

[ 3 ]

吴金英, 孙建宁. 复方石韦片主要药效学实验研究[ J ]. 中成药, 2000, 22( 6 ): 428-431.

[ 4 ]

Hikino H, Meguro K, Takemoto T. Isolation of diploptene from *Pyrrosia lingua* Farwell[ J ]. *Chem Pharm Bull*, 1963, 11( 3 ): 409-410.

[ 5 ]

韩基善, 王明时. 庐山石韦化学成分的研究[ J ]. 南京药学院学报, 1984, 15( 1 ): 40-44.

[ 6 ]

陈丽君, 马永杰, 李玉鹏, 等. 石韦属植物化学和药理研究进展[ J ]. 安徽农业科学, 2011, 39( 10 ): 5786-5787; 5798.

[ 7 ]

潘卫东. 天然生物源何帕烷三萜类化合物及其同位素标记类似物的合成方法研究[ D ]. 贵阳: 贵州大学, 2007.

[ 8 ]

Kazuo M, Hiroshi Y, Kenji S, *et al.* Fern constituents: triterpenoids isolated from rhizomes of *Pyrrosia lingua*. I [ J ]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45( 4 ): 590-594.

[ 9 ]

Rumiko K, Toshimine M, Kie S, *et al.* Fern constituents: triterpenoids from *Oleandra wallichii* [ J ]. *Yakugaku Zasshi*, 1991, 111( 2 ): 120-125.

[ 10 ]

刘 曦, 王 勇, 况晓东, 等. 牛李化学成分分离鉴定[ J ]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24( 4 ): 56-65.

[ 11 ]

Kouno I, Inoue M, Onizuka Y, *et al.* Iridoid and phenolic glucoside from *Vitex rotundifolia* [ J ]. *Phytochemistry*, 1988, 27( 2 ): 611-612.

[ 12 ]

Shimoda K, Harada T, Hamada H, *et al.* Biotransformation of raspberry ketone and zingerone by cultured cells of *Phytolacca americana* [ J ]. *Phytochemistry*, 2007, 68( 4 ): 487-492.

[ 13 ]

邹 娟, 赵臣亮, 何 康, 等. 银叶凤尾蕨化学成分的研究[ J ]. 中成药, 2019, 41( 10 ): 2388-2393.

金线吊乌龟化学成分的研究

刘 顺<sup>1</sup>,   窦孝天<sup>1</sup>,   刘 莹<sup>2</sup>,   林 龙<sup>1</sup>,   黄建明<sup>2</sup>,   汪亚勤<sup>2\*</sup>,   翁伟宇<sup>1\*</sup>  
(1. 华东理工大学药学院, 上海 200237; 2. 复旦大学药学院, 上海 201203)

**摘要:** **目的** 研究金线吊乌龟 *Stephania cepharantha* Hayata 的化学成分。**方法** 金线吊乌龟 95% 乙醇提取物采用硅胶、Sephadex LH-20、大孔树脂、RP-C<sub>18</sub> 柱和制备液相进行分离纯化, 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 15 个化合物, 分别鉴定为异粉防己碱 (1)、小檗胺 (2)、千金藤素 (3)、轮环藤宁 (4)、左旋四氢巴马汀 (5)、光千金藤啶碱 (6)、异紫堇定 (7)、腺嘌呤 (8)、腺嘌呤核苷 (9)、sinococuline (10)、cephamorphinanine (11)、衡州乌药碱 (12)、coclaurine-12-*O*-β-*D*-glucopyranoside (13)、轮环藤酚碱 (14)、木兰花碱 (15)。**结论** 化合物 8~9、13 为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 13 为新天然产物。  
**关键词:** 金线吊乌龟; 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(2020)06-1498-06  
**doi:** 10. 3969/j. issn. 1001-1528. 2020. 06. 020

Chemical constituents from *Stephania cepharantha*

LIU Shun<sup>1</sup>,   DOU Xiao-tian<sup>1</sup>,   LIU Ying<sup>2</sup>,   LIN Long<sup>1</sup>,   HUANG Jian-ming<sup>2</sup>,   WANG Ya-qin<sup>2\*</sup>,   WENG Wei-yu<sup>1\*</sup>  
(1. College of Pharmacy, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. College of Pharmacy, Fudan University, Shanghai 201203, China)

**ABSTRACT: AIM** To study the chemical constituents from *Stephania cepharantha* Hayata. **METHODS** The 95% ethanol extract of *S. cepharantha* was isolated and purified by silica, Sephadex LH-20, macroporous resin, RP-C<sub>18</sub> column and semi-preparative liquid chromatography, then the structures of obtained compounds were identi-

收稿日期: 2019-04-19  
基金项目: 国家自然科学基金项目 (31100238)  
作者简介: 刘 顺 (1995—), 男, 硕士生, 从事中药药效物质基础研究。Tel: 15102123863, E-mail: Y45170429@mail.ecust.edu.cn  
\* 通信作者: 汪亚勤 (1983—), 女, 实验师, 从事中药活性成分与质量评价研究。Tel: (021) 51980141, E-mail: wangyq1219@126.com  
翁伟宇 (1971—), 男, 副教授, 硕士生导师, 从事制药工程研究。Tel: (021) 64250187, E-mail: wyweng@ecust.edu.cn

fied by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Fifteen compounds were isolated and identified as isotetrandrine (**1**), berbamine (**2**), cepharanthine (**3**), cycleanine (**4**), (–) tetrahydropalmatine (**5**), stepholidine (**6**), isocorydine (**7**), adenine (**8**), adenosine (**9**), sinococuline (**10**), cephamorphinanine (**11**), coclaurine (**12**), coclaurine-12-*O*-β-*D*-glucoside (**13**), cyclanoline (**14**), magnoflorine (**15**). **CONCLUSION** Compounds **8–9**, **13** are isolated from this plant for the first time, and compound **13** is a new natural compound.

**KEY WORDS:** *Stephania cepharantha* Hayata; chemical constituents; isolation and identification

金线吊乌龟 *Stephania cepharantha* Hayata 为防己科千金藤属植物，主要分布于我国西南、东南等地。民间常以其块根入药，又名白药子、白大药、山乌龟等，味苦、性寒，具有清热解毒、散瘀止痛等功效，常用于治疗咽喉肿痛、风湿痹痛、腮腺炎等疾病<sup>[1-4]</sup>。该植物块根的甲醇提取物、氯仿可溶的生物碱部分具有抗病毒作用；已从块根、茎叶和种子中分离得到多种类型的生物碱，具有抗炎、抗癌细胞生长、抗骨肉瘤等多种临床药理活性<sup>[3-13]</sup>。为进一步研究金线吊乌龟的化学成分，本实验对其块根部分进行了提取与分离，得到15个化合物，其中化合物**13**为新天然产物，化合物**8~9**、**13**为首次从该植物中分离得到。

1 材料

Waters Alliance 2695 高效液相色谱仪（美国 Waters 公司）；LC-15C 高效液相色谱仪 [岛津企业管理（中国）有限公司]；Mercury Plus 400 MHz 核磁共振仪（美国 Varian 公司）；Bruker Ascend TM 600 MHz 超导核磁共振仪（德国 Bruker 公司）；TripleTOF 5600+ 高分辨质谱仪（美国 Applied Biosystems Sciex 公司）；Rudolph Autopol IV-T 旋光仪（美国 Rudolph Research Analytical 公司）；RP-C<sub>18</sub>（50 μm，日本 YMC 公司）；Sephadex LH-20（美国 GE Healthcare 公司）；Kromasil C<sub>18</sub> 色谱柱（10 mm×250 mm，5 μm，广州菲罗门科学仪器有限公司）。甲醇（HPLC 级，上海百灵威科技有限公司）；HZ818 大孔吸附树脂（上海华震科技有限公司）；薄层及柱色谱用硅胶（烟台江友硅胶开发有限公司）。其他试剂均为分析纯。

金线吊乌龟药材购于浙江宁波德康生物制品有限公司，产地为四川省，经复旦大学药学院康云讲师鉴定为防己科千金藤属植物金线吊乌龟 *Stephania cepharantha* Hayata 的干燥块根，标本保存于上海市复旦大学药学院。

2 提取与分离

金线吊乌龟块根粗粉 6 kg，室温下以 95% 乙醇

浸泡、渗漉提取，减压回收溶剂，得浸膏约 800 g。浸膏以 2% 盐酸水溶液分散均匀，用石油醚脱脂，以氨水调节到 pH=10，用二氯甲烷萃取 3 次，减压浓缩萃取液，得二氯甲烷萃取物 200 g，水层再用正丁醇萃取，减压浓缩得正丁醇萃取物 24 g。二氯甲烷萃取物经正相硅胶柱，以二氯甲烷-甲醇溶剂系统（80：1、50：1、25：1、14：1、1：1、0：1）梯度洗脱，再经反复 RP-C<sub>18</sub> 柱层析（甲醇-水）、制备型高效液相色谱（RP-C<sub>18</sub> 色谱柱，甲醇-水或乙腈-水）以及制备 TLC 等方法分离，得到化合物 **1**（15 mg）、**2**（5 mg）、**3**（380 mg）、**4**（150 mg）、**5**（5 mg）、**6**（4.5 mg）、**7**（3 mg）。正丁醇部位萃取物进行大孔树脂 HZ818 柱层析，用乙醇-水（3：7、5：5、7：3、95：5）梯度洗脱，再经反复 Sephadex LH-20 柱层析（甲醇-水）、RP-C<sub>18</sub> 开放柱层析（甲醇-水）以及制备型高效液相色谱（RP-C<sub>18</sub> 色谱柱，甲醇-0.02% 二乙胺-水溶液）等方法分离，得到化合物 **8**（2 mg）、**9**（6 mg）、**10**（27 mg）、**11**（4 mg）、**12**（5 mg）、**13**（8 mg）、**14**（7 mg）、**15**（1.1 mg）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：淡黄色无定形粉末，分子式 C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>，[α]<sub>D</sub><sup>25</sup>+146°（*c* 0.10，CHCl<sub>3</sub>）。ESI-MS *m/z*：623.3 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR（600 MHz，CDCl<sub>3</sub>）δ：7.27（1H，dd，*J*=8.2，1.7 Hz，H-10'），7.10（1H，d，*J*=8.2 Hz，H-11'），6.81（1H，d，*J*=8.2 Hz，H-13），6.78（1H，d，*J*=8.2 Hz，H-14），6.65（1H，d，*J*=8.2 Hz，H-13'），6.53（1H，s，H-5'），6.50（1H，s，H-10），6.41（1H，d，*J*=8.2 Hz，H-14'），6.27（1H，s，H-5），5.98（1H，s，H-8'），3.91（3H，s，12-OCH<sub>3</sub>），3.75（3H，s，6-OCH<sub>3</sub>），3.61（3H，s，6'-OCH<sub>3</sub>），3.50（1H，s，H<sub>a</sub>-3），3.40（1H，m，H<sub>a</sub>-3'），3.12（3H，s，7-OCH<sub>3</sub>），2.56，2.25（6H，s，2×NCH<sub>3</sub>）；<sup>13</sup>C-NMR（150 MHz，CDCl<sub>3</sub>）δ：62.0（C-1），46.0（C-3），22.7

(C-4), 128.9 (C-4a), 128.9 (C-4a'), 105.5 (C-5), 151.8 (C-6), 137.0 (C-7), 148.3 (C-8), 120.7 (C-8a), 127.7 (C-8a'), 137.0 (C-9), 115.8 (C-10), 149.9 (C-11), 146.9 (C-12), 111.1 (C-13), 122.7 (C-14), 63.6 (C-1'), 46.0 (C-3'), 25.7 (C-4'), 111.1 (C-5'), 149.5 (C-6'), 143.5 (C-7'), 119.8 (C-8'), 135.3 (C-9'), 130.1 (C-10'), 121.6 (C-11'), 153.9 (C-12'), 122.0 (C-13'), 132.1 (C-14'), 38.7 (C-15), 37.7 (C-15'), 42.6 (2-NCH<sub>3</sub>), 42.8 (2'-NCH<sub>3</sub>), 55.7 (6-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (6'-OCH<sub>3</sub>), 60.5 (7-OCH<sub>3</sub>), 56.0 (12-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [14] 基本一致, 故鉴定为异粉防己碱。

化合物 2: 淡黄色无定形粉末, 分子式 C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>+114° (c 0.10, CHCl<sub>3</sub>)。ESI-MS *m/z*: 609.3 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.28 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-10'), 7.10 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-11'), 6.79 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-13), 6.73 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-14), 6.57 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-13'), 6.51, 6.27 (2H, s, H-5, 5'), 6.50, 5.98 (2H, s, H-10, 8'), 6.43 (1H, brs, H-14'), 3.87 (1H, m, H-1'), 3.82 (1H, m, H-1), 3.75 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.58 (3H, s, 6'-OCH<sub>3</sub>), 3.50 (1H, s, H<sub>a</sub>-3), 3.40 (1H, m, H<sub>a</sub>-3'), 3.11 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 2.57, 2.25 (6H, s, 2×NCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 62.3 (C-1), 45.9 (C-3), 25.5 (C-4), 128.8 (C-4a), 128.8 (C-4a'), 105.3 (C-5), 151.7 (C-6), 136.9 (C-7), 147.5 (C-8), 120.8 (C-8a), 127.9 (C-8a'), 136.9 (C-9), 115.2 (C-10), 143.6 (C-11), 148.2 (C-12), 114.6 (C-13), 123.4 (C-14), 63.7 (C-1'), 45.9 (C-3'), 25.5 (C-4'), 111.1 (C-5'), 149.8 (C-6'), 143.4 (C-7'), 119.8 (C-8'), 135.7 (C-9'), 132.8 (C-10'), 121.8 (C-11'), 153.7 (C-12'), 121.3 (C-13'), 130.3 (C-14'), 38.6 (C-15), 37.7 (C-15'), 42.7 (2-NCH<sub>3</sub>), 42.8 (2'-NCH<sub>3</sub>), 55.7 (6-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (6'-OCH<sub>3</sub>), 60.5 (7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [15] 基本一致, 故鉴定为小檗胺。

化合物 3: 淡黄色无定形粉末, 分子式 C<sub>37</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>+274° (c 0.10, CHCl<sub>3</sub>)。ESI-MS *m/z*: 607.3 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.41 (1H, brd, *J*=8.2 Hz, H-14'),

7.06 (1H, brd, *J*=8.2 Hz, H-13'), 6.87 (1H, brd, *J*=8.2 Hz, H-10'), 6.82 (2H, m, H-13, 14), 6.68 (1H, s, H-8), 6.36 (2H, s, H-5, 5'), 6.31 (1H, brd, *J*=8.2 Hz, H-11'), 5.55 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 5.47 (1H, brs, H-10), 3.83 (3H, s, 12-OCH<sub>3</sub>), 3.70 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 2.60, 2.55 (6H, s, 2×NCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 63.5 (C-1), 44.4 (C-3), 26.2 (C-4), 101.9 (C-5), 147.6 (C-6), 138.5 (C-7), 142.0 (C-8), 131.7 (C-9), 131.5 (C-10), 120.6 (C-11), 152.3 (C-12), 121.7 (C-13), 130.6 (C-14), 61.5 (C-1'), 49.7 (C-3'), 28.9 (C-4'), 111.1 (C-5'), 148.9 (C-6'), 149.0 (C-7'), 111.2 (C-8'), 129.6 (C-9'), 118.3 (C-10'), 138.5 (C-11'), 142.0 (C-12'), 101.9 (C-13'), 125.6 (C-14'), 133.1 (C-4a), 123.7 (C-8a), 129.5 (C-4a'), 127.8 (C-8a'), 39.8 (C-15), 37.1 (C-15'), 42.4 (2-NCH<sub>3</sub>), 42.5 (2'-NCH<sub>3</sub>), 54.2 (6-OCH<sub>3</sub>), 101.9 (OCH<sub>2</sub>O)。以上数据与文献 [16] 基本一致, 故鉴定为千金藤素。

化合物 4: 淡黄色无定形粉末, 分子式 C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>-11° (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>)。ESI-MS *m/z*: 623.3 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.06 (2H, brd, *J*=8.6 Hz, H-10, 10'), 6.88, 6.80 (2H, brd, *J*=8.2 Hz, H-11, 11'), 6.66 (2H, brs, H-5, 5'), 6.54 (2H, m, H-14, 14'), 6.39 (2H, brs, H-13, 13'), 3.88, 3.72 (6H, s, 6, 6'-OCH<sub>3</sub>), 3.56, 3.21 (6H, s, 7, 7'-OCH<sub>3</sub>), 3.30 (2H, m, H-15'), 3.09, 2.55 (6H, s, 2×NCH<sub>3</sub>), 2.64 (2H, m, H-15)。 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 61.1 (C-1), 43.7 (C-3), 23.8 (C-4), 108.4 (C-5), 151.4 (C-6), 137.9 (C-7), 148.7 (C-8), 136.1 (C-9), 115.0 (C-10), 151.2 (C-11), 149.0 (C-12), 111.2 (C-13), 122.2 (C-14), 62.0 (C-1'), 53.6 (C-3'), 34.9 (C-4'), 110.9 (C-5'), 147.0 (C-6'), 146.5 (C-7'), 148.7 (C-8'), 134.1 (C-9'), 131.2 (C-10'), 119.2 (C-11'), 153.6 (C-12'), 120.0 (C-13'), 129.3 (C-14'), 128.9 (C-4a), 120.6 (C-8a), 129.2 (C-4a'), 127.1 (C-8a'), 40.0 (C-15), 36.5 (C-15'), 40.8 (2-NCH<sub>3</sub>), 43.0 (2'-NCH<sub>3</sub>), 54.4 (6-OCH<sub>3</sub>), 54.0 (6'-OCH<sub>3</sub>), 58.5, 58.1 (7, 7'-

OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [17] 基本一致, 故鉴定为轮环藤宁。

化合物 **5**: 淡黄色无定形粉末, 分子式 C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>-248° (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>)。ESI-MS *m/z*: 356.8 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.89 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-11), 6.79 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-12), 6.74 (1H, s, H-1), 6.62 (1H, s, H-4), 4.25 (1H, d, *J*=15.8 Hz, H<sub>a</sub>-8), 3.89 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>), 3.87 (3H, s, 10-OCH<sub>3</sub>), 3.86 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.85 (3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>), 3.55 (2H, m, H<sub>b</sub>-8, 13a); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 108.5 (C-1), 147.5 (C-2), 147.5 (C-3), 111.0 (C-4), 126.6 (C-4a), 129.4 (C-4b), 28.9 (C-5), 51.5 (C-6), 53.9 (C-8), 127.5 (C-8a), 150.3 (C-9), 145.1 (C-10), 111.3 (C-11), 123.9 (C-12), 128.3 (C-12a), 36.2 (C-13), 60.2 (C-13a), 55.9 (2-OCH<sub>3</sub>), 56.1 (3-OCH<sub>3</sub>), 59.3 (9-OCH<sub>3</sub>), 55.9 (10-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [18-19] 基本一致, 故鉴定为左旋四氢巴马汀。

化合物 **6**: 淡黄色无定形粉末, 分子式 C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>-44° (c 0.10, CHCl<sub>3</sub>)。ESI-MS *m/z*: 328.8 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 6.73 (1H, s, H-1), 6.72 (1H, d, *J*=8.3 Hz, H-11), 6.68 (1H, d, *J*=8.3 Hz, H-12), 6.63 (1H, s, H-4), 4.40 (1H, d, *J*=16.5 Hz, H<sub>a</sub>-8), 3.74 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.72 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>), 3.17 (1H, m, H<sub>b</sub>-8), 3.12~2.55 (4H, m, H-5, 6), 2.87 (1H, m, H-13a), 2.54 (2H, m, H-13); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 112.3 (C-1), 147.8 (C-2), 145.1 (C-3), 112.9 (C-4), 125.1 (C-4b), 130.4 (C-4a), 29.0 (C-5), 51.6 (C-6), 54.0 (C-8), 129.2 (C-8a), 143.8 (C-9), 146.5 (C-10), 112.3 (C-11), 124.2 (C-12), 126.2 (C-12a), 36.3 (C-13), 59.7 (C-13a), 59.2 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.0 (9-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [18-20] 基本一致, 故鉴定为光千金藤啶碱。

化合物 **7**: 淡黄色无定形粉末, 分子式 C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>-184° (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>)。ESI-MS *m/z*: 342.8 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.83 (1H, s, 11-OH), 6.86 (1H, m, H-8), 6.84 (1H, m, H-9), 6.71 (1H, s, H-3), 3.92 (6H, brs, 2, 10-OCH<sub>3</sub>), 3.71 (3H, s, 1-

OCH<sub>3</sub>), 2.60 (3H, s, NCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 143.2 (C-1), 153.1 (C-2), 111.5 (C-3), 127.1 (C-3a), 26.2 (C-4), 52.5 (C-5), 63.1 (C-6a), 122.1 (C-6b), 33.3 (C-7), 127.1 (C-7a), 119.6 (C-8), 111.0 (C-9), 150.3 (C-10), 144.3 (C-11), 119.6 (C-11a), 126.5 (C-11b), 42.4 (NCH<sub>3</sub>), 62.3 (1-OCH<sub>3</sub>), 56.0 (2-OCH<sub>3</sub>), 56.2 (10-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [20] 基本一致, 故鉴定为异紫堇定。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 分子式 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>。ESI-MS *m/z*: 136.0 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 8.18 (1H, s, H-2), 8.12 (1H, s, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 153.8 (C-3), 152.1 (C-4), 119.9 (C-5), 156.9 (C-6), 141.3 (C-8)。以上数据与文献 [21] 基本一致, 故鉴定为腺嘌呤。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, 分子式 C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>-132° (c 0.075, CH<sub>3</sub>OH)。ESI-MS *m/z*: 268.0 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 8.71 (1H, s, H-8), 8.62 (1H, s, H-2), 6.71 (1H, d, *J*=5.9 Hz, H-1'), 5.50 (1H, brs, H-4'), 5.06 (1H, brs, 5'-OH), 4.76 (1H, dd, *J*=5.9, 2.7 Hz, H-2'), 4.32 (1H, brd, *J*=12.3 Hz, H-3'), 4.17~4.11 (1H, m, H-5'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 153.3 (C-2), 150.3 (C-4), 121.6 (C-5), 157.7 (C-6), 140.6 (C-8), 90.9 (C-1'), 75.5 (C-2'), 72.4 (C-3'), 87.9 (C-4'), 63.1 (C-5')。以上数据与文献 [22] 基本一致, 故鉴定为腺嘌呤核苷。

化合物 **10**: 淡黄色无定形粉末, 分子式 C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>-113° (c 0.1, CH<sub>3</sub>OH)。ESI-MS *m/z*: 334.2 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.75 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-2), 6.53 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-1), 4.40 (1H, d, *J*=5.6 Hz, H-9), 4.29 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-7), 3.84 (1H, m, H-6), 3.81 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.69 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>), 3.16 (1H, dd, *J*=17.5, 5.6 Hz, H<sub>a</sub>-10), 2.96~2.87 (2H, m, H<sub>a</sub>-5, H<sub>b</sub>-10), 2.73 (1H, td, *J*=12.2, 4.8 Hz, H<sub>a</sub>-16), 2.68~2.58 (1H, m, H<sub>b</sub>-16), 2.17 (1H, d, *J*=13.4 Hz, H<sub>b</sub>-5), 1.95 (1H, d, *J*=12.2 Hz, H<sub>a</sub>-15), 1.87 (1H, td, *J*=12.2, 4.8 Hz, H<sub>b</sub>-15); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ:

119.3 (C-1), 110.7 (C-2), 147.5 (C-3), 145.6 (C-4), 37.0 (C-5), 68.7 (C-6), 66.8 (C-7), 146.5 (C-8), 46.9 (C-9), 36.9 (C-10), 131.0 (C-11), 123.8 (C-12), 39.9 (C-13), 130.2 (C-14), 38.1 (C-15), 41.2 (C-16), 57.3 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.8 (8-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [23] 基本一致, 故鉴定为 *sinococuline*。

化合物 **11**: 淡黄色无定形粉末, 分子式 C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>,  $[\alpha]_D^{25} -52^\circ$  (*c* 0.1, CH<sub>3</sub>OH)。ESI-MS *m/z*: 349.2 [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>、289.0 [M-(CH<sub>2</sub>C≡N+H)]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.19 (1H, brs, H-16), 6.80 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-2), 6.56 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-1), 5.09 (1H, brs, H-9), 4.37 (1H, d, *J*=2.8 Hz, H-7), 3.83 (1H, m, H-6), 3.81 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.76 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>), 3.40 (1H, brd, *J*=16.3 Hz, H<sub>a</sub>-10), 3.20~3.12 (2H, m, H<sub>a</sub>-5, H<sub>b</sub>-10), 3.03 (1H, dd, *J*=20.5, 5.6 Hz, H<sub>a</sub>-15), 2.78 (1H, brd, *J*=20.5 Hz, H<sub>b</sub>-15), 2.17 (1H, d, *J*=13.6 Hz, H<sub>b</sub>-5); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 120.6 (C-1), 111.6 (C-2), 148.7 (C-3), 148.0 (C-4), 35.8 (C-5), 68.0 (C-6), 65.3 (C-7), 145.8 (C-8), 64.5 (C-9), 34.1 (C-10), 129.9 (C-11), 126.0 (C-12), 37.0 (C-13), 114.6 (C-14), 38.9 (C-15), 144.0 (C-16), 56.7 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.1 (8-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [24] 基本一致, 故鉴定为 *cephamorphinane*。

化合物 **12**: 白色粒状晶体 (甲醇), 分子式 C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>,  $[\alpha]_D^{25} +21^\circ$  (*c* 0.1, CH<sub>3</sub>OH)。ESI-MS *m/z*: 286.0 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.09 (2H, d, *J*=8.2 Hz, H-10), 7.09 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-12), 6.76 (2H, d, *J*=8.2 Hz, H-9), 6.76 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-13), 6.67 (1H, s, H-6), 6.66 (1H, s, H-8), 4.14 (1H, m, H-1), 3.82 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.23 (1H, m, H<sub>a</sub>-3), 3.18 (1H, m, H<sub>a</sub>-15), 2.92 (1H, m, H<sub>b</sub>-3), 2.84 (1H, m, H<sub>b</sub>-15), 2.79 (2H, m, H-4); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 56.0 (C-1), 41.9 (C-3), 28.9 (C-4), 126.4 (C-4a), 131.5 (C-4b), 113.0 (C-5), 148.2 (C-6), 145.9 (C-7), 114.2 (C-8), 129.9 (C-9), 130.2 (C-10), 116.6 (C-11), 157.4 (C-12), 116.6 (C-13), 130.2 (C-14), 41.4 (C-

15), 57.4 (6-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [23-25] 基本一致, 故鉴定为 *衡州乌药碱*。

化合物 **13**: 淡黄色无定形粉末, 分子式 C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>8</sub>,  $[\alpha]_D^{25} -19^\circ$  (*c* 0.1, CH<sub>3</sub>OH)。ESI-MS *m/z*: 447.0 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.19 (2H, d, *J*=8.1 Hz, H-11, 13), 7.07 (2H, d, *J*=8.1 Hz, H-10, 14), 6.67 (1H, s, H-5), 6.60 (1H, s, H-5), 4.89 (1H, d, *J*=7.5 Hz, H-1'), 4.11 (1H, brs, H-1), 3.92~3.35 (6H, m, H-2'~6'), 3.82 (3H, s, 12'-OCH<sub>3</sub>), 3.20~2.75 (6H, m, H-3, 4, 15); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 57.9 (C-1), 41.5 (C-3), 29.3 (C-4), 126.7 (C-4a), 130.8 (C-4b), 114.2 (C-5), 148.7 (C-6), 145.9 (C-7), 113.0 (C-8), 133.5 (C-9), 131.5 (C-10), 118.1 (C-11), 158.1 (C-12), 118.1 (C-13), 131.5 (C-14), 42.2 (C-15), 102.5 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.6 (C-6'), 56.4 (12-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [26] 基本一致, 故鉴定为 *coclaurine 3-O-β-D-glucoside*。

化合物 **14**: 淡黄色无定形粉末, 分子式 C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>,  $[\alpha]_D^{25} -112^\circ$  (*c* 0.1, CH<sub>3</sub>OH)。ESI-MS *m/z*: 342.2 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.81 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-11), 6.73 (1H, s, H-4), 6.62 (1H, s, H-1), 6.43 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-12), 4.80 (1H, brd, *J*=15.7 Hz, H<sub>b</sub>-8), 4.59 (1H, dd, *J*=10.0, 5.8 Hz, H-13a), 4.53 (1H, brd, *J*=15.7 Hz, H<sub>a</sub>-8), 3.81 (3H, s, 10-OCH<sub>3</sub>), 3.79 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.21 (3H, s, -NCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 113.0 (C-1), 121.9 (C-1a), 149.8 (C-2), 152.3 (C-3), 115.2 (C-4), 123.3 (C-4a), 24.1 (C-5), 53.5 (C-6), 62.5 (C-8), 115.4 (C-8a), 151.4 (C-9), 150.0 (C-10), 110.7 (C-11), 117.5 (C-12), 121.7 (C-12a), 35.6 (C-13), 67.8 (C-13a), 51.0 (NCH<sub>3</sub>), 56.5 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (10-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [27] 基本一致, 故鉴定为 *轮环藤酚碱*。

化合物 **15**: 淡黄色无定形粉末, 分子式 C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>,  $[\alpha]_D^{25} +59^\circ$  (*c* 0.1, CH<sub>3</sub>OH)。ESI-MS *m/z*: 342.0 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.76 (1H, d, *J*=7.8 Hz, H-8), 6.65 (1H, s, H-3), 6.64 (1H, d, *J*=7.8 Hz,

H-9), 3.81 (6H, s, 2-OCH<sub>3</sub>, 10-OCH<sub>3</sub>), 3.70~3.50 (3H, m, H-5, 6a), 3.36 (3H, s, -NCH<sub>3</sub>), 3.16 (1H, brd, *J* = 14.3 Hz, H-4α), 2.99 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.95~2.70 (3H, m, H-7, 4β); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 150.9 (C-1), 152.1 (C-2), 109.7 (C-3), 116.0 (C-3a), 121.12 (C-3b), 24.8 (C-4), 62.8 (C-5), 71.8 (C-6a), 32.1 (C-7), 126.1 (C-7a), 117.2 (C-8), 109.7 (C-9), 150.9 (C-10), 150.0 (C-11), 123.9 (C-11a), 123.9 (C-11b), 56.1 (2-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (10-OCH<sub>3</sub>), 49.6 (-NCH<sub>3</sub>), 43.6 (-NCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [28] 基本一致, 故鉴定为木兰花碱。

#### 4 讨论

不同产地植物的次生代谢产物常有差异, 本实验选择鲜有报道的四川产金线吊乌龟进行研究, 以期丰富该种类的化学成分。金线吊乌龟的多种生物碱具有抗肿瘤、抗炎等作用<sup>[7-13]</sup>, 本研 究所得化合物可用于相关活性的筛选, 以期有助于研究类似结构生物碱的构效关系, 进一步阐明该植物的药效物质基础。

#### 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: 第三十卷[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 57.

[2] 黄泰康, 丁志遵, 赵守训. 现代本草纲目[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2001: 842-844.

[3] 赵素云. 四川千金藤属 (*Stephania spp.*) 药用植物[J]. 中药通报, 1986, 11(8): 18-19.

[4] Tanahashi T, Su Y, Nagakura N, *et al.* Quaternary isoquinoline alkaloids from *Stephania cepharantha* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(3): 370-373.

[5] 何 丽, 张援虎, 唐丽佳, 等. 金线吊乌龟茎叶中生物碱的研究[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(10): 1272-1275.

[6] Kashiwaba N, Ono M, Toda J, *et al.* Aporphine glycosides from *Stephania cepharantha* seeds [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(4): 477-479.

[7] Huang H L, Hu G X, Wang C F. Cepharanthine, an alkaloid from *Stephania cepharantha* Hayata, inhibits the inflammatory response in the RAW264.7 cell and mouse models [J]. *Inflammation*, 2014, 37(1): 235-246.

[8] 金国章, 周启霆, 陈丽娟, 等. 四氢原小檗碱同类物 (THPB) 对 DA 受体的新药理作用[J]. 中国科学基金, 2000(5): 46-50.

[9] Seubwai W, Vaeteewoottacharn K, Hiyoshi M, *et al.* Cepharanthine exerts antitumor activity on cholangiocarcinoma by inhibiting NF-κB[J]. *Cancer Sci*, 2010, 101(7): 1590-1595.

[10] Harada T, Harada K, Ueyama Y. Combined effects of the

cepharanthine and radiation on human oral squamous cell carcinoma cells[J]. *Oral Oncol*, 2011, 47: S134.

[11] Chen Z, Huang C, Yang Y L, *et al.* Inhibition of the STAT3 signaling pathway is involved in the antitumor activity of cepharanthine in SaOS2 cells [J]. *Acta Pharmacol Sin*, 2012, 33(1): 101-108.

[12] Nawawi A, Nakamura N, Meselhy M R, *et al.* *In vivo* antiviral activity of *Stephania cepharantha* against herpes simplex virus type-1[J]. *Phytother Res*, 2001, 15(6): 497-500.

[13] Furusawa S, Wu J. The effects of biscoclaurine alkaloid cepharanthine on mammalian cells: implications for cancer, shock, and inflammatory diseases [J]. *Life Sci*, 2007, 80(12): 1073-1079.

[14] Zeng X, Dong Y, Sheng G, *et al.* Isolation and structure determination of anti-influenza component from *Mahonia bealei* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2006, 108(3): 317-319.

[15] 张国林, 李伯刚. 刺红珠根中的生物碱[J]. 应用与环境生物学报, 1997, 3(3): 236-239.

[16] 彭树林, 陈 蕾, 张国林, 等. 药用异喹啉生物碱的研究: II. 地不容生物碱的研究[J]. 天然产物研究与开发, 1990, (1): 37-42.

[17] 赖 盛, 赵同芳, 王宪楷, 等. 四川轮环藤根中两种新双苄基异喹啉生物碱的分离鉴定[J]. 药学报, 1993, 28(8): 599-603.

[18] 李 莉, 左爱学, 饶高雄. 傣药波波罕的生物碱成分研究[J]. 云南中医学院学报, 2012, 35(3): 14-19.

[19] 何嘉泳, 窦孝天, 方 媛, 等. 小叶地不容块根的化学成分研究[J]. 中药材, 2017, 40(6): 1335-1338.

[20] Tavares J F, Barbosafilho J M, Silva M S D, *et al.* Alkaloids and volatile constituents from the stem of *Fusaea longifolia* (Aubl.) Saff. (Annonaceae) [J]. *Rev Bras Farmacogn*, 2005, 15(2): 115-118.

[21] Li Y Y, Chou G X, Wang Z T. Chemical constituents in n-butanol extract from the seeds of *Alpinia katsumadai* [J]. *Chin J Nat Med*, 2009, 7(6): 417-420.

[22] 桑圣民, 夏增华, 毛士龙, 等. 中药韭子化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2000, 25(5): 286.

[23] Deng J Z, Zhao S X, Miao Z C. A morphinan alkaloid from roots of *Stephania cepharantha* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(4): 1448-1450.

[24] 章光文, 邓京振, 赵守训, 等. 江南地不容根水溶性生物碱成分研究[J]. 中草药, 1996, 27(10): 586-587.

[25] 雷 雨, 吴立军, 毕 丹, 等. 野独活茎化学成分的分 离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(2): 104-107.

[26] Maier U H, Rodl W, Deusneumann B, *et al.* Biosynthesis of erythrina alkaloids in *Erythrina crista-galli* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(3): 373-382.

[27] 王建忠, 廖 静, 雷 宇, 等. 轮环藤中生物碱成分的研究[J]. 华西药 学杂志, 2013, 28(1): 6-9.

[28] 吴颖瑞, 马云宝, 赵友兴, 等. 岩黄连的抗乙肝病毒活性成分研究[J]. 中草药, 2012, 43(1): 32-37.