

女娄化学成分研究

周小菊¹, 李振麟^{1,2,3#}, 李杰¹, 周静^{1,2}, 程梦娟¹, 钱士辉^{1,2,3*}

1. 南京中医药大学附属省中西医结合医院, 江苏 南京 210028

2. 江苏省中医药研究院, 江苏 南京 210028

3. 江苏省农业种质资源保护与利用平台, 江苏 南京 210014

摘要: 目的 对毛茛科铁线莲属植物女娄 *Clematis apiifolia* 的化学成分进行研究。方法 通过硅胶、ODS、凝胶 Sephadex LH-20、HW-40C 等多种色谱分离技术分离和纯化, 利用核磁共振 (NMR) 及质谱等现代波谱学技术鉴定化合物结构。结果 从女娄乙醇提取物中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为常春藤皂苷元 (1)、 α -hederin (2)、sapindoside B (3)、豆甾-22-烯-3 β ,6 β ,9 β -三醇 (4)、pleuchiol (5)、豆甾醇-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (6)、豆甾醇 (7)、毒马草素 (8)、莽草酸 (9)、乙基- α -D-葡萄糖苷 (10)、乙基- β -D-葡萄糖苷 (11)、D-葡萄糖醛酸 (12)、3,5-二羟基-4-戊内酯 (13)、2-醛基-5-羟甲基呋喃 (14)、尿嘧啶 (15)、尿嘧啶核苷 (16)、正二十三烷醇 (17)、正三十烷醇 (18)、正二十六烷酸 (19)、棕榈酸-1-甘油酯 (20)。结论 所有化合物均为首次从女娄中分离鉴定, 其中化合物 3 为首次从铁线莲属植物中分离得到, 化合物 4、5、9~12 为首次从毛茛科植物中分离得到。

关键词: 女娄; 常春藤皂苷元; 豆甾-22-烯-3 β ,6 β ,9 β -三醇; 莽草酸; 乙基- α -D-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)03-0557-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.03.004

Chemical constituents from *Clematis apiifolia*

ZHOU Xiao-ju¹, LI Zhen-lin^{1,2,3}, LI Jie¹, ZHOU Jing^{1,2}, CHENG Meng-juan¹, QIAN Shi-hui^{1,2,3}

1. Affiliated Hospital of Integrated Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028, China

2. Jiangsu Province Academy of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028, China

3. Jiangsu Province Platform for Conservation and Utilization of Agricultural Germplasm, Nanjing 210014, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the stem of the *Clematis apiifolia*. **Methods** A variety of chromatographic methods were applied in isolation and purification including silica gel, ODS, Sephadex LH-20 gel, and HW-40C and so on. Their structures were identified by the nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectrometry and so on. **Results** These compounds were isolated and determined as hederagenin (1), α -hederin (2), sapindoside B (3), stigmast-22-en-3 β , 6 β , 9 β -triol (4), pleuchiol (5), stigmasterol-3-*O*- β -D-glucopyranoside (6), stigmasterol (7), siderin (8), shikimic acid (9), ethyl- α -D-glucopyranoside (10), ethyl- β -D-glucopyranoside (11), D-gulonic acid (12), 3,5-dihydroxyl-4-valerolactone (13), 2-formyl-5-hydroxymethylfuran (14), uracil (15), uridine (16), tricosanol (17), triacontanol (18), hexacosanoic acid (19), and monostearin (20). **Conclusion** All compounds are obtained from *C. apiifolia* for the first time including firstly reported compound 3 from *Clematis* plants and compounds 4, 5, 9—12 from Ranunculaceae family.

Key words: *Clematis apiifolia* DC.; hederagenin; stigmast-22-en-3 β ,6 β ,9 β -triol; shikimic acid; ethyl- α -D-glucopyranoside

女娄药材为毛茛科铁线莲属植物女娄 *Clematis apiifolia* DC. 的全草, 分布于我国江苏南部、江西、福建、浙江等地及朝鲜、日本^[1]。女娄首载于《神农本草经》, 列为上品, 是江苏省习惯用药, 1989

年版《江苏省中药材标准》收载, 其根、茎藤或全株入药, 具有舒经活血、祛风止痛、消食止痢、利尿的功效, 用于筋骨疼痛、牙痛、泻痢脱肛等, 临床用于治疗肠炎、痢疾、甲状腺肿大、风湿关节痛、

收稿日期: 2018-10-05

基金项目: 江苏省科技基础设施建设计划 (BM2014047)

作者简介: 周小菊 (1993—) 女, 江苏南京人, 南京中医药大学硕士研究生。

*通信作者 钱士辉 E-mail: njqsh2005@126.com

#并列第一作者 李振麟 (1982—) 男, 四川南充人, 江苏省中医药研究院助理研究员。

尿路感染、乳汁不下^[2]。目前关于女娄化学成分相关研究报道较少,其所属铁线莲属植物主要含有三萜皂苷、黄酮、香豆素、木脂素、生物碱及其他多种活性成分^[3-4],具有镇痛、抗炎、抗肿瘤、抗氧化、抗关节炎及保肝利胆等作用^[5]。本实验对女娄乙醇提取物的化学成分进行了系统研究,从中分离并鉴定 20 个单体化合物,分别为常春藤皂苷元(hederagenin, **1**)、 α -hederin (**2**)、sapindoside B (**3**)、豆甾-22-烯- $3\beta,6\beta,9\beta$ -三醇(stigmast-22-en- $3\beta,6\beta,9\beta$ -triol, **4**)、pleuchiol (**5**)、豆甾醇-3- O - β -D-葡萄糖苷(stigmasterol-3- O - β -D-glucopyranoside, **6**)、豆甾醇(stimasterol, **7**)、毒马草素(siderin, **8**)、莽草酸(shikimic acid, **9**)、乙基- α -D-葡萄糖苷(ethyl- α -D-glucopyranoside, **10**)、乙基- β -D-葡萄糖苷(ethyl- β -D-glucopyranoside, **11**)、D-葡萄糖醛酸(D-gulonic acid, **12**)、3,5-二羟基-4-戊内酯(3,5-dihydroxyl-4-valerolactone, **13**)、2-醛基-5-羟甲基呋喃(2-formyl-5-hydroxymethylfuran, **14**)、尿嘧啶(uracil, **15**)、尿嘧啶核苷(uridine, **16**)、正二十三烷醇(tricosanol, **17**)、正三十烷醇(triacontanol, **18**)、正二十六烷酸(hexacosanoic acid, **19**)、棕榈酸-1-甘油酯(monostearin, **20**)。所有化合物均为首次从女娄中分离得到,其中化合物 **3** 为首次从铁线莲属植物中分离得到,化合物 **4**、**5**、**9**~**12** 为首次从毛茛科植物中分离得到。

1 仪器与材料

Agilent 1100 系列 LC-MS D Trap 质谱仪; ULTRA SHIELD 400 plus 核磁共振仪(Bruker 公司);柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂);薄层色谱 HSGF₂₅₄ 硅胶板(烟台江友硅胶开发有限公司);凝胶 Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech 公司);MCI 柱色谱材料(Mitsubishi Chemical Corporation 公司, CHP20P, 70~150 μ m);RP-C₁₈ (Merck 公司, 40~63 μ m);HW-40C (Tosoh Corporation Bioscience Division 公司);试剂均为分析纯。

女娄药材采集于宜兴市湖汶镇,经江苏省中医药研究院钱士辉研究员鉴定为毛茛科铁线莲属植物女娄 *Clematis apiifolia* DC. 的干燥地上部分,标本(20160502-1)存放于江苏省中医药研究院中药质量与代谢组研究室。

2 提取与分离

6.0 kg 女娄药材,用 80%、60%、40%乙醇顺次分别渗漉提取 3 次,合并浸提液,减压浓缩,回收

乙醇,得到浸膏 590.0 g。浸膏经 60~100 目硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯-甲醇-水(1:0:0:0, 1:1:0:0, 1:5:0:0, 0:1:0:0, 0:1:1:0, 0:5:5:2, 0:0:1:0)梯度洗脱,薄层色谱(TLC)分析后合并得到 19 个组分 A~N、P~T。E (0.35 g)经薄层硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 200:1 $\rightarrow$ 10:1)洗脱,得到化合物 **18** (88 mg)。F (3 g)经 100~200 目硅胶柱色谱(石油醚-氯仿 15:1 $\rightarrow$ 2:1),再经反复薄层硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 25:1)洗脱,得到化合物 **17** (118 mg)。G (27 g)经反复硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 100:1 $\rightarrow$ 25:1)梯度洗脱,结合 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(石油醚-氯仿-甲醇 2:2:1 洗脱)及重结晶得到化合物 **19** (1 030 mg)和 **8** (29 mg)。合并 H 和 I (10.5 g)经反复硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 6:1 $\rightarrow$ 3:1)梯度洗脱,结合 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(石油醚-氯仿-甲醇 2:2:1 洗脱),得到化合物 **14** (104 mg)和 **20** (33 mg)。J (4.8 g)经薄层硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 50:1 洗脱),得到化合物 **5** (43 mg)。K (9.8 g)经反复硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 50:1)洗脱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)得到化合物 **13** (501 mg)。合并 L 和 M (5 g)经 RP-C₁₈ 柱(20%~100%甲醇-水)梯度洗脱,结合 Sephadex LH-20 凝胶柱(甲醇)洗脱,得到化合物 **9** (15 mg)、**15** (18 mg)、**16** (23 mg),结合薄层硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 10:1 和氯仿-甲醇 50:1 $\rightarrow$ 10:1)洗脱,得到化合物 **4** (32 mg)、**6** (54 mg)、**7** (46 mg)。N (100 g)经 MCI 柱(20%~75%甲醇-水)洗脱得到 13 个组分(N1~N13)。N2 (2 g)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇洗脱),得到化合物 **10** (185 mg)、**11** (139 mg)、**12** (74 mg)。N10 (7.8 g)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)洗脱,结合薄层硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇 25:1 $\rightarrow$ 10:1)梯度洗脱,得到化合物 **2** (272 mg)以及 6 个组分(N1021~N1026)。N1026 通过 HW-40C (甲醇)洗脱得到化合物 **3** (675 mg)。N11 和 N12 的合并物(4 g)经 300~400 目硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(50:1 $\rightarrow$ 10:1)梯度洗脱,得到化合物 **1** (73 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色结晶(氯仿),分子式 C₃₀H₄₈O₄。¹H-NMR (400 MHz, Pyr-*d*₅) δ : 5.50 (1H, brt, *J* = 3.7 Hz, H-12), 4.19 (1H, m, H-3), 3.73 (2H, d, *J* = 10.3 Hz, H-23), 3.29 (1H, dd, *J* = 4.4, 14.0 Hz, H-18), 1.17

(3H, s, H-27), 1.05 (3H, s, H-30), 1.05 (3H, s, H-25), 1.00 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-24), 0.93 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (100 MHz, Pyr- d_5) δ : 146.8 (C-13), 124.9 (C-12), 75.4 (C-3), 69.9 (C-23), 50.6 (C-5), 50.1 (C-9), 48.6 (C-17), 48.4 (C-19), 44.8 (C-4), 44.1 (C-14), 43.9 (C-18), 41.7 (C-8), 40.7 (C-1), 39.2 (C-10), 36.1 (C-21), 35.2 (C-7), 35.1 (C-29), 34.9 (C-22), 32.9 (C-20), 30.3 (C-15), 29.6 (C-2), 28.1 (C-27), 25.8 (C-16), 25.7 (C-11), 25.6 (C-30), 20.5 (C-6), 19.4 (C-26), 17.9 (C-25), 15.0 (C-24)。以上数据与文献报道一致^[6], 鉴定化合物 **1** 为常春藤皂苷元。

化合物 **2**: 白色粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{41}\text{H}_{66}\text{O}_{12}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, Pyr- d_5) δ : 5.45 (1H, brs, H-12), 5.10 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-1'), 4.72 (1H, brs, H-1''), 4.59 (2H, m, H-23), 3.72 (1H, m, H-5'), 1.64 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-6''), 1.22 (3H, s, H-27), 1.05 (3H, s, H-30), 1.01 (3H, s, H-25), 0.99 (3H, s, H-29), 0.93 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (100 MHz, Pyr- d_5) δ : 180.1 (C-28), 144.8 (C-13), 122.6 (C-12), 104.2 (C-1'), 101.6 (C-1''), 81.1 (C-3), 75.9 (C-2'), 74.4 (C-3'), 74.1 (C-4''), 72.5 (C-2''), 72.3 (C-3''), 69.7 (C-5''), 69.1 (C-4'), 65.4 (C-5'), 64.0 (C-23), 48.1 (C-9), 47.7 (C-5), 46.6 (C-17), 46.4 (C-19), 43.5 (C-4), 42.1 (C-14), 42.0 (C-18), 39.8 (C-8), 38.9 (C-1), 36.9 (C-10), 34.2 (C-21), 33.2 (C-22), 33.2 (C-29), 32.9 (C-7), 30.9 (C-20), 28.3 (C-15), 26.1 (C-2), 26.1 (C-27), 23.8 (C-16), 23.7 (C-11), 23.7 (C-30), 18.5 (C-6''), 18.1 (C-6), 16.0 (C-24), 16.0 (C-26), 13.9 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[7], 鉴定化合物 **2** 为 α -hederin。

化合物 **3**: 白色结晶 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{46}\text{H}_{74}\text{O}_{16}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.33 (1H, s, H-1'), 5.48 (1H, brs, H-12), 5.34 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 5.07 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-1'), 1.58 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''), 1.26 (3H, s, H-27), 1.14 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-25), 1.01 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-24), 0.95 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 181.8 (C-28), 145.6 (C-13), 122.5 (C-12), 107.6 (C-1'''), 104.9 (C-1'), 101.5 (C-1''), 83.2 (C-3''), 81.4 (C-3), 78.5 (C-3'''), 75.7 (C-2'), 75.5 (C-2'''), 75.3 (C-3'), 73.1 (C-4''), 72.2 (C-2''), 71.3 (C-4'''), 69.9 (C-4'), 69.9 (C-5''), 67.5 (C-5'''), 66.3 (C-5'), 64.3

(C-23), 48.5 (C-9), 48.0 (C-5), 47.2 (C-17), 47.0 (C-19), 43.9 (C-4), 42.5 (C-14), 42.5 (C-18), 40.0 (C-8), 39.3 (C-1), 37.2 (C-10), 34.7 (C-21), 33.7 (C-7), 33.6 (C-29), 33.2 (C-22), 31.3 (C-20), 28.8 (C-15), 26.6 (C-2), 26.5 (C-27), 24.2 (C-11), 24.2 (C-16), 24.2 (C-30), 18.7 (C-6''), 18.5 (C-6), 17.9 (C-26), 16.4 (C-25), 14.4 (C-24)。以上数据与文献报道一致^[8], 鉴定化合物 **3** 为 sapindoside B。

化合物 **4**: 白色粉末 (乙醇), 分子式 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$; ESI-MS m/z 469.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.18 (1H, dd, $J = 15.1, 8.5$ Hz, H-22), 4.91 (1H, dd, $J = 15.1, 8.5$ Hz, H-23), 4.02 (1H, m, H-3), 3.31 (1H, s, H-6), 1.38 (3H, s, H-19), 1.16 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-17), 0.88 (9H, m, H-26, 27, 29), 0.75 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 35.2 (C-1), 33.4 (C-2), 68.3 (C-3), 43.9 (C-4), 46.6 (C-5), 76.5 (C-6), 33.4 (C-7), 31.6 (C-8), 76.8 (C-9), 39.3 (C-10), 22.3 (C-11), 41.4 (C-12), 43.9 (C-13), 57.5 (C-14), 25.2 (C-15), 30.4 (C-16), 57.5 (C-17), 12.6 (C-18), 17.3 (C-19), 41.9 (C-20), 20.2 (C-21), 139.8 (C-22), 130.5 (C-23), 52.8 (C-24), 33.2 (C-25), 21.7 (C-26), 21.5 (C-27), 26.5 (C-28), 12.8 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[9], 鉴定化合物 **4** 为豆甾-22-烯-3 β ,6 β ,9 β -三醇。

化合物 **5**: 白色结晶 (乙醇), 分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$; ESI-MS m/z : 412.3 $[\text{M}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.35 (1H, t, $J = 4.9$ Hz, H-6), 5.16 (1H, m, H-11), 5.02 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-12), 3.52 (1H, m, H-3), 0.69 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, d, $J = 7.6$ Hz, H-21), 0.84 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-26), 0.78 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, H-27), 0.83 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.4 (C-1), 31.8 (C-2), 71.9 (C-3), 42.3 (C-4), 140.9 (C-5), 121.8 (C-6), 24.5 (C-7), 50.2 (C-8), 51.3 (C-9), 36.6 (C-10), 129.43 (C-11), 138.4 (C-12), 42.5 (C-13), 56.9 (C-14), 24.4 (C-15), 28.3 (C-16), 56.2 (C-17), 12.1 (C-18), 19.5 (C-19), 36.2 (C-20), 18.9 (C-21), 39.9 (C-22), 26.2 (C-23), 46.0 (C-24), 29.0 (C-25), 19.9 (C-26), 19.1 (C-27), 23.2 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[10], 鉴定化合物 **5** 为 pleuchiol。

化合物 **6**: 白色粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{35}\text{H}_{58}\text{O}_6$; ESI-MS m/z : 597.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, Pyr- d_5) δ : 5.33 (1H, m, H-6), 5.16 (1H, dd, $J = 15.2,$

8.4 Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, $J = 15.2, 8.4$ Hz, H-23), 4.87 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, Pyr- d_5) δ : 36.0 (C-1), 29.2 (C-2), 73.9 (C-3), 38.8 (C-4), 140.9 (C-5), 121.6 (C-6), 31.8 (C-7), 31.8 (C-8), 50.1 (C-9), 37.3 (C-10), 21.5 (C-11), 42.2 (C-12), 42.3 (C-13), 56.7 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.6 (C-17), 12.2 (C-18), 19.3 (C-19), 36.7 (C-20), 20.1 (C-21), 138.5 (C-22), 129.3 (C-23), 45.6 (C-24), 29.7 (C-25), 19.5 (C-26), 19.4 (C-27), 23.0 (C-28), 12.5 (C-29), 101.3 (C-1'), 77.2 (C-2'), 77.4 (C-3'), 70.5 (C-4'), 77.2 (C-5'), 61.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[11], 鉴定化合物 **6** 为豆甾醇-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **7**: 白色针晶 (氯仿), 分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$; ESI-MS m/z : 413.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.35 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6), 3.52 (1H, m, H-3), 5.16 (1H, dd, $J = 15.2, 8.5$ Hz, H-22), 5.02 (1H, dd, $J = 15.2, 8.5$ Hz, H-23); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.2 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.2 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.8 (C-16), 56.0 (C-17), 12.0 (C-18), 19.4 (C-19), 40.4 (C-20), 21.2 (C-21), 138.2 (C-22), 129.3 (C-23), 51.2 (C-24), 31.8 (C-25), 21.0 (C-26), 19.0 (C-27), 25.3 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[12], 鉴定化合物 **7** 为豆甾醇。

化合物 **8**: 白色针晶 (氯仿), 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$; ESI-MS m/z : 243 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.66 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.61 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 5.53 (1H, s, H-3), 3.93 (3H, s, 4- OCH_3), 3.83 (3H, s, 7- OCH_3), 2.61 (3H, s, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 163.3 (C-2), 87.7 (C-3), 169.9 (C-4), 138.6 (C-5), 115.8 (C-6), 162.0 (C-7), 98.8 (C-8), 156.8 (C-9), 108.0 (C-10), 56.0 (4- OCH_3), 55.6 (7- OCH_3), 23.6 (5- CH_3)。以上数据与文献报道一致^[13], 鉴定化合物 **8** 为毒马草素。

化合物 **9**: 白色粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, Pyr- d_5) δ : 7.60 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-2), 5.15 (1H, dd, $J = 4.0, 8.5$ Hz, H-3), 4.80 (1H, dd, $J = 6.5, 14.0$ Hz, H-4), 4.42 (1H, dd, $J = 5.0, 8.5$ Hz, H-5), 3.47 (1H, dd, $J = 5.0, 18.5$ Hz, H-6), 3.00 (1H, dd, $J = 6.5, 18.5$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100

MHz, Pyr- d_5) δ : 141.0 (C-1), 132.9 (C-2), 75.1 (C-3), 70.3 (C-4), 69.2 (C-5), 34.4 (C-6), 171.7 (C = O)。以上数据与文献报道一致^[14], 鉴定化合物 **9** 为莽草酸。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 231.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 4.82 (1H, d, $J = 3.7$ Hz, H-1), 1.26 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 100.0 (C-1), 73.4 (C-2), 74.9 (C-3), 71.7 (C-4), 73.5 (C-5), 62.6 (C-6), 64.4 (OCH_2CH_3), 15.2 (OCH_2CH_3)。以上数据与文献报道一致^[15], 鉴定化合物 **10** 为乙基- α -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **11**: 黄色油状物, 分子式 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 231.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 4.30 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1), 1.22 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 103.9 (C-1), 75.0 (C-2), 77.9 (C-3), 71.5 (C-4), 77.7 (C-5), 62.6 (C-6), 66.1 (OCH_2CH_3), 15.4 (OCH_2CH_3)。以上数据与文献报道一致^[16], 鉴定化合物 **11** 为乙基- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **12**: 白色粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$, ESI-MS m/z : 217.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 4.50 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 64.3 (C-1), 72.2 (C-2), 71.4 (C-3), 70.9 (C-4), 70.1 (C-5), 176.1 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[17], 鉴定化合物 **12** 为 *D*-葡萄糖醛酸。

化合物 **13**: 黄色油状物, 分子式 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, ESI-MS m/z : 133.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 2.43 (1H, dd, $J = 2.7, 17.7$ Hz, H-2), 2.96 (1H, dd, $J = 6.9, 17.7$ Hz, H-2), 4.51 (1H, m, H-3), 4.45 (1H, m, H-4), 3.74 (1H, dd, $J = 3.3, 12.3$ Hz, H-5), 3.82 (1H, dd, $J = 12.3, 3.6$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 178.6 (C-1), 38.0 (C-2), 69.6 (C-3), 90.0 (C-4), 62.4 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[18], 鉴定化合物 **13** 为 3,5-二羟基-4-戊内酯。

化合物 **14**: 黄色油状物, 分子式 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 9.56 (1H, s, CHO), 7.42 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-3), 6.62 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-4), 4.65 (2H, s, CH_2); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.4 (CHO), 163.1 (C-2), 124.8 (C-3), 110.8 (C-4), 153.8 (C-5), 57.6 (CH_2)。以上数据与文献报道一致^[19], 鉴定化合物 **14** 为 2-醛基-5-羟甲基呋喃。

化合物 **15**: 黄色粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyr-d_5) δ : 5.82 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 7.53 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Pyr-d_5) δ : 166.0 (C-2), 153.5 (C-4), 101.5 (C-5), 142.4 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[20], 鉴定化合物 **15** 为尿嘧啶。

化合物 **16**: 黄色粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyr-d_5) δ : 5.80 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 8.56 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, rib-1'-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Pyr-d_5) δ : 152.5 (C-2), 164.7 (C-4), 102.7 (C-5), 141.1 (C-6), 90.6 (C-1'), 71.4 (C-2'), 76.3 (C-3'), 86.5 (C-4'), 62.0 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[21], 鉴定化合物 **16** 为尿嘧啶核苷。

化合物 **17**: 白色粉末 (氯仿), 分子式 $\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{O}$; ESI-MS m/z : 339.2 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.64 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1), 1.57 (2H, m, H-2), 0.88 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-23); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 63.1 (C-1), 32.8~22.7 (C-2~22), 14.1 (C-23)。以上数据与文献报道一致^[22], 鉴定化合物 **17** 为正二十三烷醇。

化合物 **18**: 白色粉末 (氯仿), 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$; ESI-MS m/z : 421 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.63 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1), 1.54 (2H, m, H-2), 0.87 (3H, t, $J = 6.4$ Hz, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 63.2 (C-1), 32.9 (C-2), 32.0~29.5 (C-3~27), 25.9 (C-28), 22.8 (C-29), 14.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[23], 鉴定化合物 **18** 为正三十烷醇。

化合物 **19**: 白色粉末 (氯仿), 分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$; ESI-MS m/z : 395.3 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.35 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.21~1.29 (44H, m, $-\text{CH}_2$), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-26); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 178.4 (C-1), 33.9 (C-2), 32.0 (C-3), 29.2~29.8 (C-4~C-23), 24.8 (C-24), 22.8 (C-25), 14.2 (C-26)。以上数据与文献报道一致^[24], 鉴定化合物 **23** 为正二十六烷酸。

化合物 **20**: 白色粉末 (氯仿), 分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_4$; ESI-MS m/z : 331.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.20 (1H, dd, $J = 11.7, 4.6$ Hz, H-1a), 4.14 (1H, dd, $J = 11.6, 6.2$ Hz, H-1b), 3.93 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, m, H-3a), 3.60 (1H, m, H-3b), 2.35 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2'), 1.65 (2H, m, H-15'), 1.26 (24H, d,

$J = 19.2$ Hz, H-3'~14'), 0.88 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-16'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 65.3 (C-1), 70.4 (C-2), 63.5 (C-3), 174.5 (C-1'), 34.3 (C-2'), 32.1 (C-3'), 29.8 (C-4'~8'), 29.7 (C-9'), 29.6 (C-10'), 29.5 (C-11'), 29.4 (C-12'), 29.3 (C-13'), 25.0 (C-14'), 22.8 (C-15'), 14.2 (C-16')。以上数据与文献报道一致^[25], 鉴定化合物 **24** 为棕榈酸-1-甘油酯。

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28卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [2] 朱琳, 周谧, 楚楚. 女娄质量标准研究 [J]. 中国现代中药, 2018, 20(1): 46-48.
- [3] Hao D C, Gu X J, Xiao P G, et al. Chemical and biological research of *Clematis* medicinal resources [J]. *Chin Sci Bull*, 2013, 58(10): 1120-1129.
- [4] Pan L L, Wang X L, Zhang Q Y, et al. Boehmenan, a lignan from the Chinese medicinal plant *Clematis armandii*, induces apoptosis in lung cancer cells through modulation of EGF-dependent pathways [J]. *Phytomedicine*, 2016, 23(5): 468-476.
- [5] Rakesh C, Suresh K, Anupam S. The genus *Clematis* (Ranunculaceae): Chemical and pharmacological perspectives [J]. *J Ethnopharmacol*, 2012, 143(1): 116-150.
- [6] 欧莹宝, 魏明杰, 李贺然, 等. 黄背栎化学成分的研究 [J]. 中草药, 2013, 44(14): 1872-1876.
- [7] Ding Q, Yang L X, Yang H W, et al. Cytotoxic and antibacterial triterpenoids derivatives from *Clematis ganpiniana* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2009, 126(3): 382-385.
- [8] 倪君君, 吴兆华, 高慧媛, 等. 瘤果黑种草子的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(4): 215-219.
- [9] Amaral M D C, Faria A D, Magalhaes A F, et al. Steroids and triterpenes from *Eleocharis acutangula* and *E. sellowiana* (Cyperaceae) [J]. *Phytochem Anal*, 2004, 15(2): 125-129.
- [10] 陈江弢, 杨崇仁. 绿粉蕺本的化学成分研究 [J]. 中药材, 2006, 29(9): 918-919.
- [11] 黄艳萍, 宋家玲, 吴继平, 等. 凉粉草化学成分分离鉴定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(6): 77-81.
- [12] 倪付勇, 温建辉, 李明, 等. 金银花化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(18): 3689-3692.
- [13] Liu Y B, Cheng X R, Qin J J, et al. Chemical constituents of *Toona ciliata* var. *pubescens* [J]. *Chin J Nat Med*, 2011, 9(2): 115-119.
- [14] 袁经权, 周小雷, 王硕, 等. 八角茴香化学成分的研究

- 究 [J]. 中成药, 2010, 32(12): 2123-2126.
- [15] 李云秋, 王 宾, 杨 斌, 等. 南海海绵 *Haliclona* sp. 的化学成分研究 [J]. 热带海洋学报, 2011, 30(1): 124-126.
- [16] Wang X N, Du J C, Tan R X, *et al.* Chemical constituents of basidiomycete *Hydnum repandum* [J]. 中草药, 2005, 36(8): 1126-1130.
- [17] 于泉林, 高文远, 张彦文, 等. 积雪草化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(12): 1182-1184.
- [18] 刘建宇, 周 楠, 宫益霞, 等. 东北铁线莲化学成分分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2016, 26(1): 56-60.
- [19] 牛雪梅, 黎胜红, 纳 智, 等. 疏花毛萼香茶菜的化学成分研究 (英文) [J]. 中草药, 2003, 34(4): 300-303.
- [20] 张鹏耀, 舒任庚, 严喜鸾, 等. 山腊梅化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2017, 52(18): 1594-1596.
- [21] Peng X, Tan L, Yao B, *et al.* Studies on the constituents from the rhizoma of *Alisma orientalis* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 1999, 8(3): 173-174.
- [22] 石磊岭, 郭宝林, 李广志, 等. 天山假狼毒地上部分化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(1): 74-78.
- [23] 罗 超, 陈 重, 张文芳, 等. 蛇足石杉化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2407-2409.
- [24] 翟 城, 乐世俊, 林 航, 等. 红花化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(13): 1872-1877.
- [25] 张艳军, 聂 辉, 周德雄, 等. 桂野桐化学成分的研究 [J]. 中草药, 2017, 48(11): 2172-2176.