

金线莲化学成分的研究

王 勇*, 陈 硕, 卢端萍, 张丽蓉

福建省食品药品质量检验研究院, 福建 福州 350001

摘要: 目的 研究金线莲 *Anoectochilus roxburghii* 的化学成分。方法 利用正相硅胶、D101 大孔吸附树脂、聚酰胺树脂、ODS C₁₈、重结晶及制备高效液相色谱进行分离纯化, 根据波谱数据及理化性质进行结构鉴定。结果 从金线莲全草中分离得到 19 个化合物, 分别鉴定为 (22E, 24Z)-24-异丙烯基-22-脱氢胆甾醇 (1)、anoectosterol (2)、甾甾醇 (3)、β-谷甾醇 (4)、赫尔西酚 (5)、moscatin (6)、5,3'-二羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮 (7)、亚油酸 (8)、8,9-环氧-1,11,14-三烯 (9)、香草乙酮 (10)、对羟基苯甲醛 (11)、对羟基苯乙酮 (12)、5-羟基-3',4',7'-三甲氧基黄酮醇-3-O-β-D-芸香糖苷 (13)、异鼠李素-3-O-刺槐双糖苷 (14)、β-腺苷 (15)、异鼠李素-3-O-β-龙胆双糖苷 (16)、loroglossin (17)、corchoinoside C (18)、对羟基苯甲醇 (19)。结论 化合物 1、16、19 为首次从兰科植物中得到, 化合物 5~7、10、12 为首次从开唇兰属植物中得到, 化合物 9、15、18 为首次从该植物中得到。

关键词: 金线莲; (22E, 24Z)-24-异丙烯基-22-脱氢胆甾醇; 赫尔西酚; 香草乙酮; 对羟基苯乙酮; 异鼠李素-3-O-β-龙胆双糖苷
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章** 0253 - 2670(2017)13 - 2619 - 06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.13.006

Chemical constituents of *Anoectochilus roxburghii*

WANG Yong, CHEN Shuo, LU Duan-ping, ZHANG Li-rong

Fujian Institute for Food and Drug Quality Control, Fuzhou 350001, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Anoectochilus roxburghii*. **Methods** The chemical constituents of *A. roxburghii* were separated and purified by silica gel column chromatography, recrystallization, macroreticular resin, polyamide resin, ODS C₁₈, and HPLC. Compound structures were identified by the spectral data and the physical and chemical properties. **Results** From this plant, nineteen compounds were obtained, such as (22E,24Z)-24-isopropenyl-22-dehydrocholesterol (1), anoectosterol (2), stigmasterol (3), β-sitosterol (4), hircinol (5), moscatin (6), 5,3'-dihydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone (7), linoleic acid (8), 8,9-epoxyheptadeca-1,11,14-triene (9), acetovanillone (10), parahydroxybenzaldehyde (11), parahydroxyacetophenone (12), 5-hydroxy-3',4',7'-trimethoxyflavonol-3-O-β-D-rutinoside (13), isorhamnetin-3-O-robinobioside (14), β-adenosine (15), isorhamnetin-3-O-β-gentiobioside (16), loroglossin (17), corchoinoside C (18), and parahydroxybenzylalcohol (19). **Conclusion** Compounds 1, 16, and 19 are isolated from Orchidaceae for the first time; Compounds 5, 6, 7, 10, and 12 are isolated from *Anoectochilus* Bl. for the first time; Compounds 9, 15, and 18 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Anoectochilus roxburghii* (Wall.) Lindl.; (22E,24Z)-24-isopropenyl-22-dehydrocholesterol; hircinol; acetovanillone; parahydroxyacetophenone; isorhamnetin-3-O-β-gentiobioside

金线莲 *Anoectochilus roxburghii* (Wall.) Lindl. 为兰科开唇兰属的一种多年生草本植物, 别名金丝线、金耳环、乌人参、金线虎头蕉、金线入骨消、金钱草等^[1]。金线莲主产于我国福建、广东、广西、海南、四川、贵州、云南等地, 福建是野生金线莲分布最广的一个省份^[2]。金线莲性味平、甘, 在民间的药用范围较广, 多用于治疗糖尿病、肾炎、膀

胱炎、毒蛇咬伤、惊风、遗精、高血压等^[3], 我国目前对金线莲的研究多涉于金线莲的文献考证、组织培养、人工栽培等方面^[4], 在金线莲的植物化学(化学成分的提取、分离、纯化及鉴定), 药材的质量标准等方面的研究较少。近年来金线莲市场较为混乱, 产品质量良莠不齐, 而目前缺乏科学有效的质量标准, 无法对其品质进行科学而有效的评价,

收稿日期: 2016-12-12

*通信作者 王 勇 (1965—), 男, 福建福州人, 硕士学位, 主任药师, 主要从事中药有效成分及质量标准研究。

Tel: (0591)87673283 E-mail: 1767559645@qq.com

严重限制了金线莲的开发及应用。因此寻找金线莲的活性成分或特征性成分,并制定其专属、稳定、科学的质量标准显得尤为重要。本实验对金线莲的化学成分进行了较系统的研究,从中分离得到 19 个化合物,分别鉴定为 (22E, 24 ξ)-24-异丙烯基-22-脱氢胆甾醇 [(22E, 24 ξ)-24-isopropenyl-22-dehydrocholesterol, **1**]、anoectosterol (**2**)、豆甾醇 (stigmasterol, **3**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **4**)、赫尔西酚(hircinol, **5**)、moscatin(**6**)、5,3'-二羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮 (5,3'-dyhydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone, **7**)、亚油酸 (linoleic acid, **8**)、8,9-环氧-1,11,14-三烯 (8,9-epoxyheptadeca-1,11,14-triene, **9**)、香草乙酮 (acetovanillone, **10**)、对羟基苯甲醛 (parahydroxybenzaldehyde, **11**)、对羟基苯乙酮 (parahydroxyacetophenone, **12**)、5-羟基-3',4',7-三甲氧基黄酮醇-3-O- β -D-芸香糖苷 (5-hydroxy-3',4',7-trimethoxyflavonol-3-O- β -D-rutinoside, **13**)、异鼠李素-3-O-刺槐双糖苷 (isorhamnetin-3-O-robinobioside, **14**)、 β -腺苷 (β -adenosine, **15**)、异鼠李素-3-O- β -龙胆双糖苷 (isorhamnetin-3-O- β -gentiobioside, **16**)、loroglossin (**17**)、corchoinoside C (**18**)、对羟基苯甲醇 (parahydroxybenzylalcohol, **19**)。其中,化合物 **1**、**16**、**19** 为首次从兰科植物中得到, **5**~**7**、**10**、**12** 为首次从开唇兰属植物中得到, **9**、**15**、**18** 为首次从该植物中得到。

1 仪器与材料

Bruker AM-600 型核磁共振仪 (德国布鲁克公司, 内标为 TMS), Q-Tof micro YA019 质谱仪 (沃特世公司), ASE350 全自动固液萃取仪 (戴安公司), Hei-VAP Precision 旋转蒸发仪 (德国海道夫公司), 2545 制备液相色谱仪 (沃特世公司), 柱色谱所用正相硅胶及 GF₂₅₄ 硅胶薄层板均为青岛海洋化工厂产品, ODS C₁₈ 填料为 YMC 产品, 提取、柱色谱及重结晶所用有机试剂均为分析纯, 2545 制备液相色谱仪所用有机试剂为色谱纯, 水为纯化水。

金线莲于 2013 年 1 月购于福建竞源生物技术有限公司, 由福建师范大学生命科学学院刘剑秋教授鉴定为兰科开唇兰属植物金线莲 *Anoectochilus roxburghii* (Wall.) Lindl. 的全草, 标本 (JXL20130112) 保存于福建省食品药品质量检验研究院实验室。

2 提取与分离

将干燥的 4.8 kg 金线莲药材粉碎, 过筛, 以 95% 乙醇为提取溶剂, 在 85 °C 温度下, 静态循环萃取

3 次, 每次 8 min, 冲洗体积为 100%, 合并提取液, 滤过, 减压回收溶剂得粗提物浸膏 640 g。取 590 g 浸膏以 4 L 50 °C 热水混悬, 冷却后以等体积的石油醚、醋酸乙酯、水饱和的正丁醇依次进行萃取, 每种溶剂各萃取 3~4 次, 减压回收溶剂得到石油醚部位浸膏 130 g、醋酸乙酯部位浸膏 82 g、正丁醇部位浸膏 103 g。

取石油醚部位浸膏 80 g, 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (1:0、50:1、20:1、10:1、5:1、2:1、1:1、0:1) 进行梯度洗脱, TLC 鉴别及合并流分, 得到 6 个组分 Fr. 1 (5.7 g)、Fr. 2 (26 g)、Fr. 3 (13.7 g)、Fr. 4 (5.0 g)、Fr. 5 (8.9 g)、Fr. 6 (10.5 g)。Fr. 2 (15 g) 以石油醚-醋酸乙酯 (1:0 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱, 进行反复的硅胶柱色谱, 得到化合物 **8** (128 mg)。Fr. 3 (10 g) 以石油醚-醋酸乙酯 (50:1 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱进行硅胶柱色谱, 结合重结晶法, 得到 6 个亚组分 Fr. 3P1~3P6, 以制备高效液相色谱仪 (甲醇-水 97:3) 对其中的 Fr. 3P5 做进一步的纯化, 得到化合物 **1** (10 mg)、**2** (29 mg)、**3** (74 mg)、**4** (49 mg)。Fr. 5 (4.8 g) 以石油醚-醋酸乙酯 (10:1 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱进行反复硅胶柱色谱, 得到 7 个亚组分 Fr. 5P1~5P7, 利用高效制备液相色谱仪 (甲醇-水 85:15) 对其中的 Fr. 5P4 做进一步的纯化, 得到化合物 **5** (9 mg)、**6** (8 mg)、**7** (16 mg)。

取醋酸乙酯部位浸膏 60 g 进行硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (1:0 $\rightarrow$ 0:1) 进行梯度洗脱, TLC 鉴别合并流分, 得到 7 个组分 Fr. 1 (1.2 g)、Fr. 2 (2.6 g)、Fr. 3 (5.9 g)、Fr. 4 (4.1 g)、Fr. 5 (8.9 g)、Fr. 6 (12 g)、Fr. 7 (5.3 g)。Fr. 1 (1.2 g) 以石油醚-醋酸乙酯溶液 (10:1 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱进行反复硅胶柱色谱, 结合高效制备液相色谱仪 (甲醇-水 61:39) 得到化合物 **9** (8 mg)、**10** (21 mg)。Fr. 2 (2.6 g) 以二氯甲烷-甲醇溶液 (10:1 $\rightarrow$ 0:1) 为洗脱液进行硅胶柱色谱, 得到 Fr. 2E1~2E6, 取 Fr. 2E2 组分以石油醚-醋酸乙酯溶液 (50:1 $\rightarrow$ 5:1) 进行洗脱, 得到 5 个亚组分 Fr. 2E2.1~2E2.5, 取其中的 Fr. 2E2.3 经制备高效液相色谱 (甲醇-水 78:22) 得到化合物 **11** (9 mg)。Fr. 2E3 以二氯甲烷-甲醇溶液 (100:1~10:1) 进行洗脱, 得到 Fr. 2E3.1~2E3.3, 取其中的 Fr. 2E3.3 结合制备高效液相色谱仪 (甲醇-水 55:45) 分离, 得到化合物 **12** (23 mg)。Fr. 5 (8.9 g) 以二氯甲烷-甲醇溶液 (20:1~5:1)

进行反复硅胶柱色谱,得到 Fr. 5E1~5E7,其中 Fr. 5E5 以 ODS C₁₈ 为填料,以甲醇-水溶液(1:10→5:1)进行洗脱,结合制备高效液相色谱仪(甲醇-水 38:62)对从中得到的 Fr. 5E5.5 做进一步的纯化与收集,得到化合物 **13** (21 mg); Fr. 5E6 以 ODS C₁₈ 为填料,以甲醇-水溶液(1:10→1:0)进行梯度洗脱,得到不同组分,以高效制备液相色谱(甲醇-水 35:65)对从中得到的 Fr. 5E6.2 做进一步的纯化与收集,得到化合物 **14** (13 mg)。

取正丁醇部位浸膏 70 g,以纯化水溶解,滤过,上样于 D101 大孔吸附树脂,以甲醇-水(0:1、30:70、50:50、90:10)进行梯度洗脱,得到水洗脱组分 24 g、30%乙醇洗脱组分 12 g、50%乙醇洗脱组分 5.3 g、90%乙醇洗脱组分 2.9 g。将 30%乙醇洗脱组分 12 g 以纯水溶解,滤过,滤液上样于聚酰胺,以甲醇-水溶液(1:10→1:0)进行梯度洗脱,得到 4 个组分 Fr. 1~4。将 Fr. 1 (2.2 g)、Fr. 2 (2.7 g)、Fr. 3 (1.5 g) 及 Fr. 4 (1.2 g) 利用 ODS C₁₈ 填料及高效制备液相色谱仪进行分离纯化,得到化合物 **15** (17 mg)、**16** (8 mg)、**17** (9 mg)、**18** (40 mg)、**19** (21 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), EI-MS m/z : 424.2 [M]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.35 (1H, dd, J = 5.0, 2.0 Hz, H-6), 5.20 (1H, m, H-22), 5.20 (1H, m, H-23), 4.69 (1H, brs, H-29 β), 4.67 (1H, brs, H-29 α), 3.53 (1H, m, H-3), 1.65 (3H, s, H-30), 1.02 (3H, s, H-19), 1.01 (3H, d, J = 5.0 Hz, H-21), 0.86 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-26), 0.84 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-27), 0.69 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 148.2 (C-28), 140.8 (C-5), 137.5 (C-22), 128.6 (C-23), 121.7 (C-6), 110.8 (C-29), 71.8 (C-3), 56.84 (C-24), 56.76 (C-14), 56.5 (C-17), 50.2 (C-9), 42.3 (C-4), 42.2 (C-13), 40.2 (C-20), 39.7 (C-12), 37.3 (C-1), 36.5 (C-10), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 31.6 (C-2), 29.7 (C-25), 28.2 (C-16), 24.4 (C-15), 21.1 (C-21), 21.0 (C-11), 20.8 (C-27), 20.3 (C-30), 19.5 (C-26), 19.3 (C-19), 12.2 (C-18)。以上数据与文献对照基本一致^[5], 鉴定化合物 **1** 为 (22E,24 ξ)-24-异丙烯基-22-脱氢胆甾醇。

化合物 **2**: 白色晶体(石油醚-醋酸乙酯), ESI-MS m/z : 425.5 [M+H]⁺, 447.4 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.35 (1H, brd, J = 5.0

Hz, H-6), 5.22 (1H, dd, J = 15.5, 8.5 Hz, H-22), 5.14 (1H, dd, J = 15.0, 8.0 Hz, H-23), 4.73 (2H, d, J = 1.5 Hz, H-27), 3.52 (1H, m, H-3), 2.41 (1H, dd, J = 14.0, 8.0 Hz, H-24), 1.01 (3H, s, H-19), 1.01 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-30), 1.00 (3H, d, J = 4.5 Hz, H-21), 0.84 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-29), 1.45 (2H, m, H-28), 0.69 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 154.4 (C-25), 140.7 (C-5), 137.1 (C-22), 130.5 (C-23), 121.7 (C-6), 106.8 (C-27), 71.8 (C-3), 56.8 (C-14), 55.8 (C-17), 51.2 (C-24), 50.1 (C-9), 42.3 (C-4), 42.2 (C-13), 40.2 (C-20), 39.6 (C-12), 37.2 (C-1), 36.5 (C-10), 31.8 (C-7), 31.8 (C-8), 106.8 (C-27), 28.7 (C-16), 26.2 (C-28), 26.9 (C-26), 24.3 (C-15), 21.0 (C-11), 19.4 (C-19), 20.8 (C-21), 12.3 (C-30), 12.3 (C-29), 12.0 (C-18)。以上数据与文献对照基本一致^[6], 鉴定此化合物为 anoetosterol。

化合物 **3**: 白色晶体(石油醚-醋酸乙酯), ESI-MS m/z : 413.1 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.35 (1H, brd, J = 5.0 Hz, H-6), 5.15 (1H, dd, J = 15.0, 8.5 Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, J = 15.0, 8.5 Hz, H-23), 3.53 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, d, J = 8.5 Hz), 1.01 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, t, J = 6.0 Hz, H-29), 0.85 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-26), 0.80 (3H, d, J = 7.5 Hz, H-27), 0.70 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 140.8 (C-5), 138.4 (C-22), 129.2 (C-23), 121.8 (C-6), 71.8 (C-3), 56.9 (C-14), 55.9 (C-17), 51.2 (C-24), 50.1 (C-9), 42.3 (C-4), 42.2 (C-13), 40.6 (C-20), 39.7 (C-12), 37.2 (C-1), 36.5 (C-10), 31.9 (C-2,7,8), 31.7 (C-25), 29.0 (C-16), 25.4 (C-28), 24.4 (C-15), 21.2 (C-21), 21.2 (C-11), 21.0 (C-26), 19.8 (C-19), 19.0 (C-27), 12.3 (C-29), 12.1 (C-18)。以上数据与文献对照基本一致^[7], 鉴定此化合物为豆甾醇。

化合物 **4**: 白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), ESI-MS m/z : 415.6 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.36 (1H, m, H-6), 3.52 (1H, m, H-3), 1.00 (CH₃, s, H-19), 0.91 (CH₃, d, J = 9.0 Hz, H-21), 0.68 (CH₃, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 71.9 (C-3), 56.9 (C-14), 56.2 (C-17), 50.2 (C-9), 45.9 (C-24), 42.4 (C-4), 42.4 (C-13), 39.9 (C-12), 37.4 (C-1), 36.6 (C-10), 36.3 (C-20), 34.1 (C-22), 32.1 (C-2), 32.1 (C-8), 31.8 (C-7), 29.2 (C-25), 28.4 (C-16), 26.2 (C-23), 24.4

(C-15), 23.2 (C-28), 21.2 (C-11), 19.9 (C-26), 19.6 (C-19), 19.2 (C-27), 18.9 (C-21), 12.2 (C-29), 12.0 (C-18)。以上数据与文献对照基本一致^[8], 鉴定化合物 **4** 为 β -谷甾醇。

化合物 **5**: 白色固体, ESI-MS m/z : 243.1 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.08 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-7), 6.83 (1H, m, H-8), 6.82 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-6), 6.56 (2H, s, H-1, 3), 3.95 (3H, s, 4-OCH₃), 2.65 (2H, m, H-10), 2.63 (2H, m, H-9); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 158.9 (C-4), 156.8 (C-2), 154.5 (C-5), 144.6 (C-8a), 141.4 (C-10a), 128.4 (C-8), 120.6 (C-7), 118.3 (C-6), 114.7 (C-4a), 110.0 (C-1), 100.2 (C-3), 57.5 (-OCH₃), 32.3 (C-10), 30.4 (C-9)。以上数据与文献对照基本一致^[9], 鉴定化合物 **5** 为 赫尔西酚。

化合物 **6**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 241.1 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.62 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-9), 7.48 (1H, d, J = 10.2 Hz, H-10), 7.46 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-7), 7.42 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6), 7.13 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-8), 7.00 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-1), 6.93 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3), 4.10 (3H, s, 4-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 157.8 (C-4), 156.8 (C-2), 154.9 (C-5), 137.6 (C-10a), 135.4 (C-8a), 129.9 (C-7), 127.6 (C-9), 127.3 (C-10), 121.6 (C-8), 120.0 (C-4b), 117.1 (C-6), 108.1 (C-1), 103.1 (C-3), 58.9 (4-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[10], 鉴定化合物 **6** 为 moscatin。

化合物 **7**: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 343.0 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.76 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.70 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 6.97 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.66 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.35 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.97 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.91 (3H, s, 7-OCH₃), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 180.1 (C-4), 167.4 (C-7), 162.8 (C-9), 158.4 (C-4'), 158.2 (C-5), 151.3 (C-3'), 149.2 (C-2), 139.8 (C-3), 123.8 (C-1'), 122.8 (C-6'), 116.5 (C-2'), 112.8 (C-5'), 106.8 (C-10), 99.0 (C-6), 93.2 (C-8), 60.6 (3-OCH₃), 56.6 (4'-OCH₃), 56.5 (7-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[11], 鉴定化合物 **7** 为 5,3'-二羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮。

化合物 **8**: 无色油状液体, ESI-MS m/z : 279 $[M-H]^-$; 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.37 (4H, m, H-9,

10, 12, 13), 2.80 (2H, m, H-11), 2.36 (2H, m, H-2), 2.07 (4H, m, H-8, 14), 1.66 (2H, m, H-3), 1.21~1.40 (14H, m, H-4~7, 15~17), 0.90 (3H, m, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.6 (C-1), 130.4 (C-13), 130.2 (C-9), 128.2 (C-12), 128.1 (C-10), 34.1 (C-2), 31.7 (C-16), 29.8 (C-7), 29.6 (C-15), 29.4 (C-6), 29.2 (C-5), 29.2 (C-4), 27.4 (C-8), 27.3 (C-14), 25.8 (C-11), 24.8 (C-3), 22.8 (C-17), 14.2 (C-18)。以上数据与文献对照基本一致^[12], 鉴定化合物 **8** 为 亚油酸。

化合物 **9**: 粉红色粉末, ESI-MS m/z : 249 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 5.68 (1H, m, H-14), 5.43 (1H, m, H-12), 5.36 (1H, m, H-2), 5.35 (1H, m, H-15), 5.32 (1H, m, H-11), 4.96 (2H, m, H-1), 2.53 (2H, m, H-8, 9), 2.51 (2H, m, H-10), 1.13~2.32 (10H, m, H-3~7), 0.98 (3H, m, H-17); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 139.5 (C-2), 133.8 (C-14), 130.7 (C-12), 129.5 (C-15), 125.4 (C-11), 115.7 (C-1), 56.8 (C-8), 55.1 (C-9), 33.8 (C-3), 29.5 (C-13), 28.1 (C-7), 27.3 (C-6), 26.1 (C-4), 25.1 (C-5), 23.8 (C-16), 23.1 (C-10), 13.2 (C-17)。以上数据与文献报道对照基本一致^[13], 鉴定化合物 **9** 为 8,9-环氧-1,11,14-三烯。

化合物 **10**: 淡黄色油状物, ESI-MS: m/z : 167.8 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.57 (1H, dd, J = 1.8, 8.2 Hz, H-6), 7.53 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.85 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 3.90 (3H, s, OCH₃), 2.54 (3H, s, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 199.5 (C-7), 153.8 (C-4), 149.1 (C-3), 130.5 (C-1), 125.2 (C-6), 115.8 (C-5), 111.9 (C-2), 56.4 (OCH₃), 26.2 (C-8)。该化合物波谱数据与文献对照基本一致^[14], 鉴定此化合物为 香草乙酮。

化合物 **11**: 无定形白色粉末, ESI-MS m/z : 121.1 $[M-H]^-$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 9.70 (1H, s, CHO), 7.73 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.92 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 192.8 (CHO), 165.2 (C-4), 133.4 (C-2, 6), 130.3 (C-1), 116.9 (C-3, 5)。以上数据与文献报道对照基本一致^[15], 鉴定化合物 **11** 为 对羟基苯甲醛。

化合物 **12**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 135.1 $[M-H]^-$, 137.5 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.88 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3, 5), 2.52 (3H, s, -CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz,

CD₃OD) δ : 199.5 (C=O), 163.9 (C-4), 131.2 (C-2, 6), 130.2 (C-1), 116.0 (C-3, 5), 26.1 (-CH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[16], 鉴定化合物 **12** 为对羟基苯乙酮。

化合物 **13**: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 675.3 [M+Na]⁺, 687.3 [M+Cl]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.82 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 7.69 (1H, dd, J = 8.4, 1.8 Hz, H-6'), 7.18 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.83 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.32 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.02 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''), 4.53 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-1'''), 3.88 (3H, s, -OCH₃), 3.87 (3H, s, -OCH₃), 3.83 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 178.2 (C-4), 165.2 (C-7), 161.0 (C-5), 156.9 (C-2), 156.1 (C-9), 150.4 (C-4'), 148.5 (C-3'), 132.6 (C-3), 123.2 (C-6'), 121.7 (C-1'), 115.5 (C-5'), 112.3 (C-2'), 105.7 (C-10), 101.2 (C-1''), 100.0 (C-1'''), 97.9 (C-6), 93.1 (C-8), 77.1 (C-3''), 75.8 (C-5''), 74.0 (C-2''), 72.4 (C-4''), 70.5 (C-2'''), 70.4 (C-4'''), 70.3 (C-3'''), 69.1 (C-5'''), 66.8 (C-6''), 17.9 (C-6'''). 以上数据与文献报道对照基本一致^[17], 鉴定化合物 **13** 为 5-羟基-3',4',7-三甲氧基黄酮醇-3-*O*-芸香糖苷。

化合物 **14**: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 623.14 [M-H]⁻, 625.13 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.97 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 7.65 (1H, dd, J = 8.4, 1.8 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.43 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 6.23 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 5.26 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''), 4.56 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-1'''), 3.98 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.60 (1H, m, H-6''a), 3.43~3.22 (9H, m, H-2'', 5'', 6'', 2''', 5'''), 1.21 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-6'''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 179.3 (C-4), 166.1 (C-7), 166.0 (C-9), 158.8 (C-2), 158.5 (C-5), 150.8 (C-4'), 148.3 (C-3'), 135.5 (C-3), 123.9 (C-6'), 123.0 (C-1'), 116.1 (C-5'), 114.6 (C-2'), 105.7 (C-10), 104.6 (C-1''), 102.5 (C-1'''), 99.9 (C-6), 94.9 (C-8), 78.4 (C-3''), 77.6 (C-5''), 75.6 (C-2''), 72.3 (C-4'''), 72.3 (C-2'''), 72.1 (C-3'''), 71.9 (C-4''), 69.8 (C-5'''), 68.5 (C-6''), 56.8 (3'-OCH₃), 17.9 (C-6'''). 以上数据与文献报道对照基本一致^[18], 鉴定化合物 **14** 为异鼠李素-3-*O*-刺槐双糖苷。

化合物 **15**: 白色固体, ESI-MS m/z : 268.1 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.34 (1H, s, H-8), 8.14 (1H, s, H-2), 5.88 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-1'),

5.43 (1H, d, J = 4.2 Hz, 5'-OH), 5.42 (1H, d, J = 3.0 Hz, 2'-OH), 5.18 (1H, d, J = 5.4 Hz, 3'-OH), 4.62 (1H, dd, J = 5.4, 6.0 Hz, H-2'), 4.15 (1H, dd, J = 5.0, 3.0 Hz, H-3'), 3.99 (1H, q, J = 3.3 Hz, H-4'), 3.58 (2H, m, H-5'), 3.45 (2H, s, NH₂); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.6 (C-6), 152.8 (C-2), 149.5 (C-4), 140.4 (C-8), 119.8 (C-5), 88.4 (C-1'), 86.4 (C-4'), 73.9 (C-2'), 71.1 (C-3'), 62.1 (C-5')。以上数据与文献报道对照基本一致^[19], 鉴定化合物 **15** 为 β -腺苷。

化合物 **16**: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 663.3 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.92 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2'), 7.61 (1H, dd, J = 8.4 Hz, 1.8 Hz, H-6'), 6.93 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.42 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.23 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 5.46 (1H, d, J = 7.2 Hz, Glc-2-H-1'''), 4.83 (1H, d, J = 7.8 Hz, Glc-1-H-1''), 3.97 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.2 (C-4), 164.3 (C-7), 161.5 (C-5), 157.1 (C-9), 156.1 (C-2), 149.7 (C-3'), 147.1 (C-4'), 133.2 (C-3), 122.4 (C-6'), 121.2 (C-1'), 115.2 (C-5'), 113.5 (C-2'), 104.5 (C-10), 98.9 (C-6), 93.8 (C-8); Glc-1: 101.2 (C-1''), 76.7 (C-3''), 75.4 (C-5''), 73.5 (C-2''), 70.1 (C-4''), 61.3 (C-6''); Glc-2: 103.3 (C-1'''), 76.5 (C-3'''), 76.4 (C-5'''), 76.0 (C-4'''), 74.5 (C-2'''), 68.2 (C-6'''). 以上数据与文献报道对照基本一致^[20], 鉴定化合物 **16** 为异鼠李素-3-*O*- β -龙胆双糖苷。

化合物 **17**: 白色固体, AB-MS m/z : 777.3 [M+Cl]⁻, 765.5 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.27 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 7'), 7.15 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-4', 6'), 7.07 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3'', 7''), 7.04 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-4'', 6''), 5.05 (1H, d, J = 6.0 Hz, Glc-H-1), 4.97 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-1''b), 5.00 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-1''b), 4.83 (1H, d, J = 6.0 Hz, Glc-H-1'), 4.76 (2H, d, J = 12.0 Hz, H-1'a, 1''a), 4.36 (1H, s, H-3), 1.88 (1H, m, H-6), 1.69 (1H, m, H-5b), 1.63 (1H, m, H-5a), 0.90 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-8), 0.76 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 174.7 (C-1), 172.6 (C-4), 159.3 (C-5''), 159.1 (C-5'), 131.6 (C-3''), 131.2 (C-7''), 130.5 (C-2', 2''), 117.8 (C-4', 6', 4'', 6''), 102.2 (Glc-C-1, 1'), 81.0 (C-2), 78.0 (Glc-C-5, 5'), 77.8 (Glc-C-3, 3'), 77.3 (C-3), 74.8 (Glc-C-2, 2'), 71.3 (Glc-C-4, 4'), 68.0 (C-1', 1''), 62.4 (Glc-C-6, 6'), 45.1 (C-5), 25.1 (C-8),

24.6 (C-6), 24.0 (C-7)。以上数据与文献报道对照基本一致^[21], 鉴定化合物 **17** 为 loroglossin。

化合物 **18**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 409.3 $[M+Na]^+$, 421.3 $[M+Cl]^-$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.96 (1H, d, $J = 15.2$ Hz, H-7), 5.89 (1H, s, H-4), 5.72 (1H, dd, $J = 15.6, 7.2$ Hz, H-8), 4.54 (1H, m, H-9), 4.27 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Glc-H-1'), 3.84 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, Glc-H-6' β), 3.65 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz, Glc-H-6' α), 3.15~3.27 (4H, m, Glc-H-2'~5'), 2.58 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2 β), 2.17 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-2 α), 1.95 (3H, s, H-11), 1.29 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.02 (3H, s, H-12), 0.96 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 201.3 (C-3), 167.3 (C-5), 133.7 (C-7), 133.5 (C-8), 127.4 (C-4), 80.2 (C-6), 74.6 (C-9), 50.6 (C-2), 42.6 (C-1), 24.8 (C-13), 23.1 (C-12), 22.5 (C-10), 19.6 (C-11), 101.2 (C-1'), 78.7 (C-3'), 78.1 (C-5'), 74.8 (C-2'), 71.3 (C-4'), 62.6 (C-6')。以上数据与文献报道对照基本一致^[22], 鉴定化合物 **18** 为 corchoinoside C。

化合物 **19**: 白色晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 123.1 $[M-H]^-$; 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.36 (2H, d, $J = 12.0$ Hz, H-2, 6), 5.93 (2H, d, $J = 12.0$ Hz, H-3, 5), 3.67 (2H, s, 7- CH_2); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 157.9 (C-1), 133.5 (C-4), 129.8 (C-3, 5), 116.1 (C-2, 6), 65.1 (C-7)。以上数据与文献报道对照基本一致^[23], 鉴定化合物 **19** 为对羟基苯甲醇。

参考文献

- [1] 范子南, 肖华山, 范晓红, 等. 金线莲的组织培养研究 [J]. 福建师范大学学报, 1997, 13(2): 82-87.
- [2] 许文江, 陈 裕, 林坤瑞, 等. 药用野生金线莲植物资源的研究 [J]. 福建热作科技, 2000, 25(4): 9-10.
- [3] 福建中医药研究所. 福建药物志 (第二册) [M]. 福州: 福建科技出版社, 1982.
- [4] 关璟, 王春兰, 郭顺星. 福建产金线莲中黄酮苷成分的研究 [J]. 中草药, 2005, 36(10): 1450-1453.
- [5] Echigo S, Hara N, Jeanette G, *et al.* C-24 Stereochemistry of marine sterols: (22E)-24-(isopropenyl)-22-dehydrocholesterol and 24-isopropenylcholesterol [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(10): 1473-1477.
- [6] 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.
- [7] 杨 全, 程轩轩, 郭楚楚, 等. 广金钱草种子的化学成分和 DPPH 自由基清除活性研究 [J]. 中草药, 2015, 46(17): 2517-2521.
- [8] 黄泽豪, 秦路平. 华中五味子藤茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(19): 3374-3378.
- [9] Fisch M H, Flick B H, Arditti J. Structure and antifungal activity of hircinol, loroglossol and orchinol [J]. *Phytochemistry*, 1973, 12(2): 437-441.
- [10] Li Y P, Chen Q, Fang T T, *et al.* Chemical constituents of *Dendrobium chrysotoxum* [J]. *Chem Nat Compd*, 2007, 43(6): 698.
- [11] Dong H, Gou Y L, Cao S G, *et al.* Eicosenones and methylated flavonols from *Amomum koenigii* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(5): 899-902.
- [12] Sabitha G, Bhaskar V, Yadav J S. The first asymmetric total synthesis of (*R*)-tuberolactone, (*S*)-jasmine lactone and (*R*)- δ -decalactone [J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47(4): 8179-8181.
- [13] Binder R G, Benson M, Haddon W F, *et al.* Aplotaxene derivatives from *Cirsium arvense* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(3): 1033-1034.
- [14] 段 洁, 李 巍, 胡旭伟, 等. 九子参化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 528-530.
- [15] 刘桂艳, 马双成, 张聿梅, 等. 深绿山龙眼种子化学成分研究 II [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(11): 830-832.
- [16] 张 玲, 李冬利, 陈玉婵, 等. 南海海洋真菌 *Penicillium* sp. FS60 的次级代谢产物研究 [J]. 中药材, 2012, 35(7): 1091-1094.
- [17] 何春年. 福建金线莲的化学成分研究 [D]. 北京: 中国协和医科大学, 2004.
- [18] 邵 萌, 黄晓君, 孙学刚, 等. 了哥王根茎中的酚性成分及其抗肿瘤活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(6): 851-855.
- [19] Domondon D L, He W, Kimpe N D, *et al.* β -Adenosine, a bioactive compound in grass chaff stimulating mushroom production [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(2): 181-187.
- [20] 王 艳, 陆蕴如. 刺蒺藜化学成分的研究 [J]. 西北药学杂志, 1990, 5(4): 14.
- [21] 李 敏, 郭顺星, 王春兰, 等. 手参块茎化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(22): 1696-1698.
- [22] 赵 青, 李创军, 杨敬芝, 等. 黄皮叶的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(8): 997-1000.
- [23] 张 伟, 宋启示. 贵州大方林下栽培天麻的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(11): 1782-1785.