

• 化学成分 •

蕨麻的化学成分研究

刘 意¹, 成 亮^{1*}, 何泉泉², 延在昊², 孔德云^{1*}

1. 上海医药工业研究院 创新药物与制药工艺国家重点实验室, 上海 200040

2. 爱茉莉太平洋(上海)研发有限公司, 上海 201801

摘要: 目的 对蕨麻 *Potentilla anserine* 块根的化学成分进行研究。方法 采用反复硅胶、Sephadex LH-20 及 ODS 等柱色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从蕨麻块根的石油醚和醋酸乙酯部位中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 2, 19 α -二羟基-3-羧基-1, 12-二烯-乌苏酸-28-*O*- β -D-葡萄糖苷 (1)、3 β -*O*-乙酰坡模醇酸 (2)、3-表-2-氧代-坡模醇酸 (3)、2-氧代-坡模醇酸 (4)、坡模醇酸 (5)、野椿酸 (6)、arjunic acid (7)、蕨麻苷 B (8)、2-氧代-坡模醇酸-28-*O*- β -D-葡萄糖苷 (9)、坡模醇酸-28-*O*- β -D-葡萄糖苷 (10)、刺梨苷 (11)、野蔷薇苷 (12)、腺嘌呤 (13)。结论 化合物 1 为新的三萜皂苷, 命名为蕨麻苷 G, 化合物 3 和 7 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 2 和 13 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 蕨麻; 蕨麻苷 G; 3 β -*O*-乙酰坡模醇酸; 野椿酸; 腺嘌呤

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2014)19-2742-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.19.002

Chemical constituents from roots of *Potentilla anserine*LIU Yi¹, CHENG Liang¹, HE Quan-quan², YEON Jae-ho², KONG De-yun¹

1. State Key Laboratory of New Drug and Pharmaceutical Process, Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 200040, China

2. Amorepacific Shanghai R & I Center, Shanghai 201801, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the roots of *Potentilla anserine*. **Methods** The chemical constituents from the roots of *P. anserine* were isolated and purified by various chromatographic methods and their structures were elucidated on the basis of detailed spectroscopic analysis. **Results** Thirteen compounds were isolated from 75% ethanol extract of *P. anserine* and identified as 2, 19 α -dihydroxy-3-oxours-1, 12-dien-28-oic acid 28-*O*- β -D-glucopyranosyl ester (1), 3 β -acetoxy-19 α -hydroxyursa-12-en-28-oic acid (2), 3-*epi*-2-oxopomolic acid (3), 2-oxopomolic acid (4), pomolic acid (5), euscaphic acid (6), arjunic acid (7), potentillanoside B (8), 2-oxopomolic acid 28-*O*- β -D-glucopyranoside (9), pomolic acid-28-*O*- β -D-glucopyranoside (10), kajiichigoside F1 (11), rosamultin (12), and adenine (13). **Conclusion** Compound 1 is a new triterpenoid saponin, named as potentillanoside G, compounds 3 and 7 are isolated from the plants of genus *Potentilla* L. for the first time, and compounds 2 and 13 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Potentilla anserine* L.; potentillanoside G; 3 β -acetoxy-19 α -hydroxyursa-12-en-28-oic acid; euscaphic acid; adenine

蕨麻 *Potentilla anserine* L. 为蔷薇科 (Rosaceae) 委陵菜属 *Potentilla* L. 植物鹅绒委陵菜的膨大块根, 又名人参果、延寿草、蕨麻委陵菜等, 藏语中称为“戳玛”、“卓老沙僧”, 是藏医习用草药。蕨麻分布极广, 横跨欧、亚、美洲的北半球温带, 在我

国主要分布于西藏、青海、新疆、云南等西南各省。蕨麻具有生津止渴、健脾益胃、益气补血、收敛止血、止泻、止咳、利痰的功效, 主治吐血、下血、崩中、疟疾痢疮、脾虚腹泻、下痢等症。其富含淀粉、脂肪酸及人体所需的 18 种氨基酸和多种维生

收稿日期: 2014-07-18

作者简介: 刘 意 (1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为药理学及天然产物化学。Tel: 18818279289 E-mail: liuyi.9999hi@163.com

*通信作者 成 亮 Tel: (021)62479808-731 E-mail: solocheng@163.com

孔德云 Tel: (021)62790148 E-mail: deyunk@aliyun.com

素,具有较高的医疗和营养价值^[1]。早在清乾隆年间的《西宁府新志》中就有蕨麻的记载:“蕨麻产于野,状如麻根而色紫,食之益人,又谓延寿果”。《中药大辞典》、《西藏常用中草药》等对此药也均有记载。为了进一步更加合理地利用蕨麻这一药用资源,本实验对蕨麻块根的石油醚部位和醋酸乙酯部位的化学成分进行了系统研究,通过各种色谱技术分离得到13个化合物,经波谱方法分别鉴定为2, 19 α -二羟基-3-羧基-1, 12-二烯-乌苏酸-28-*O*- β -D-葡萄糖苷(2, 19 α -dihydroxy-3-oxours-1, 12-dien-28-oic acid 28-*O*- β -D-glucopyranosyl ester, **1**)、3 β -*O*-乙酰坡模醇酸(3 β -acetoxy-19 α -hydroxyursa-12-en-28-oic acid, **2**)、3-表-2-氧代-坡模醇酸(3-*epi*-2-oxopomolic acid, **3**)、2-氧代-坡模醇酸(2-oxopomolic acid, **4**)、坡模醇酸(pomolic acid, **5**)、野椿酸(euscaphic acid, **6**)、arjunic acid(**7**)、蕨麻苷B(potentillanoside B, **8**)、2-氧代-坡模醇酸-28-*O*- β -D-葡萄糖苷(2-oxopomolic acid 28-*O*- β -D-glucopyranoside, **9**)、坡模醇酸-28-*O*- β -D-葡萄糖苷(pomolic acid-28-*O*- β -D-glucopyranoside, **10**)、刺梨苷(kajiichigoside F1, **11**)、野蔷薇苷(rosamultin, **12**)、腺嘌呤(adenine, **13**)。其中化合物**1**为新的三萜皂苷类化合物,命名为蕨麻苷G,化合物**3**和**7**为首次从该属植物中分离得到,化合物**2**和**13**为从该植物中首次分离得到。

1 仪器与材料

UV759S 紫外分光光度仪(上海精密科学仪器有限公司); Wzz—2s 型旋光仪(上海精密科学仪器有限公司); X—5 型显微熔点测定仪(北京泰克仪器公司); 制备型液相色谱仪(LC—8A 型泵, SPD—M10A 型检测器, 日本岛津制作所); INOVA—400 型核磁共振波谱仪(美国 Varian 公司); Q-TOF micro YA019 型四极杆飞行时间质谱仪(美国 Waters 公司); YMC-Pack ODS-AQ 制备色谱柱(250 mm $\times$ 20 mm, 5 μ m, 日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 (GE Healthcare 公司); GF₂₅₄ 薄层色谱板和柱色谱硅胶均系烟台芝罘黄务硅胶开发试验厂生产; 所用色谱纯及分析纯有机试剂均为国药集团上海化学试剂公司生产。

蕨麻于2013年6月购自青海省西宁市,经青海省藏医药研究院杜连平助理研究员鉴定为蕨麻 *Potentilla anserine* L. 的块根,标本(20130612)保存于上海医药工业研究院中药研究部。

2 提取与分离

蕨麻块根 11.5 kg, 粉碎后用 75%乙醇于 60 $^{\circ}$ C 提取 4 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩回收溶剂得浸膏 3.4 kg。将浸膏加适量的水混悬, 依次用石油醚(60~90 $^{\circ}$ C)、二氯甲烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 减压浓缩回收溶剂, 得到各相应组分。

其石油醚萃取部位(55.18 g)经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱(100:0 $\rightarrow$ 0:100), 500 mL 为 1 流分, 所得 Fr. 97~107 流分有晶体析出, 经重结晶, 得到化合物**2**(10.0 mg)。

醋酸乙酯萃取部位(45.10 g)经硅胶柱色谱, 依次用二氯甲烷-甲醇梯度洗脱(100:0 $\rightarrow$ 0:100), TLC 检测合并相同组分, 共得到 9 个流分(Fr. 1~9)。Fr. 5(5.70 g)经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(9:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备 HPLC 分离纯化, 得到化合物**3**(13.8 mg)、**4**(86.0 mg)、**5**(23.7 mg)、**6**(98.3 mg); Fr. 6(8.42 g)用甲醇溶解, 滤过, 分为 2 个部位, 甲醇难溶部位为 Fr. 6-1(4.27 g), 易溶解的部位为 Fr. 6-2(4.15 g); Fr. 6-2 经反复硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮梯度洗脱(6:1 $\rightarrow$ 1:2)及 Sephadex LH-20 柱色谱、半制备型 HPLC 分离纯化, 得到化合物**1**(22.1 mg)、**7**(10.0 mg)、**8**(11.2 mg); Fr. 7(2.46 g)和 Fr. 8(14.90 g)经过反复硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇梯度洗脱(30:1 $\rightarrow$ 0:1), 再经 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备 HPLC 分离纯化, 得到化合物**9**(61.1 mg)、**10**(61.8 mg)、**11**(21.08 mg)、**12**(152.4 mg)、**13**(8.9 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色无定形粉末(甲醇)。[α]_D²⁵ +37.4 $^{\circ}$ (*c* 2.57, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 270.0; ESI-MS *m/z*: 669.33 [M+Na]⁺, 681.21 [M+Cl]⁻, 提示相对分子质量为 646。HR-ESI-MS *m/z*: 669.361 8 [M+Na]⁺ (计算值为 669.361 5), 推断分子式为 C₃₆H₅₄O₁₀, 不饱和度为 10。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 0.86, 1.10, 1.17, 1.21, 1.22, 1.34 (各 3H, s) 和 0.93 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-30); 5.36 (1H, m, H-12), 6.29 (1H, s, H-1) 为烯质子信号, 5.32 (1H, d, *J* = 6.4 Hz, H-1') 为糖端基质子信号, 3.29~3.81 (6H, m) 为糖上其他质子信号。化合物**1**的¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) 谱显示有 36 个碳信号, 30 个为苷元上碳信号, 6 个为糖基碳信号。结合 DEPT 谱分析, δ_{C} 95.8, 78.6, 78.4, 73.9, 71.3, 62.6 为糖上碳信号; 30 个苷元碳信

号中有7个亚甲基碳信号 (δ_C 20.1, 24.7, 26.6, 27.2, 29.6, 34.0, 38.2), 2组双键碳信号 (δ_C 129.3, 140.0)、(δ_C 130.3, 145.9), 以及 δ_C 178.5 和 δ_C 202.5 的酯羰基和酮羰基碳信号。根据以上波谱数据, 提示化合物 **1** 可能为乌苏烷型三萜类化合物。由 HMBC 谱 (图 1) 可知, 化合物 **1** 的糖端基质子信号 H-1' (δ_H 5.32) 与 δ_C 178.5 (C-28) 相关, 推断结构中的糖基与 28 位碳相连。

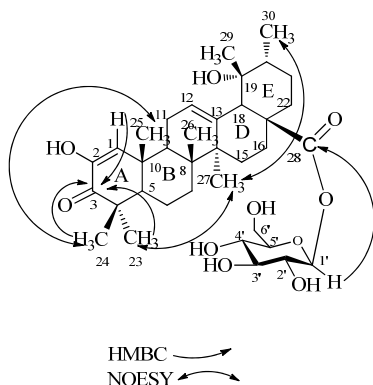
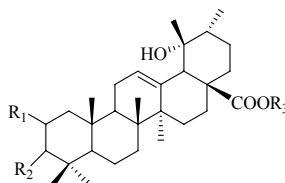
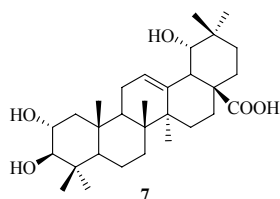
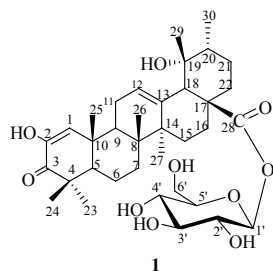


图 1 化合物 **1** 的结构及主要 HMBC、NOESY 信号相关
Fig. 1 Structure and key HMBC and NOESY correlations of compound **1**

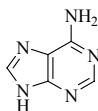
化合物 **1** 与已知化合物 kajiichigoside F1 的波谱数据相似^[2], 只是结构中 A 环的波谱数据相差较大。化合物 **1** 的 HMBC 及 HMQC 谱显示, δ_C 202.5 (C-3) 与 δ_H 6.29 (H-1), δ_C 145.9 (C-2) 与 δ_H 6.29 (H-1) 有远程相关, δ_H 6.29 (H-1) 与 δ_C 130.3 (C-1) 直接相连。由以上波谱数据推断, 化合物 **1** 的 A 环为 1-双键-3-羰基六元环结构。经进一步的文献检索^[3],

化合物 **1** 中昔元结构与已知化合物 **2**, 19 α -dihydroxy-3-oxours-1, 12-dien-28-oic acid 波谱数据基本一致, 仅因为化合物 **1** 的 28 位碳与糖基相连, 其碳谱数据较已知化合物向高场位移 4.3。从糖端基信号 δ_H 5.32 (1H, d, J = 6.4 Hz) 的耦合常数及所连糖的核磁共振 ^{13}C -NMR 谱数据, 与文献报道比较^[2], 可以推出所连糖的构型为 β -D-葡萄糖。此外, 在 NOESY 谱中可以观察到 H-26 (δ 0.86) 与 H-29 (δ 1.21), H-27 (δ 1.34) 与 H-30 (δ 0.93) 存在远程相关, 因此确定 19 位的羟基为 α 型。综上所述, 化合物 **1** 的结构鉴定为 **2**, 19 α -二羟基-3-羰基-1, 12-二烯-乌苏酸-28-O- β -D-葡萄糖苷。经过 Scifinder 数据库检索, 确定该化合物为 1 个新化合物, 命名为蕨麻昔 G (potentillanoside G), 结构见图 2。具体 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱数据归属见表 1。

化合物 **2**: 块状结晶 (氯仿), mp 254~257 °C。ESI-MS m/z : 537.36 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 513.38 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.74, 0.86, 0.88, 0.96, 1.21, 1.26 (6 $\times$ CH₃, s, H-26, 24, 23, 25, 29, 27), 0.96 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-30), 2.04 (3H, s, CH₃CO), 2.54 (1H, s, H-18), 5.35 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.2 (C-1), 23.7 (C-2), 81.0 (C-3), 37.7 (C-4), 55.3 (C-5), 18.4 (C-6), 32.7 (C-7), 40.1 (C-8), 47.2 (C-9), 37.0 (C-10), 23.6 (C-11), 129.3 (C-12), 138.0 (C-13), 41.2 (C-14), 28.3 (C-15), 25.4 (C-16), 47.8 (C-17), 53.0 (C-18), 73.1 (C-19), 41.2 (C-20), 26.0 (C-21), 37.5 (C-22), 27.5 (C-23), 16.7 (C-24), 15.3 (C-25), 17.1 (C-26), 24.5 (C-



2	R ₁ = H	R ₂ = β -OAc	R ₃ = H
3	R ₁ = O	R ₂ = α -OH	R ₃ = H
4	R ₁ = O	R ₂ = β -OH	R ₃ = H
5	R ₁ = H	R ₂ = β -OH	R ₃ = H
6	R ₁ = α -OH	R ₂ = α -OH	R ₃ = H
8	R ₁ = O	R ₂ = α -OH	R ₃ = Glc
9	R ₁ = O	R ₂ = β -OH	R ₃ = Glc
10	R ₁ = H	R ₂ = β -OH	R ₃ = Glc
11	R ₁ = α -OH	R ₂ = α -OH	R ₃ = Glc
12	R ₁ = α -OH	R ₂ = β -OH	R ₃ = Glc



13

图 2 化合物 **1**~**13** 的结构
Fig. 2 Structures of compounds **1**—**13**

表1 化合物1的¹H-NMR和¹³C-NMR数据(400/100 MHz, CD₃OD)
Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR data of compound 1 (400/100 MHz, CD₃OD)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	6.29 (1H, s)	130.3	20	1.39 (1H, m)	42.9
2		145.9	21	1.26 (1H, m), 1.75 (1H, m)	27.2
3		202.5	22	1.66 (1H, m), 1.80 (1H, m)	38.2
4		45.5	23	1.17 (3H, s)	28.1
5		55.2	24	1.10 (3H, s)	22.2
6	1.55 (m)	20.1	25	1.22 (3H, s)	20.2
7	1.43 (1H, m), 1.61 (1H, m)	34.0	26	0.86 (3H, s)	18.0
8		39.5	27	1.34 (3H, s)	24.7
9	1.98 (1H, t)	44.2	28		178.5
10		43.1	29	1.21 (3H, s)	27.1
11	2.12 (1H, m), 2.23 (1H, m)	24.7	30	0.93 (3H, d, $J = 6.4$ Hz)	16.5
12	5.36 (1H, m)	129.3	Glc		
13		140.0	1'	5.32 (1H, d, $J = 6.4$ Hz)	95.8
14		42.0	2'	3.29~3.43 (1H, m)	73.9
15	1.04 (1H, m), 1.86 (1H, m)	29.6	3'	3.29~3.43 (1H, m)	78.4
16	1.69 (1H, m), 2.61 (1H, ddd, $J = 4.0, 4.0, 4.0$ Hz)	26.6	4'	3.29~3.43 (1H, m)	71.3
17		49.6	5'	3.29~3.43 (1H, m)	78.6
18	2.56 (1H, s, brs)	55.1	6'	3.72 (1H, dd, $J = 1.6, 4.0$ Hz)	62.6
19		73.6		3.75 (1H, dd, $J = 2.4, 4.0$ Hz)	

27), 183.7 (C-28), 28.1 (C-29), 16.1 (C-30), 21.2 (CH₃CO), 170.9 (C=O)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物2为3 β -O-乙酰坡模醇酸。

化合物3: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 509.38 [M+Na]⁺, 485.31 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 0.84, 0.90, 0.97, 1.13, 1.31, 1.56 (6 $\times$ 3H, s, H-24, 25, 26, 23, 29, 27), 1.00 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-30), 2.19 (2H, d, $J = 12.0$ Hz, H-1 α), 2.88 (2H, d, $J = 12.0$ Hz, H-1 β), 2.93 (1H, brs, H-18), 3.80 (1H, s, H-3 β), 5.46 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 51.4 (C-1), 213.1 (C-2), 83.1 (C-3), 42.3 (C-4), 50.3 (C-5), 19.3 (C-6), 33.2 (C-7), 40.8 (C-8), 47.7 (C-9), 42.7 (C-10), 23.9 (C-11), 127.5 (C-12), 140.0 (C-13), 42.0 (C-14), 29.2 (C-15), 26.4 (C-16), 48.3 (C-17), 54.6 (C-18), 72.7 (C-19), 42.3 (C-20), 26.9 (C-21), 38.3 (C-22), 27.4 (C-23), 21.7 (C-24), 16.8 (C-25), 17.1 (C-26), 24.4 (C-27), 180.5 (C-28), 27.1 (C-29), 16.6 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[5-6], 故鉴定化合物3为3-表-2-氧代-坡模醇酸。

化合物4: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 509.27 [M+Na]⁺, 485.13 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 0.76, 0.78, 0.95, 1.20, 1.33, 1.62 (6 $\times$ 3H, s, H-24, 26, 25, 23, 29, 27), 1.01 (3H, d, $J = 6.8$ Hz,

H-30), 2.94 (1H, s, H-18), 4.05 (1H, s, H-3 α), 5.45 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 53.6 (C-1), 210.9 (C-2), 83.3 (C-3), 45.7 (C-4), 54.9 (C-5), 19.1 (C-6), 33.1 (C-7), 40.7 (C-8), 47.4 (C-9), 43.6 (C-10), 23.8 (C-11), 127.4 (C-12), 140.1 (C-13), 42.2 (C-14), 29.4 (C-15), 26.3 (C-16), 48.3 (C-17), 54.6 (C-18), 72.7 (C-19), 42.3 (C-20), 27.1 (C-21), 38.3 (C-22), 29.3 (C-23), 17.1 (C-24), 16.6 (C-25), 16.7 (C-26), 24.5 (C-27), 180.5 (C-28), 26.9 (C-29), 16.3 (C-30)。与化合物3对比, 化合物4的主要波谱数据差异在A环, 化合物4的碳谱数据 δ 53.6 (C-1), 210.9 (C-2), 45.7 (C-4), 54.9 (C-5) 分别比化合物3对应的数据51.4 (C-1), 213.1 (C-2), 42.3 (C-4), 50.3 (C-5) 向低场移动2.2, 向高场移动了2.2, 向低场移动了3.4, 向低场移动了4.6, 推测原因是3-OH的立体构型的变化引起了化学位移的变化, 进一步与文献报道对比^[7], 鉴定化合物4为2-氧代-坡模醇酸。

化合物5: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 495.36 [M+Na]⁺, 471.32 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 0.84, 0.92, 1.01, 1.13, 1.34, 1.61 (6 $\times$ 3H, s, H-25, 24, 26, 23, 29, 27), 2.95 (1H, brs, H-18), 3.33 (1H, dd, $J = 9.6, 5.0$ Hz, H-3 α), 5.50 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 39.0 (C-1), 28.1

(C-2), 78.2 (C-3), 39.3 (C-4), 55.9 (C-5), 18.9 (C-6), 33.6 (C-7), 40.4 (C-8), 47.8 (C-9), 37.4 (C-10), 24.0 (C-11), 128.1 (C-12), 139.9 (C-13), 42.1 (C-14), 29.3 (C-15), 26.4 (C-16), 48.3 (C-17), 54.6 (C-18), 72.7 (C-19), 42.3 (C-20), 27.1 (C-21), 38.4 (C-22), 28.7 (C-23), 16.7 (C-24), 15.5 (C-25), 17.2 (C-26), 24.6 (C-27), 180.5 (C-28), 26.9 (C-29), 16.4 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为坡模醇酸。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 511.10 $[M+Na]^+$, 487.21 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.68, 0.79, 0.90, 0.90, 1.09, 1.30 ($6\times CH_3$, s, H-24, 25, 23, 26, 29, 27), 0.84 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-30), 2.39 (1H, s, H-18), 3.17 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-3), 5.18 (1H, brs, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 41.7 (C-1), 64.8 (C-2), 78.0 (C-3), 38.1 (C-4), 47.8 (C-5), 21.9 (C-6), 32.8 (C-7), 40.3 (C-8), 46.7 (C-9), 37.9 (C-10), 23.3 (C-11), 126.9 (C-12), 138.8 (C-13), 41.3 (C-14), 28.9 (C-15), 25.3 (C-16), 47.0 (C-17), 53.3 (C-18), 71.8 (C-19), 41.5 (C-20), 26.5 (C-21), 37.3 (C-22), 28.1 (C-23), 16.2 (C-24), 16.3 (C-25), 17.8 (C-26), 24.1 (C-27), 179.0 (C-28), 26.0 (C-29), 16.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为野椿酸。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 511.38 $[M+Na]^+$, 487.39 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 0.93, 0.96, 0.97, 1.01, 1.08, 1.15, 1.52 ($7\times CH_3$, s, H-25, 26, 24, 30, 29, 23, 27), 3.27 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3), 3.51 (1H, brs, H-18), 5.45 (1H, t, $J=3.6$ Hz, H-12)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 47.5 (C-1), 68.6 (C-2), 83.9 (C-3), 39.8 (C-4), 56.1 (C-5), 19.0 (C-6), 33.4 (C-7), 40.1 (C-8), 48.3 (C-9), 38.7 (C-10), 24.3 (C-11), 123.2 (C-12), 144.9 (C-13), 42.2 (C-14), 29.3 (C-15), 28.4 (C-16), 46.1 (C-17), 44.8 (C-18), 81.4 (C-19), 35.7 (C-20), 29.3 (C-21), 33.6 (C-22), 29.1 (C-23), 17.6 (C-24), 16.8 (C-25), 17.5 (C-26), 24.8 (C-27), 180.9 (C-28), 28.7 (C-29), 24.9 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为 arjunic acid。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 671.33 $[M+Na]^+$, 683.29 $[M+Cl]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 0.85, 0.95, 1.06, 1.12, 1.27, 1.53 ($6\times 3H$, s, H-24, 25, 26, 23, 29, 27), 0.96 (3H, d, $J=4.8$ Hz, H-30), 3.81 (1H, s, H-3 β), 5.43 (1H, brs, H-12), 6.15

(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 51.6 (C-1), 213.2 (C-2), 83.1 (C-3), 42.2 (C-4), 50.3 (C-5), 19.4 (C-6), 33.1 (C-7), 41.0 (C-8), 47.7 (C-9), 42.7 (C-10), 23.9 (C-11), 127.9 (C-12), 139.3 (C-13), 42.1 (C-14), 29.2 (C-15), 26.1 (C-16), 48.6 (C-17), 54.4 (C-18), 72.7 (C-19), 42.1 (C-20), 26.6 (C-21), 37.6 (C-22), 27.4 (C-23), 21.7 (C-24), 16.8 (C-25), 17.4 (C-26), 24.3 (C-27), 176.9 (C-28), 26.9 (C-29), 16.6 (C-30), 95.8 (C-1'), 74.0 (C-2'), 78.9 (C-3'), 71.4 (C-4'), 79.1 (C-5'), 62.4 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **8** 为蕨麻苷 B。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 671.23 $[M+Na]^+$, 683.18 $[M+Cl]^-$, 485.24 $[M-H-162]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 0.77, 0.83, 1.08, 1.19, 1.29, 1.58 ($6\times 3H$, s, H-23, 24, 25, 26, 27, 29), 0.96 (3H, d, $J=7.2$ Hz, H-30), 2.82 (1H, s, H-18), 5.19 (1H, s, H-3 α), 5.42 (1H, s, H-12), 6.15 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 53.7 (C-1), 210.9 (C-2), 83.4 (C-3), 45.7 (C-4), 54.9 (C-5), 19.1 (C-6), 33.1 (C-7), 40.9 (C-8), 47.4 (C-9), 43.6 (C-10), 23.9 (C-11), 127.8 (C-12), 139.4 (C-13), 42.1 (C-14), 29.4 (C-15), 26.1 (C-16), 48.6 (C-17), 54.4 (C-18), 72.7 (C-19), 42.2 (C-20), 26.6 (C-21), 37.6 (C-22), 29.1 (C-23), 17.2 (C-24), 16.6 (C-25), 17.0 (C-26), 24.4 (C-27), 176.8 (C-28), 27.0 (C-29), 16.4 (C-30), 95.8 (C-1'), 74.0 (C-2'), 78.9 (C-3'), 71.4 (C-4'), 79.1 (C-5'), 62.5 (C-6')。通过与化合物 **4** 对比, 化合物 **9** 的 δ_C 176.8 (C-28) 比化合物 **4** δ_C 180.5 (C-28) 向高场移动了 3.7, 化合物 **9** 的 δ_H 6.15 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1') 为糖端基氢信号, 推测化合物 **9** 可能是化合物 **4** 的苷, 进一步与文献报道^[7]对比, 鉴定化合物 **9** 为 2-氧代-坡模醇酸-28-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 657.37 $[M+Na]^+$, 669.30 $[M+Cl]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.69, 0.69, 0.86, 0.90, 1.09, 1.28 ($6\times 3H$, s, H-25, 24, 26, 23, 29, 27), 0.85 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-30), 2.37 (1H, brs, H-18), 5.18 (1H, brs, H-12), 5.19 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 38.4 (C-1), 27.1 (C-2), 77.6 (C-3), 38.5 (C-4), 55.0 (C-5), 18.2 (C-6), 32.8 (C-7), 39.6 (C-8), 46.9 (C-9), 36.6 (C-10), 23.3 (C-11), 127.2 (C-12), 138.2 (C-13), 42.1 (C-14), 28.2 (C-15), 25.3 (C-16), 47.5 (C-17), 53.3 (C-18), 71.8 (C-19), 41.3

(C-20), 25.9 (C-21), 36.6 (C-22), 28.3 (C-23), 16.6 (C-24), 15.2 (C-25), 16.3 (C-26), 23.9 (C-27), 175.6 (C-28), 26.5 (C-29), 16.1 (C-30), 94.2 (C-1'), 72.4 (C-2'), 76.9 (C-3'), 69.8 (C-4'), 77.1 (C-5'), 60.9 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为坡模醇酸-28-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, ESI-MS: m/z 673.30 $[M+Na]^+$, 685.28 $[M+Cl]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.66, 0.78, 0.89, 0.89, 1.11, 1.28 ($6\times CH_3$, s, H-24, 25, 23, 26, 29, 27), 0.83 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-30), 2.38 (1H, s, H-18), 3.13 (1H, d, $H_{\beta-3}$), 5.17 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-1'), 5.18 (1H, s, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 41.9 (C-1), 64.9 (C-2), 78.1 (C-3), 38.1 (C-4), 47.8 (C-5), 22.0 (C-6), 32.7 (C-7), 40.3 (C-8), 46.7 (C-9), 37.9 (C-10), 23.4 (C-11), 127.2 (C-12), 138.3 (C-13), 41.4 (C-14), 28.9 (C-15), 25.3 (C-16), 47.5 (C-17), 53.4 (C-18), 71.9 (C-19), 41.4 (C-20), 26.6 (C-21), 36.7 (C-22), 28.1 (C-23), 16.3 (C-24), 16.3 (C-25), 17.9 (C-26), 24.1 (C-27), 175.7 (C-28), 25.9 (C-29), 16.7 (C-30), 94.2 (C-1'), 72.5 (C-2'), 77.6 (C-3'), 69.8 (C-4'), 76.9 (C-5'), 60.9 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **11** 为刺梨苷。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 673.28 $[M+Na]^+$, 685.30 $[M+Cl]^-$, 487.32 $[M-H-162]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.68, 0.72, 0.91, 0.93, 1.14, 1.28 ($6\times 3H$, s, H-25, 23, 24, 26, 29, 27), 0.85 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-30), 2.39 (1H, s, H-18), 2.75 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-3), 5.17 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'), 5.19 (1H, s, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 46.9 (C-1), 67.3 (C-2), 82.5 (C-3), 39.0 (C-4), 55.0 (C-5), 18.2 (C-6), 32.7 (C-7), 40.3 (C-8), 47.2 (C-9), 37.7 (C-10), 23.4 (C-11), 127.1 (C-12), 138.3 (C-13), 41.3 (C-14), 28.1 (C-15), 25.2 (C-16), 47.5 (C-17), 53.3 (C-18), 71.8 (C-19), 41.3 (C-20), 25.9 (C-21), 36.6 (C-22), 28.9 (C-23), 16.3 (C-24), 16.4 (C-25), 17.2 (C-26), 23.9 (C-27), 175.6 (C-28), 26.5 (C-29), 16.6 (C-30), 94.2 (C-1'), 72.4 (C-2'), 77.6 (C-3'), 69.8 (C-4'), 76.9 (C-5'), 60.9 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **12** 为野蔷薇苷。

化合物 **13**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 135 $[M-$

$H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.11 (1H, s, H-2), 8.07 (1H, s, H-8), 7.00 (2H, s, 6-NH₂); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 152.5 (C-2), 151.7 (C-4), 117.4 (C-5), 155.3 (C-6), 139.7 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **13** 为腺嘌呤。

致谢: 韩国爱茉莉太平洋株式会社对本实验提供的资助。

参考文献

- [1] 王 晋, 张 坚, 康胜利, 等. 青海产蕨麻营养成分的研究 [J]. 青海医药杂志, 1998, 28(2): 52-53.
- [2] Liu D L, Zhu S, Ma R, *et al.* Triterpenoids from the roots of *Rose odorata* var. *gigantea* [J]. *Chin J Nat Med*, 2010, 8(1): 12-15.
- [3] Hattori M, Kuo K P, Shu Y Z, *et al.* A triterpene from the fruits of *Rubus Chingii* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(12): 3975-3976.
- [4] Fraga B M, Diaz C E, Quintana N. Triterpenes from natural and transformed roots of *Plocama pendula* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(7): 1092-1094.
- [5] Morikawa T, Ninomiya K, Imura K, *et al.* Hepatoprotective triterpenes from traditional Tibetan medicine *Potentilla anserina* [J]. *Phytochemistry*, 2014, 102: 169-181.
- [6] D'Abrosca B, Fiorentino A, Monaco P, *et al.* Radical-scavenging activities of new hydroxylated ursane triterpenes from cv. Annurca apples [J]. *Chem Biodivers*, 2005, 2: 953-958.
- [7] Jia Z J, Liu X Q, Liu Z M. Triterpenoids from *Sanguisorba alpina* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(1): 155-159.
- [8] Amimoto K, Yoshikawa K, Arihara S. Triterpenoid saponins of aquifoliaceous plants. VIII. Ilexosides XXIX-XXXII from the leaves of *Ilex rotunda* Thunb. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(12): 3138-3142.
- [9] 褚 良, 王立波, 张 哲. 藏药蕨麻的化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2008, 10(3): 10-12.
- [10] Huang P, Karagianis G, Wei S X, *et al.* Triterpene acids from *Toddalia asiatica* [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2005, 17(4): 404-408.
- [11] Sun W, Zhang Z L, Liu X, *et al.* Terpene glycosides from the roots of *Sanguisorba officinalis* L. and their hemostatic activities [J]. *Molecules*, 2012, 17: 7629-7636.
- [12] 罗 舟, 苏明智, 颜 鸣, 等. 蒙古黄芪的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(3): 458-462.