMR中, δ_H 7.38(1H, d, $J=8.4$ Hz), 6.92(1H, d, $J=2.0$ Hz), 6.74(1H, dd, $J=8.4, 2.0$ Hz), 7.06(1H, s)为2,6-二取代苯并呋喃氢信号,B环有3个间位偶合的氢信号, δ_H 6.67(2H, d, $J=3.2$ Hz), 6.22(1H, t, $J=3.2$ Hz)。¹³C-NMR显示分子中有14个碳原子,均为芳香碳信号。以上数据与文献^[12]报道的 moracin M 一致,故鉴定为 moracin M。具体波谱数据如下: UV (MeOH) nm: 217.6, 283.6, 292.4, 316.2, 328.8。IR (KBr) cm^{-1} : 3429, 2361, 1609, 1360, 1113。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 7.38(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-4), 7.06(1H, s, H-3), 6.92(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-7), 6.74(1H, dd, $J=8.4,$

2.0 Hz, H-5), 6.67 (2H, d, $J=3.2$ Hz, H-2', 6'), 6.22 (1H, t, $J=3.2$ Hz, H-4'). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 153.9 (C-2), 101.5 (C-3), 121.0 (C-3a), 120.7 (C-4), 112.4 (C-5), 155.8 (C-6), 97.4 (C-7), 155.2 (C-7a), 131.6 (C-1'), 102.3 (C-2'), 158.8 (C-3'), 102.6 (C-4'), 158.8 (C-5'), 102.3 (C-6').

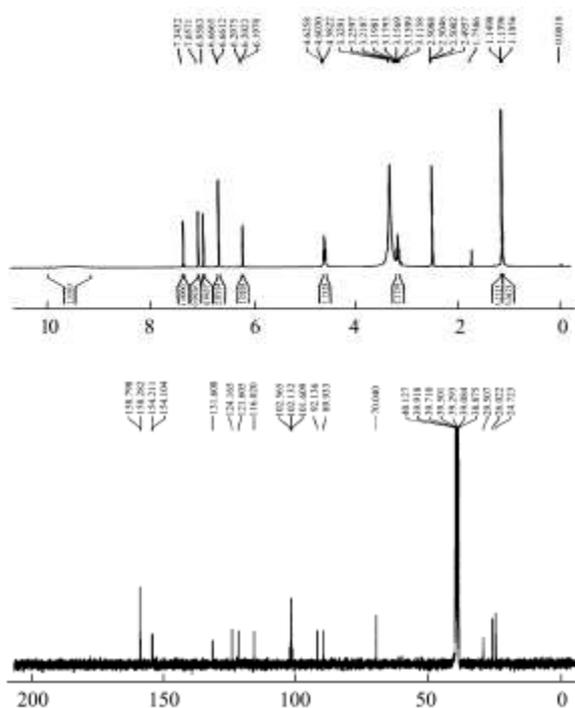


图 7 化合物 7 的氢谱和碳谱

Fig.7 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of compound 7

化合物 7: 淡红色片晶 (甲醇), mp 246-248 °C, ESI-MS 给出的分子离子峰 327[M]⁺, 同时结合氢谱和碳谱, 确定化合物分子式为 C₁₉H₁₈O₅。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 如图 7 所示, $^1\text{H-NMR}$ 的低场显示了三个苯环上的单峰信号 δ_{H} 7.34 (1H, s), 7.06 (1H, s), 6.96 (1H, s); 同时结合 $^{13}\text{C-NMR}$ 低场在 δ_{C} 150-160 有 5 个季碳信号, 判断该分子骨架为 2, 5, 6-三取代-苯并呋喃结构, $^1\text{H-NMR}$ 低场还有 3 个苯环上的间位偶合信号, δ_{H} 6.67 (2H, d, $J=2.0$ Hz), 6.20 (1H, t, $J=2.0$ Hz), 说明 B 环为 3', 5'-二羟基取代。A 环 6 位的羟基与 5 位的 γ, γ -二甲基烯丙醇结合为五元环, 形成以下氢信号, δ_{H} 4.60 (1H, t, $J=8.2$ Hz), 3.23 (1H, dq, $J=16.2, 8.0$ Hz), 3.13 (1H, dq, $J=16.2, 8.0$ Hz), 1.15 (3H, s), 1.11 (3H, s)。以上数据与文献⁹报道的 Moracin O 的波谱数据一致, 故判定该化合物为 Moracin O。具体波谱数据如下: ESI-MS m/z : 327 [M+H]⁺; UV (MeOH) nm: 219.8, 296.0, 321.2, 335.4。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 9.12 (2H, br s, 3', 5'-OH), 7.34 (1H, s, H-4), 7.06 (1H, s,

H-3), 6.96 (1H, s, H-7), 6.67 (2H, d, $J=2.0$ Hz, H-2', 6'), 6.20 (1H, t, $J=2.0$ Hz, H-4'), 4.60 (1H, t, $J=8.2$ Hz, H-9), 3.23 (1H, dq, $J=16.2, 8.0$ Hz, H-8 α), 3.13 (1H, dq, $J=16.2, 8.0$ Hz, H-8 β), 1.15 (3H, s, H-12), 1.11 (3H, s, H-11)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 154.2 (C-2), 101.6 (C-3), 121.8 (C-3a), 116.0 (C-4), 124.2 (C-5), 158.3 (C-6), 92.1 (C-7), 154.2 (C-7a), 29.5 (C-8), 89.9 (C-9), 70.0 (C-10), 26.0 (C-11), 24.7 (C-12), 131.6 (C-1'), 102.1 (C-2'), 158.8 (C-3'), 102.6 (C-4'), 158.8 (C-5'), 102.1 (C-6').

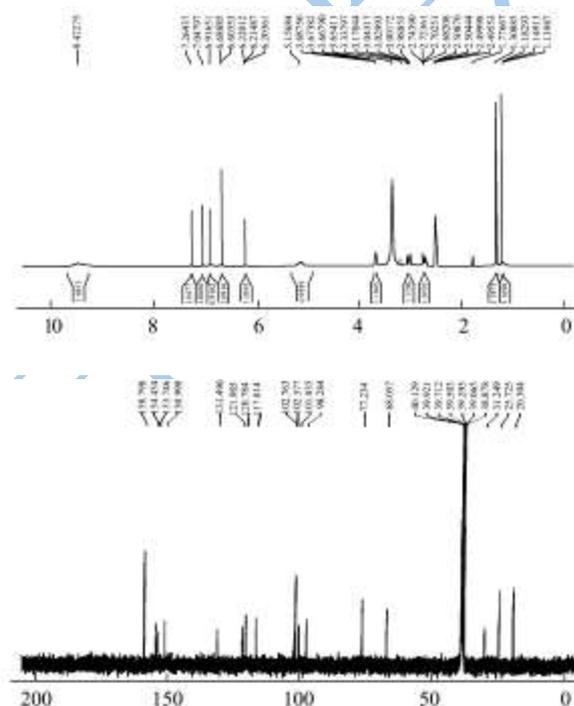


图 8 化合物 8 的氢谱和碳谱

Fig.8 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of compound 8

化合物 8: 白色针晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 325 [M-H]⁻, 结合氢谱和碳谱数据, 确定分子式为 C₁₉H₁₈O₅。IR 显示分子中存在羟基 (3371 cm⁻¹) 和苯环 (1614 cm⁻¹)。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 如图 8 所示, 从 $^1\text{H-NMR}$ 上可以看到 B 环上的三个间位偶合氢信号, δ_{H} 6.68 (2H, d, $J=2$ Hz), 6.21 (1H, t, $J=2$ Hz), A 环 5 位的 γ, γ -二甲基烯丙基与 6 位的羟基成六元环, 且其双键被氧化成羟基的氢信号, δ_{H} 3.67 (1H, td, $J=5.5, 8$ Hz), 3.01 (1H, dd, $J=5.5, 16$ Hz), 2.71 (1H, dd, $J=8, 16$ Hz), 1.31 (3H, s), 1.18 (3H, s)。三个单峰信号, 分别为 7.27 (1H, s, H-4), 7.05 (1H, s, H-3), 6.92 (1H, s, H-7)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱显示显示共有 19 个碳信号, 低场的 14 个为芳香碳信号, 高场的 5 个为脂肪碳信号。以上数据与

文献^[9]报道的 Moracin P 一致, 故鉴定此化合物为 Moracin P。具体波谱数据如下: ESI-MS m/z : 325 $[M-H]^-$; UV (MeOH) nm: 219.8, 296.0, 321.2, 335.4。IR (KBr) cm^{-1} : 3371, 1614, 1355, 1147, 886。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 9.47 (2H, br s, 3', 5'-OH), 7.27 (1H, s, H-4), 7.05 (1H, s, H-3), 6.92 (1H, s, H-7), 6.68 (2H, d, $J=2$ Hz, H-2', 6'), 6.21 (1H, t, $J=2$ Hz, H-4'), 5.16 (1H, br s, 2''-OH), 3.67 (1H, td, $J=5.5, 8$ Hz, H-2''), 3.01 (1H, dd, $J=5.5, 16$ Hz, H-1''), 2.71 (1H, dd, $J=8, 16$ Hz, H-1''), 1.31 (3H, s, H-4''), 1.18 (3H, s, H-5'')。¹³C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 154.5 (C-2), 101.1 (C-3), 122.0 (C-3a), 120.8 (C-4), 117.0 (C-5), 151.0 (C-6), 98.3 (C-7), 153.7 (C-7a), 131.5 (C-1'), 102.4 (C-2'), 158.8 (C-3'), 102.8 (C-4'), 158.8 (C-5'), 102.4 (C-6'), 31.2 (C-1''), 68.1 (C-2''), 77.2 (C-3''), 25.7 (C-4''), 20.3 (C-5'')。

化合物 9: 黄色不定形粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 77 $[M-H]^-$, 结合氢谱和碳谱数据, 确定分子式为 $C_{24}H_{26}O_4$ 。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 如图 9 所示,¹H-NMR 谱显示, δ_H 7.20 (1H, d, $J=8.0$ Hz), 6.77 (1H, d, $J=8$ Hz), 7.04 (1H, s) 为 2, 6, 7-三取代苯并呋喃氢信号, B 环有 3 个间位偶合的氢信号, δ_H 6.68 (2H, d, $J=2.1$ Hz), 6.21 (1H, t, $J=2.1$ Hz), 高场有一套牻牛儿基氢信号 δ_H 5.34 (1H, t, $J=7.2$ Hz), 3.50 (2H, d, $J=7.2$ Hz), 5.00 (1H, t, $J=7.2$ Hz), 1.93~1.99 (4H, m), 1.84 (3H, s), 1.53 (3H, s), 1.47 (3H, s)。¹³C-NMR 和 DEPT 谱显示分子中有 24 个碳原子, 其中在低场有 14 个为芳香碳信号, 另外 10 个为牻牛儿基碳信号。以上数据与文献^[9]报道的 mulberrofuran L 基本一致, 故鉴定化合物 9 为 mulberrofuran L。具体波谱数据如下: ESI-MS m/z : 377 $[M-H]^-$ 。UV (MeOH) nm: 219.6, 255.2, 317.4, 331.0。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 9.52 (3H, br s, 3', 5', 6-OH), 7.20 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-4), 7.04 (1H, s, H-3), 6.77 (1H, d, $J=8$ Hz, H-5), 6.68 (2H, d, $J=2.1$ Hz, H-2' 6'), 6.21 (1H, t, $J=2.1$ Hz, H-4'), 5.34 (1H, t, $J=7.2$ Hz, H-9), 5.00 (1H, t, $J=7.2$ Hz, H-14), 3.50 (2H, d, $J=7.2$ Hz, H-8), 1.93-1.99 (4H, m, H-12,13), 1.84 (3H, s, H-16), 1.53 (3H, s, H-17), 1.47 (3H, s, H-11)。¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 153.9 (C-2), 101.7 (C-3), 120.6 (C-3a), 118.0 (C-4), 112.2 (C-5), 153.8 (C-6), 110.6 (C-7), 152.6 (C-7a), 22.5 (C-8), 121.9 (C-9), 131.8 (C-10), 16.0 (C-11), 40.4 (C-12), 26.1 (C-13), 124.0 (C-14),

130.6 (C-15), 17.4 (C-16), 25.3 (C-17), 134.4 (C-1'), 102.2 (C-2'), 158.8 (C-3'), 102.5 (C-4'), 158.8 (C-5'), 102.2 (C-6')。

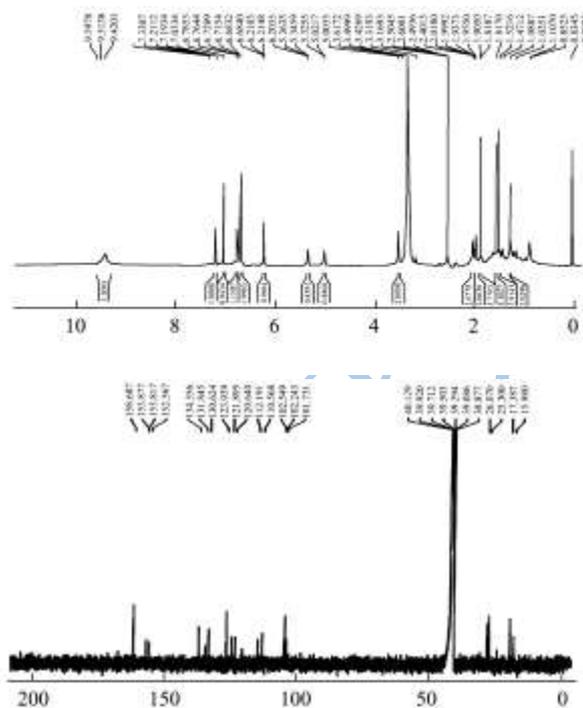


图 9 化合物 9 的氢谱和碳谱

Fig.9 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectrum of compound 9

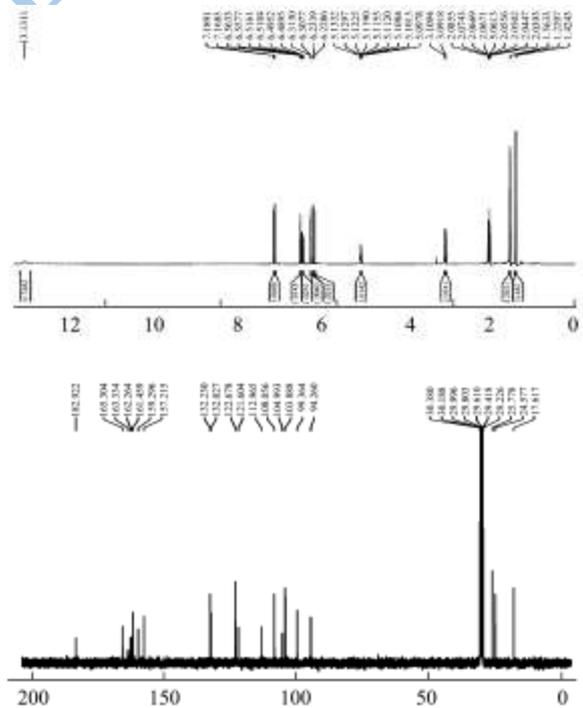


图 10 化合物 10 的氢谱和碳谱

Fig.10 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectrum of compound 10

化合物 10: 黄色粉末, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱显示, 该化合物与化合物 3 结构非常相似, 只是 A 环

8 位无异戊烯基取代, 该化合物波谱数据与文献^[10]报道的 albanin A 一致, 故化合物 10 鉴定为 albanin A。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 如图 10 所示, 具体数据如下: ESI-MS *m/z*: 353 [M-H]⁻; UV (MeOH) nm: 215.8, 230.2, 258.2, 298.4, 322.6; IR (KBr) cm⁻¹: 3357, 1656, 1615, 1169, 824。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 13.13 (1H, br s, 5-OH), 7.18 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-6'), 6.56 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-3'), 6.51 (1H, dd, *J*=8.4, 2.4 Hz, H-5'), 6.31 (1H, d, *J*=3.2 Hz, H-8), 6.23 (1H, d, *J*=3.2 Hz, H-6), 5.11 (1H, t, *J*=5.6 Hz, H-10), 3.1 (2H, d, *J*=6.8 Hz, H-9), 1.56 (3H, s, H-13), 1.42 (3H, s, H-12)。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ: 161.5 (C-2), 121.6 (C-3), 182.9 (C-4), 105.0 (C-4a), 163.3 (C-5), 99.4 (C-6), 165.3 (C-7), 94.3 (C-8), 159.3 (C-8a), 24.6 (C-9), 122.7 (C-10), 132.0 (C-11), 25.8 (C-12), 17.6 (C-13), 113.0 (C-1'), 157.2 (C-2'), 103.9 (C-3'), 162.3 (C-4'), 108.1 (C-5'), 132.2 (C-6')。

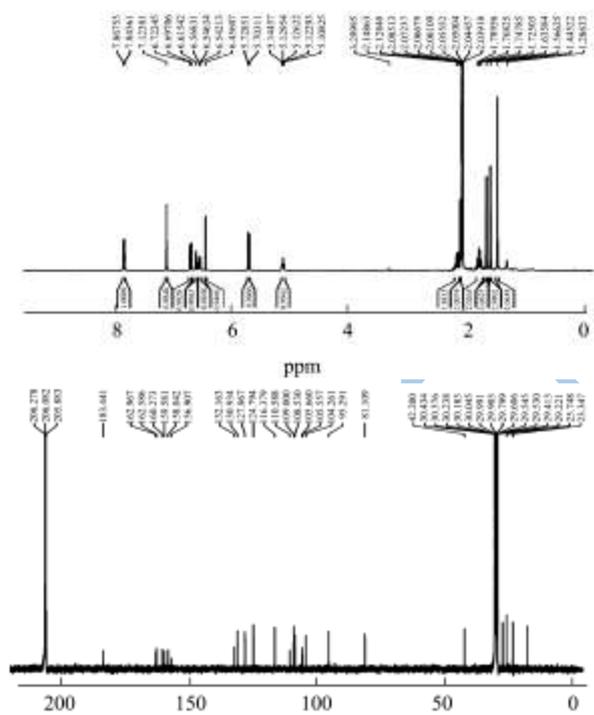


图 11 化合物 11 的氢谱和碳谱

Fig.11 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectrum of compound 11

化合物 11: 黄色粉末, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 如图 11 所示, ¹H-NMR 谱显示, 低场有一组 ABX 偶合系统, 为 C 环上的质子氢信号, δ_H 7.85 (1H, d, *J*=8.8 Hz), 6.62 (1H, d, *J*=1.7 Hz), 6.55 (1H, dd, *J*=8.8, 1.7 Hz), A 环上的单独氢信号 6.46 (1H, s), 6 位的牻牛儿基与 7 位的羟基在 C-11 位形成含氧六元环, 呈现一组复杂的氢信号 δ_H 6.71 (1H, d, *J*=10 Hz), 5.71

(1H, d, *J*=10 Hz), 5.13 (1H, t, *J*=7.2 Hz), 2.1-2.2 (1H, m), 1.6-1.8 (1H, m), 1.64 (3H, s), 1.57 (3H, s), 1.45 (3H, s)。¹³C-NMR 和 DEPT 谱显示该化合物有 25 个碳信号, δ_C 183.4 为羰基碳信号, δ_C 156.9-163.0 为含氧芳基碳信号。以上数据与文献^[13]报道的 australone A 一致, 故化合物 11 鉴定为 australone A。具体波谱数据如下: ESI-MS *m/z*: 419 [M-H]⁻; ¹H-NMR (Acetone-*d*₆, 400 MHz) δ: 7.85 (1H, d, *J*=8.8 Hz, H-6'), 6.62 (1H, d, *J*=1.7 Hz, H-3'), 6.55 (1H, dd, *J*=8.8, 1.7 Hz, H-5'), 6.71 (1H, d, *J*=10 Hz, H-9), 5.71 (1H, d, *J*=10 Hz, H-10), 6.46 (1H, s, H-8), 5.13 (1H, t, *J*=7.2 Hz, H-15), 2.1-2.2 (1H, m, H-14), 1.6-1.8 (1H, m, H-13), 1.64 (3H, s, H-12), 1.57 (3H, s, H-17), 1.45 (3H, s, H-18)。¹³C-NMR (Acetone-*d*₆, 100 MHz) δ: 162.6 (C-2), 108.5 (C-3), 183.4 (C-4), 105.6 (C-4a), 156.9 (C-5), 105.7 (C-6), 159.6 (C-7), 95.3 (C-8), 158.0 (C-8a), 116.4 (C-9), 128.0 (C-10), 81.1 (C-11), 27.0 (C-12), 42.2 (C-13), 23.7 (C-14), 124.8 (C-15), 132.2 (C-16), 18.0 (C-17), 25.7 (C-18), 110.6 (C-1'), 160.3 (C-2'), 104.3 (C-3'), 163.0 (C-4'), 109.0 (C-5'), 130.9 (C-6')。

化合物 12: 黄色针晶 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性; ESI-MS *m/z*: 421 [M-H]⁻, 提示分子量为 422, 结合氢谱、碳谱信息推测分子式为 C₂₅H₂₆O₆; UV 谱显示在 219, 270, 341 nm 处有吸收峰, IR 谱显示化合物具有羟基 (3150 cm⁻¹)、羰基 (1652 cm⁻¹) 和苯环 (1609, 1557 cm⁻¹), 所有以上信息提示该化合物可能是黄酮类化合物。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 如图 12 所示, ¹H-NMR 谱显示, 有一组异戊烯基氢信号, δ_H 5.25 (1H, t, *J*=6.8 Hz), 3.41 (2H, d, *J*=6.8 Hz), 1.71 (3H, s), 1.61 (3H, s), 一组 α, α-二甲基烯丙基的氢信号 δ_H 6.20 (1H, dd, *J*=16, 10 Hz, H-15), 4.94 (1H, d, *J*=10, 1.8 Hz, H-16), 4.91 (1H, s, H-16), 1.42 (6H, s, H-17, 18)。¹³C-NMR 和 DEPT 谱显示该化合物有 25 个碳信号, δ_C 182.0 为羰基碳信号, δ_C 154.5-164.0 为含氧芳基碳信号。以上数据与文献^[14]报道的一致, 故化合物 12 鉴定为 5'- (1'', 1''-dimethylallyl) -8- (3'', 3''-dimethylallyl) -2', 4', 5, 7-tetrahydroxyflavone。具体波谱数据如下: ESI-MS *m/z*: 421 [M-H]⁻。UV (MeOH) nm: 218.6, 270.4, 341.2, 362.4; IR (KBr) cm⁻¹: 3150, 1652, 1609, 1557, 997, 862。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.62 (2H, brs, 4', 7-OH), 10.18 (1H, s, 3'-OH), 7.76 (1H, s, H-6'), 6.99 (1H, s, H-3), 6.56 (1H, s, H-3'), 6.25 (1H, s, H-6),

6.20 (1H, dd, $J=16, 10$ Hz, H-15), 4.94 (1H, d, $J=10, 1.8$ Hz, H-16), 4.91 (1H, s, H-16), 5.25 (1H, t, $J=6.8$ Hz, H-10), 3.41 (2H, d, $J=6.8$ Hz, H-9), 1.71 (3H, s, H-13), 1.61 (3H, s, H-12), 1.42 (6H, s, H-17, 18)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100Hz) δ : 164.0 (C-2), 106.0 (C-3), 182.0 (C-4), 103.3 (C-4a), 160.5 (C-5), 97.9 (C-6), 161.6 (C-7), 107 (C-8), 154.5 (C-8a), 21.5 (C-9), 122.5 (C-10), 131.5 (C-11), 25.4 (C-12), 17.4 (C-13), 40.0 (C-14), 147.5 (C-15), 110 (C-16), 26.8 (C-17), 26.8 (C-18), 107.5 (C-1'), 157 (C-2'), 104.6 (C-3'), 158.8 (C-4'), 126.6 (C-5'), 126.0 (C-6')。

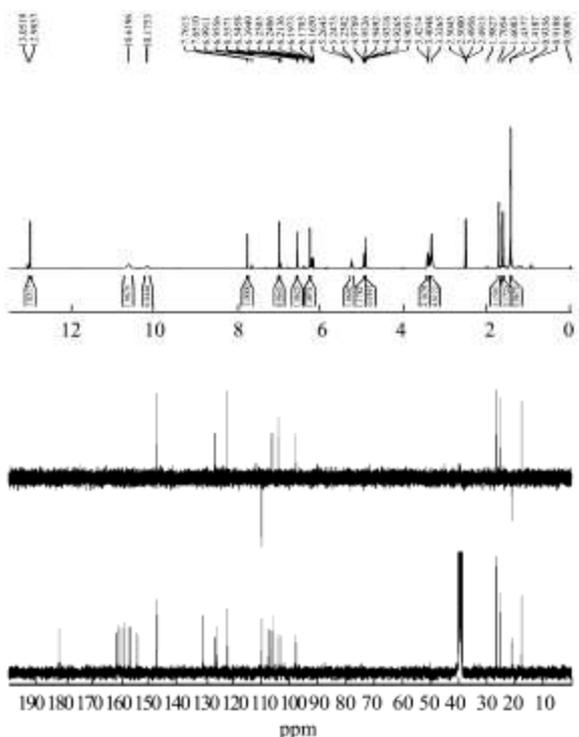


图 12 化合物 12 的氢谱和 DEPT-135 谱

Fig.12 $^1\text{H-NMR}$ and DEPT-135 spectrum of compound 12

化合物 13: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 177 [M-H] $^-$; $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 如图 13 所示, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 7.95 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 6.15 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.02 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 5.90 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ((DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 162.5 (C-2), 109.0 (C-3), 140.0 (C-4), 102.1 (C-4a), 156.7 (C-5), 98.6 (C-6), 156.7 (C-7), 94.4 (C-8), 161.2 (C-8a)。以上数据与文献^[15]报道的 5, 7-dihydroxycoumarin 一致, 故化合物鉴定为 5, 7-dihydroxycoumarin。

化合物 14: 白色针晶 (甲醇), mp 199~200 $^{\circ}\text{C}$, ESI-MS m/z : 245 [M+H] $^+$; UV (MeOH) nm: 219.2, 238.6, 292.4, 328.0。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 如图 14

所示, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 9.55 (1H, s, 4-OH), 9.37 (1H, s, 2-OH), 9.13 (2H, s, 3', 5'-OH), 7.33 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6), 7.14 (1H, d, $J=16.4$ Hz, H-7), 6.76 (1H, d, $J=16.4$ Hz, H-8), 6.34 (2H, d, $J=2.1$ Hz, H-2', 6'), 6.32 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-3), 6.24 (1H, dd, $J=2.4, 8.4$ Hz, H-5), 6.07 (1H, t, $J=2.1$ Hz, H-4')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100Hz) δ : 156.0 (C-2), 102.6 (C-3), 158.0 (C-4), 106.3 (C-4a), 107.2 (C-5), 127.0 (C-6), 123.2 (C-7), 124.6 (C-8), 140.0 (C-1'), 104.0 (C-2'), 158.5 (C-3'), 101.4 (C-4'), 158.5 (C-5'), 104.0 (C-6')。以上数据与文献^[16]报道的 oxyresveratrol 一致, 故鉴定为 oxyresveratrol。

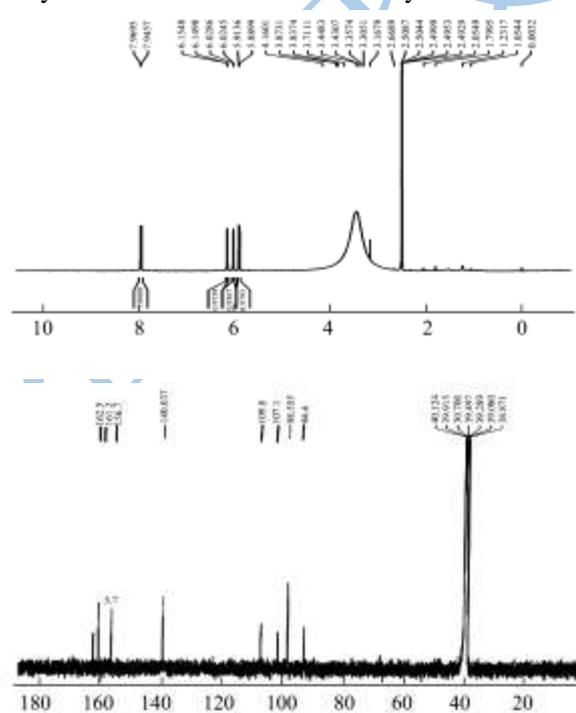


图 13 化合物 13 的氢谱和碳谱

Fig.13 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of compound 13

化合物 15: 白色粉末, mp>300 $^{\circ}\text{C}$, 难溶于甲醇、氯仿, 稍溶于吡啶, 浓硫酸-香草醛显紫色。与 β -daucosterol 共薄层层析, Rf 值与显色反应都一致, 故鉴定为 β -daucosterol。

3 结论

3.1 本文通过硅胶柱层析、凝胶柱层析、ODS 柱层析和制备高效液相色谱等方法, 从广东桑根皮中分离到 15 种化合物, 包括 8 个黄酮类化合物, 4 个 2-芳基苯并呋喃类化合物, 1 个香豆素类化合物, 1 个二苯乙烯类化合物和 1 个甾醇类化合物。

3.2 国内外许多学者对桑属植物的化学成分做了大量的研究, 发现其主要含黄酮、二苯乙烯、苯并呋喃

等酚性成分,而且这些酚性成分的化学结构多具有一个特点,即常有一个或多个异戊烯基取代,异戊烯基在某些因素的催化与相邻的羟基形成含氧六元环,或两个异戊烯基结合形成牻牛儿基,异戊烯基还经常与另一化合物上的双键(如查尔酮的 α , β 双键)发生加合反应,形成Diels-Alder型加合物,这些均为桑属植物的特征性成分,本文中得到的化合物1-12都含有一个或两个异戊烯基。药理实验表明,桑属植物的特征性化学成分具有降血压、抑菌、降血糖、抗肿瘤、抗病毒等药理活性,以这些活性单体或活性组分为原料已开发出一些药物和保健品,围绕桑属植物活性成分的研究吸引了许多学者的兴趣。本课题组前期已对桑根皮乙酸乙酯部位的抗病毒和抑菌活性做了研究,发现该部位是桑根皮抗病毒和抑菌活性的有效部位,下一部将对该部位分离到的单体化合物的抗病毒、抑菌及其他的活性做进一步研究,以期能够筛选出药理活性强的单体,为药物和保健品的开发寻找先导化合物,本研究也将对桑树资源的综合精深开发利用奠定理论基础。

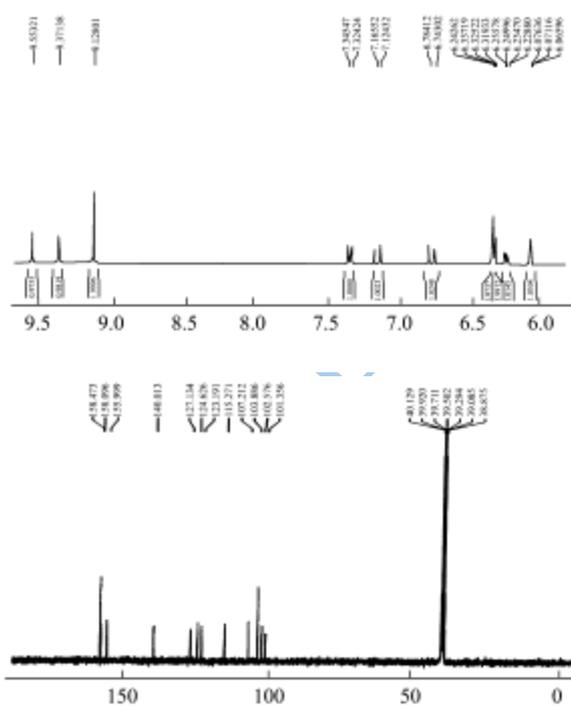


图 14 化合物 14 的氢谱和碳谱

Fig.14 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of compound 14

参考文献

[1] 刘利,张林,张卫国,等.桑树种植资源的国内外现状比较[J].植物遗传资源学报,2004,5(3):285-289
LIU Li, ZHANG Lin, ZHANG Wei-guo, et al. Comparison of mulberry germplasm resources between China and Overseas

[J]. Journal of Plant Genetic Resources, 2004, 5(3): 285-289
[2] 杨文字,万德光.中国桑树分类及桑类中药原植物考辨(II)[J].时珍国医国药,2008,19(12):2872-2873
YANG Wen-yu, WAN De-guang. The classification of Chinese mulberry and original class of mulberry medicine plant [J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research, 2008, 19(12): 2872-2873
[3] 刘学铭,肖更生,陈卫东.桑叶的研究与开发[J].中药材, 2001, 24(2):144-147
LIU Xue-ming, XIAO Geng-sheng, CHEN Wei-dong. The research and development of mulberry leaves [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2001, 24(2): 144-147
[4] 轧霖,张晓琦,叶文才,等.广东桑种子的化学成分研究[J].中国药科大学学报,2006,37(4):3011
YA Ji, ZHANG Xiao-qi, YE Wen-cai. Chemical constituents from the seeds of *Morus atropurpurea* [J]. Journal of China Pharmaceutical University, 2006, 37(4): 3011
[5] 许延兰,李续娥,邹宇晓,等.广东桑枝的化学成分研究[J].中国中药杂志,2008,33(21):24991
XU Yan-lan, LI Xu-e, ZOU Yu-xiao, et al. Studies on chemical constituents of rhizomes of Smilax China [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2008, 33(21): 24991
[6] 吴东玲,张晓琦,黄晓君,等.广东桑根皮的化学成分研究[J].中国中药杂志,2010,35(15):1978-1982
WU Dong-ling, ZHANG Xiao-qi, HUANG Xiao-jun, et al. Chemical constituents from root barks of *Morus atropurpurea* [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2010, 35(15): 1978-1982
[7] 唐本钦,杨婷婷,杨文强,等.广东桑叶化学成分及其 α -葡萄糖苷酶活性研究[J].中草药,2013,44(22):3109-3111
TANG Ben-qin, YANG Ting-ting, YANG Wen-qiang, et al. Chemical constituents in leaves of *Morus atropurpurea* and their α -glucosidase activity [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2013, 44(22): 3109-3111
[8] Nomura T, Fukai T, Yamada S, et al. Kuwanon A, B, C and Oxydihydromorusin, four new flavones from the root bark of the cultivated mulberry tree (*Morus alba* L.) [J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1977, 25(3): 529-532
[9] Yang Z G, Matsuzaki K, Kitanaka S, et al. Inhibitory effects of constituents from *Morus alba* var. *multicaulis* on differentiation of 3T3-L1 cells and nitric oxide production in RAW264.7 cells [J]. Molecules, 2011, 16(7): 6010-6022
[10] Fukai T, Hano Y, Hirakura K, et al. Structures of a novel 2-arylbenzofuran derivative and two flavone derivatives from the cultivated mulberry tree (*Morus lhou* Koidz.) [J]. Chemical

- & Pharmaceutical Bulletin, 1985, 33(10): 4288-4295
- [11] Seon H J, Youn B R, Marcus J C, et. al. Tyrosinase inhibitory polyphenols from roots of *Morus thou*. [J]. Journal of Agriculture Food Chemistry, 2009, 57(12): 1195-1203
- [12] Ko H H, Yu S M, Ko F N, et. al. Bioactive constituents of *Morus australis* and *Broussonetia papyrifera* [J]. Journal of Natural Products, 1997, 60(10): 1008-1011
- [13] Nanayakkara N P D, Burandt Jr. C L, Jacob M R, et al. Flavonoids with activity against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* from *Dalea scandens* var. [J]. Planta Medica, 2002, 68(2): 519-522
- [14] Chin Y P, Huang W J, Hsu F L, et al. Synthesis and evaluation of antibacterial activities of 5,7-dihydroxycoumarin derivatives [J]. Archives of Pharmacal Research, 2011, 344(6): 386-393
- [15] Chang C F, Yang L Y, Chang S W, et al. Total synthesis of demethylwedelolactone and wedelolactone by Cu-mediated/Pd(0)-catalysis and oxidative-cyclization [J]. Tetrahedron, 2008, 64(17): 3661-3666
- [16] Nina D, Zoltan D, Snezana F, et al. A stilbene from the heartwood of *Maclura pomifera* [J]. Journal of the Serbian Chemical Society, 2003, 68(3): 235-237