

猕猴桃藤山柳化学成分研究

肖世基¹, 郭大乐², 何达海³, 夏兵², 陈放⁴, 丁立生², 周燕^{2*}

1. 遵义医学院药学院, 贵州 遵义 563000
2. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041
3. 西南民族大学化学与环境保护工程学院, 四川 成都 610041
4. 四川大学生命科学学院, 四川 成都 610064

摘要: 目的 研究我国特有药用植物猕猴桃藤山柳 *Clematoclethra scandens* subsp. *actinidioides* 的化学成分。方法 采用各种柱色谱及制备液相色谱分离纯化, 经理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从猕猴桃藤山柳茎叶甲醇提取物中分离得到 19 个化合物, 分别鉴定为夏枯草皂苷 A (1)、9-hydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9-O-β-D-glucopyranoside (2)、山柰酚-3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷 (3)、槲皮素-3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷 (4)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (5)、金丝桃苷 (6)、1,3,6-三-O-没食子酰-β-D-吡喃葡萄糖苷 (7)、1,2,3,6-四-O-没食子酰-β-D-吡喃葡萄糖苷 (8)、儿茶素 (9)、槲儿茶素 (10)、原花青素 B3 (11)、原儿茶酸 (12)、丁香酸 (13)、香草酸 (14)、7-羰基贝壳杉烯内酯 (15)、豆甾-3,6-二酮 (16)、豆甾-4-烯-3,6-二酮 (17)、蒲公英赛烷醇 (18)、β-谷甾醇 (19)。结论 化合物 1~12、16 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 猕猴桃藤山柳; 夏枯草皂苷 A; 槲皮素-3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷; 金丝桃苷; 原儿茶酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)03-0383-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.03.005

Chemical constituents of *Clematoclethra scandens* subsp. *actinidioides*

XIAO Shi-ji¹, GUO Da-le², HE Da-hai³, XIA Bing², CHEN Fang⁴, DING Li-sheng², ZHOU Yan²

1. School of Pharmacy, Zunyi Medical University, Zunyi 563000, China
2. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China
3. College of Chemistry and Environment Protection Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China
4. College of Life Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China

Abstract: Objective To further study the chemical constituents of *Clematoclethra scandens* subsp. *actinidioides*. **Methods** The compounds were isolated and purified by chromatographic methods such as silica gel column chromatography and preparative HPLC, and their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectral data. **Results** Nineteen compounds were isolated and identified as vulgarsaponin A (1), 9-hydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9-O-β-D-glucopyranoside (2), kaempferol-3-O-α-L-rhamnopyranoside (3), quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside (4), quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside (5), hyperoside (6), 1,3,6-tri-O-galloyl-β-D-glucopyranoside (7), 1,2,3,6-tetra-O-galloyl-β-D-glucopyranoside (8), catechin (9), galocatechin (10), procyanidin B3 (11), protocatechuic acid (12), syringic acid (13), vanillic acid (14), 7-oxokaurenolide (15), stigmast-3,6-dione (16), stigmast-4-en-3,6-dione (17), taraxerol (18), and β-sitosterol (19). **Conclusion** Compounds 1—12, and 16 are isolated from the plant of *Clematoclethra* Maxim. for the first time.

Key words: *Clematoclethra scandens* (Franch.) Maxim. subsp. *actinidioides* Y. C. Tang et Q. Y. Xiong; vulgarsaponin A; quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside; hyperoside; protocatechuic acid

猕猴桃藤山柳 *Clematoclethra scandens* (Franch.) Maxim. subsp. *actinidioides* Y. C. Tang et Q. Y. Xiong 为藤山柳 *Clematoclethra scandens* 的 1 个亚种, 也

曾独立为 1 个种 *C. actinidioides* Maxim, 是猕猴桃科 (Actinidiaceae) 中我国特有的藤山柳属 *Clematoclethra* Maxim. 植物, 主要分布于陕西、甘肃、

收稿日期: 2015-11-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21302180、21572219、21572221、31560102)

作者简介: 肖世基, 男, 博士, 主要从事天然药物化学研究。E-mail: sjxiao@zmc.edu.cn

*通信作者 周燕, 研究员。E-mail: zhouyan@cib.ac.cn

宁夏、四川、贵州和云南,生长于山坡林缘或沟旁,其根作为药用,具有清热解毒、活血化瘀和消肿止痛的功效,可用于治疗吐血、带下病、经闭、慢性肝炎、风湿关节痛和疝气^[1]。张晓蓉等^[2-3]报道过藤山柳根茎的化学成分,郭辉等^[4]从该植物茎叶中分离得到了黄酮和羽扇豆烷型三萜。本课题组从其茎叶甲醇提取物的醋酸乙酯萃取部位分离得到一些三萜及其皂苷^[5-6]。猕猴桃藤山柳主要以根作为药用,为了阐明其根和地上部分化学成分的差异,指导民间科学用药,本实验进一步对其茎叶甲醇提取物的正丁醇萃取部位和石油醚萃取部位进行了分离纯化,从中分离得到 19 个化合物,分别鉴定为夏枯草皂苷 A (vulgarsaponin A, **1**)、9-hydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9- β -D-glucopyranoside (**2**)、山柰酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷 (kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranoside, **3**)、槲皮素-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷 (quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside, **4**)、槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside, **5**)、金丝桃苷 (hyperoside, **6**)、1,3,6-三-O-没食子酰- β -D-吡喃葡萄糖苷 (1,3,6-tri-O-galloyl- β -D-glucopyranoside, **7**)、1,2,3,6-四-O-没食子酰- β -D-吡喃葡萄糖苷 (1,2,3,6-tetra-O-galloyl- β -D-glucopyranoside, **8**)、儿茶素 (catechin, **9**)、槲儿茶素 (gallocatechin, **10**)、原花青素 B3 (procyanidin B3, **11**)、原儿茶酸 (protocatechuic acid, **12**)、丁香酸 (syringic acid, **13**)、香草酸 (vanillic acid, **14**)、7-羧基贝壳杉烯内酯 (7-oxokaurenolide, **15**)、豆甾-3,6-二酮 (stigmast-3,6-dione, **16**)、豆甾-4-烯-3,6-二酮 (stigmast-4-en-3,6-dione, **17**)、蒲公英赛烷醇 (taraxerol, **18**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **19**)。其中,化合物 **1**~**12**、**16** 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器及材料

Finnigan LCQ^{DECA} 型质谱仪 (美国菲尼根公司); Bruker AV-600 型核磁共振仪 (德国布鲁克公司); LC3000 型高效液相色谱仪 (北京创新通恒公司); HPLC 柱 (Daisogel C₁₈, 250 mm×30 mm, 10 μ m); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为 Merck 公司产品。

药材采自重庆市南川金佛山,由重庆市药物种植研究所易思荣研究员鉴定为猕猴桃藤山柳 *Clematoclethra scandens* (Franch.) Maxim. subsp.

actinidioides Y. C. Tang et Q. Y. Xiong 的茎叶。

2 提取与分离

猕猴桃藤山柳茎叶干质量 12 kg,粉碎后用甲醇常温浸泡提取 3 次,每次 10 d,减压浓缩得浸膏 745 g,将其分散于 2.5 L 水中,先后用石油醚、醋酸乙酯萃取和正丁醇萃取。正丁醇萃取物经硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 95:5→1:10 梯度洗脱) 分为 5 个部分 Fr. 1~5。Fr. 1 经硅胶柱色谱反复分离纯化得到化合物 **2** (10 mg) 和 **9** (80 mg)。Fr. 2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇洗脱) 分为 4 段 Fr. 2.1~2.4, Fr. 2.3 经 RP-HPLC 纯化得到化合物 **1** (5 mg)。Fr. 3 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇洗脱) 分为 3 段 Fr. 3.1~3.3, Fr. 3.2 经 RP-HPLC 分离得到化合物 **3** (8 mg)、**4** (15 mg)、**5** (12 mg) 和 **6** (20 mg); Fr. 3.3 经 RP-HPLC 分离得到化合物 **10** (20 mg)、**11** (28 mg)、**12** (17 mg)。Fr. 4 经硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 10:1→2:1) 分为 5 段 Fr. 4.1~4.5, Fr. 4.3 经 RP-HPLC 分离得到化合物 **13** (11 mg)、**14** (14 mg); Fr. 4.4 经 RP-HPLC 分离得到化合物 **7** (16 mg) 和 **8** (28 mg)。石油醚萃取物经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱) 分为 6 个部分。第 1 部分经硅胶柱反复分离得到化合物 **18** (120 mg)。第 2 部分分析出沉淀得到化合物 **19** (630 mg)。第 3 部分经硅胶柱反复分离得到化合物 **16** (30 mg) 和 **17** (50 mg)。第 4 部分分析出沉淀,经石油醚-醋酸乙酯重结晶得到化合物 **15** (200 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 673 [M+Na]⁺, HR-ESI-MS m/z : 673.391 5 [M+Na]⁺ (C₃₆H₅₈O₁₀Na⁺, 计算值 673.392 2)。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 5.43 (1H, brs, H-12), 4.58 (1H, brs, H-3), 4.46 (1H, m, H-2), 4.11, 3.83 (各 1H, d, J = 10.8 Hz, H-24), 3.20 (1H, m, H-18), 1.67, 1.16, 1.13, 1.05, 0.88, 0.87 (各 3H, s, 6×-CH₃); glucosyl: 6.25 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-1'), 4.46, 4.36 (各 1H, m, H-6'), 4.31 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-4'), 4.28 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-3'), 4.20 (1H, m, H-2'), 4.02 (1H, m, H-5'); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 176.4 (C-28), 144.1 (C-13), 122.8 (C-12), 95.7 (C-1'), 79.3 (C-5'), 78.9 (C-3'), 74.2 (C-3), 74.1 (C-2'), 71.1 (C-4'), 66.2 (C-2), 65.2 (C-24), 62.2 (C-6'), 49.5 (C-5), 48.2 (C-9), 47.0 (C-17), 46.2 (C-19), 45.1 (C-4), 43.1 (C-1), 42.1 (C-14), 41.7 (C-18), 40.2 (C-8), 38.6 (C-10), 34.0

(C-21), 33.6 (C-7), 33.0 (C-29), 32.5 (C-22), 30.7 (C-20), 28.2 (C-15), 26.0 (C-27), 24.1 (C-11), 23.8 (C-30), 23.6 (C-16), 23.4 (C-23), 19.0 (C-6), 17.5 (C-26), 17.1 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为夏枯草皂苷 A。

化合物 **2**: 白色胶状物(甲醇), ESI-MS m/z : 393 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.89 (1H, s, H-4), 5.75 (1H, dd, $J = 15.2, 9.4$ Hz, H-7), 5.59 (1H, dd, $J = 15.2, 7.4$ Hz, H-8), 4.48 (1H, m, H-9), 4.29 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.85 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-6'), 3.64 (1H, dd, $J = 11.7, 5.7$ Hz, H-6'), 3.30~3.13 (4H, m, H-2'~5'), 2.69 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-6), 2.47 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2), 2.06 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2), 1.98 (3H, s, H-13), 1.29 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-10), 1.03, 0.99 (各 3H, s, H-11, 12); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 202.0 (C-3), 165.6 (C-5), 137.0 (C-8), 131.1 (C-7), 126.2 (C-4), 101.2 (C-1'), 78.4 (C-3'), 78.2 (C-5'), 75.0 (C-2'), 74.8 (C-9), 71.7 (C-4'), 62.9 (C-6'), 56.9 (C-6), 37.2 (C-1), 28.0 (C-12), 27.4 (C-11), 23.9 (C-13), 22.2 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[8], 鉴定化合物 **2** 为 9-hydroxy-megastigma-4,7-dien-3-one-9-O- β -D-glucopyranoside。

化合物 **3**: 黄色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 455 $[M+Na]^+$, 431 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.61 (1H, brs, 5-OH), 7.75 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.29 (1H, brs, H-1''), 3.98 (1H, m, H-2''), 3.46 (1H, m, H-3''), 3.20 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-5''), 3.12 (1H, m, H-4''), 0.79 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 6''-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 471 $[M+Na]^+$, 447 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.65 (1H, brs, 5-OH), 7.30 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.25 (1H, dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, brs, H-8), 6.20 (1H, brs, H-6), 5.26 (1H, brs, H-1''), 3.98 (1H, m, H-2''), 3.51 (1H, dd, $J = 9.2, 3.1$ Hz, H-3''), 3.22 (1H, dd, $J = 9.4, 6.2$ Hz, H-5''), 3.15 (1H, t, $J = 9.3$ Hz, H-4''), 0.82 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, 6''-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为槲皮素-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **5**: 黄色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 300 $[M-164]^-$, 463 $[M-H]^-$, 487 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 7.57 (2H, m, H-2', 6'), 6.85 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6), 5.45 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.61~3.06 (6H, m, H-2''~6'')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 黄色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 487 $[M+Na]^+$, 463 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 7.66 (1H, dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.85 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6), 5.37 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.61~3.06 (6H, m, H-2''~6'')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为金丝桃苷。

化合物 **7**: 灰色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 635 $[M-H]^-$, 483 $[M-152]^-$, 313 $[M-152-170]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.03, 7.03, 7.02 (各 2H, s, galloyl-H-2, 6), 5.73 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-1), 5.66, 5.58 (各 1H, brs, 2, 4-OH), 5.15 (1H, t, $J = 9.4$ Hz, H-3), 4.42 (1H, d, $J = 12.1$ Hz, H-6a), 4.31 (1H, dd, $J = 12.2, 4.7$ Hz, H-6b), 3.82 (1H, m, H-5), 3.58 (2H, m, H-2, 4); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : glucosyl: 94.3 (C-1), 77.3 (C-3), 74.6 (C-5), 70.8 (C-2), 67.7 (C-4), 63.0 (C-6); galloyl: 165.8, 165.4, 164.5 (3C, 3 \times C=O); 145.7, 145.6, 145.5 (6C, 3 \times C-3, 5); 139.2, 138.6, 138.3 (3C, 3 \times C-4); 119.9, 119.3, 118.4 (3C, 3 \times C-1); 109.2, 109.0, 108.7 (6C, 3 \times C-2, 6)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为 1,3,6-三-O-没食子酰- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 棕色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 811 $[M+Na]^+$, 787 $[M-H]^-$, 617 $[M-170]^-$, 465 $[M-170-152]^-$, 313 $[M-170-152-152]^-$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.99, 6.90, 6.88, 6.80 (各 2H, s, H-2''~6''), 6.13 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-1), 5.52 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-3), 5.27 (1H, dd, $J = 9.5, 8.3$ Hz, H-2), 4.45 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-6), 4.38 (1H, dd, $J = 11.2, 4.2$ Hz, H-6), 4.08 (1H, m, H-5), 3.81 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-4); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : glucosyl: 91.9 (C-1), 74.6 (C-3), 74.6 (C-5), 70.7 (C-2), 67.7 (C-4), 62.7 (C-6); galloyl: 165.7, 165.1, 164.7, 164.0 (4C, 4 \times C=O); 145.6, 145.6, 145.4,

145.4 (8C, 4×C-3, 5); 139.6, 139.0, 168.7, 138.6 (4C, 4×C-4); 119.2, 119.0, 118.2, 117.5 (4C, 4×C-1); 109.0, 108.8, 108.8, 108.7 (8C, 4×C-2, 6)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为 1,2,3,6-四-*O*-没食子酰-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 313 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.87 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 6.75 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-5'), 5.97 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 5.90 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 4.60 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2), 4.01 (1H, m, H-3), 2.88 (1H, dd, $J = 16.1, 5.4$ Hz, H-4e), 2.54 (1H, dd, $J = 16.1, 8.1$ Hz, H-4a); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 157.8 (C-9), 157.6 (C-5), 156.9 (C-7), 146.2 (C-3), 146.2 (C-4), 132.3 (C-1'), 120.0 (C-6'), 116.1 (C-5'), 115.3 (C-2'), 100.8 (C-10), 96.3 (C-6), 95.5 (C-8), 82.9 (C-2), 68.8 (C-3), 28.5 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为儿茶素。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 329 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.25 (2H, s, H-2', 6'), 5.88 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 5.69 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 4.82 (1H, d, $J = 4.9$ Hz, 3-OH), 4.42 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-2), 3.91~3.68 (1H, m, H-3), 2.61 (1H, dd, $J = 16.0, 5.2$ Hz, H-4e), 2.34 (1H, dd, $J = 16.0, 7.7$ Hz, H-4a)。以上数据与文献报道一致^[13-14], 故鉴定化合物 **10** 为椴儿茶素。

化合物 **11**: 灰色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 577 [M-H]⁻, 407 [M-170]⁻, 289 [M-288]⁻。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ Major: 6.82, 6.79 (各 2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'u, 2't), 6.72, 6.62 (各 2H, dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, H-6'u, 6't), 6.67, 6.66 (各 2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'u, 5't), 5.83 (2H, s, H-6t), 5.65, 5.59 (各 2H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6u, 8u); Minor: 6.59, 6.53 (各 1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'u, 2't), 6.28, 5.93 (各 1H, dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, H-6'u, 6't), 6.56, 6.48 (各 1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'u, 5't), 5.97 (1H, s, H-6t), 5.73, 5.56 (各 1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6u, 8u); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ Major: 157.5 (C-8au), 156.3 (C-7u), 155.7 (C-5u), 154.7 (C-5t), 153.8 (C-7t), 153.5 (C-8at), 145.1 (C-4'u), 144.9 (C-4't), 144.9 (C-3'u), 144.8 (C-3't), 131.1 (C-1'u), 131.0 (C-1't), 119.7 (C-6'u), 119.1 (C-6't), 115.5 (C-2'u), 115.3 (C-5't), 115.2 (C-5'u), 115.1 (C-2't), 108.6 (C-8t), 106.4 (C-4au), 99.2

(C-4at), 96.2 (C-6u), 96.2 (C-8u), 94.5 (C-6t), 82.8 (C-2u), 81.6 (C-2t), 71.3 (C-3u), 66.9 (C-3t), 37.4 (C-4u), 29.6 (C-4t); Minor: 157.4 (C-8au), 156.0 (C-7u), 155.7 (C-5u), 154.5 (C-5t), 153.6 (C-7t), 153.3 (C-8at), 144.8 (C-4'u), 144.4 (C-4't), 144.3 (C-3'u), 144.1 (C-3't), 131.3 (C-1'u), 130.6 (C-1't), 119.0 (C-6'u), 117.7 (C-6't), 116.1 (C-2'u), 115.3 (C-5't), 115.2 (C-5'u), 114.8 (C-2't), 108.0 (C-8t), 106.0 (C-4au), 100.1 (C-4at), 96.1 (C-6u), 95.1 (C-8u), 95.1 (C-6t), 82.6 (C-2u), 80.7 (C-2t), 71.8 (C-3u), 67.1 (C-3t), 37.5 (C-4u), 28.4 (C-4t)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为原花青素 B3。

化合物 **12**: 白色晶体 (氯仿-甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.31 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.27 (1H, dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 167.6 (-COOH), 150.2 (C-4), 145.1 (C-3), 122.2 (C-6), 121.9 (C-1), 116.8 (C-2), 115.4 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为原儿茶酸。

化合物 **13**: 白色晶体 (氯仿-甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.19 (2H, s, H-2, 6), 3.78 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 167.5 (-COOH), 147.7 (C-3, 5), 140.4 (C-4), 120.6 (C-1), 107.1 (C-2, 6), 56.2 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为丁香酸。

化合物 **14**: 白色晶体 (氯仿-甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.43 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 7.42 (1H, s, H-2), 6.83 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 3.78 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 167.5 (-COOH), 151.3 (C-4), 147.5 (C-3), 123.7 (C-6), 121.8 (C-1), 115.3 (C-2), 112.9 (C-5), 55.8 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[18], 鉴定化合物 **14** 为香草酸。

化合物 **15**: 白色针状晶体 (石油醚-醋酸乙酯), 硫酸乙醇显红色, ESI-MS m/z : 337 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.06, 4.90 (各 1H, s, H-17), 4.85 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-6), 1.31 (3H, s, 18-CH₃), 0.70 (3H, s, 20-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 208.8 (C-7), 179.8 (C-19), 156.7 (C-16), 108.0 (C-17), 76.3 (C-6), 57.0 (C-9), 53.6 (C-8), 52.6 (C-5), 48.0 (C-15), 41.4 (C-4), 37.3 (C-13), 35.2 (C-10), 34.4 (C-1), 31.8 (C-14), 31.7 (C-12), 28.8 (C-3), 26.3 (C-18), 17.8 (C-11), 16.9 (C-2), 15.6

(C-20)。以上数据与文献报道一致^[2]，鉴定化合物**15**为7-羧基贝壳杉烯内酯。

化合物**16**：白色针状晶体（石油醚-醋酸乙酯），硫酸乙醇显紫红色，ESI-MS m/z : 451 $[M+Na]^+$, 427 $[M-H]^-$ 。 ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 211.2 (C-6), 209.1 (C-3), 57.6 (C-5), 56.6 (C-17), 56.1 (C-14), 53.5 (C-9), 46.6 (C-7), 45.8 (C-24), 43.0 (C-13), 41.3 (C-10), 39.4 (C-2), 38.1 (C-1), 38.1 (C-12), 37.4 (C-8), 37.0 (C-4), 36.1 (C-20), 33.9 (C-22), 29.2 (C-25), 28.0 (C-16), 26.1 (C-23), 24.0 (C-15), 23.1 (C-28), 21.7 (C-11), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 18.7 (C-21), 12.6 (C-18), 12.0 (C-19), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[19]，故鉴定化合物**16**为豆甾-3,6-二酮。

化合物**17**：白色晶体（石油醚-醋酸乙酯），ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.17 (1H, d, $J = 0.6$ Hz, H-4), 1.17 (3H, s, 17- CH_3), 0.93 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, 21- CH_3), 0.72 (3H, s, 18- CH_3)； ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 202.3 (C-6), 199.4 (C-3), 161.1 (C-5), 125.4 (C-4), 56.6 (C-17), 55.9 (C-14), 51.0 (C-9), 46.8 (C-7), 45.8 (C-24), 42.6 (C-13), 39.8 (C-10), 39.2 (C-12), 36.0 (C-20), 35.6 (C-1), 34.2 (C-8), 34.0 (C-2), 33.9 (C-22), 29.2 (C-16), 28.0 (C-25), 26.1 (C-23), 24.0 (C-15), 20.9 (C-11), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 18.7 (C-21), 17.5 (C-19), 12.0 (C-18), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[19]，故鉴定化合物**17**为豆甾-4-烯-3,6-二酮。

化合物**18**：白色粉末（石油醚-醋酸乙酯），硫酸乙醇显紫红色，和对照品蒲公英赛烷醇比较，不同的溶剂体系 Rf 值一致，鉴定化合物**18**为蒲公英赛烷醇。

化合物**19**：白色粉末（氯仿-甲醇），与对照品 β -谷甾醇共薄层，不同溶剂体系 Rf 值一致，鉴定化合物**19**为 β -谷甾醇。

参考文献

[1] 张惠源, 张志英. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学

出版社, 1994.

- [2] 张晓璐, 丁立生, 彭树林, 等. 藤山柳的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 1999, 12(3): 38-41.
- [3] 张晓璐, 彭树林, 丁立生, 等. 藤山柳根茎中的三萜成分 [J]. 药学学报, 2001, 36(12): 910-916.
- [4] 郭辉. 猕猴桃藤山柳、火烧花和皱叶黄杨的化学成分研究 [D]. 成都: 中国科学院成都有机化学研究所, 2005.
- [5] 肖世基, 何达海, 丁立生, 等. 猕猴桃藤山柳茎叶中的三萜化合物 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(3): 358-361.
- [6] Xiao S J, Chen F, Ding L S, *et al.* A new ursane-type triterpenoid saponin from the aerial parts of *Clematoclethra scandens* subsp. *actinidioides* [J]. *Chin J Nat Med*, 2015, 13(1): 65-68.
- [7] 田晶, 肖志艳, 陈雅研, 等. 夏枯草皂苷 A 的结构鉴定 [J]. 药学学报, 2000, 35(1): 29-31.
- [8] Ito A, Yasumoto K, Kasai R, *et al.* A sterol with an unusual side chain from *Anoectochilus koshunensis* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(6): 1465-1467.
- [9] 沈进, 梁健, 彭树林, 等. 星状风毛菊的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(5): 391-394.
- [10] 吴慧星, 李晓帆, 王乃利, 等. 番石榴叶中抗氧化活性成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(10): 1593-1597.
- [11] Okuda T, Yoshida T, Hatano T. New methods of analyzing tannins [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(1): 1-31.
- [12] 刘戎, 丁立生, 陈能煜, 等. 灰毛泡根部的化学成分 [J]. 中草药, 2003, 34(5): 394-396.
- [13] 王青虎, 吴杰斯, 荣君. 鄂尔多斯半日花化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(18): 2607-2610.
- [14] 杨鑫, 梁锐君, 洪爱华, 等. 野生余甘子树皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(2): 170-174.
- [15] 朱珊. 固公果根活性成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2008.
- [16] 郑丹, 张晓琦, 王英, 等. 滇桂艾纳香地上部分的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(6): 421-424.
- [17] 覃日懂, 程伟, 张庆英, 等. 红背叶中酚酸类成分研究 [J]. 药学学报, 2012, 47(7): 926-929.
- [18] 陈泉, 吴立军, 阮丽军. 中药淡竹叶的化学成分研究 (II) [J]. 沈阳药科大学学报, 2002, 19(4): 257-259.
- [19] Gerca M, Monaco P, Previtera L. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(6): 1430-1435.