

苏藿香化学成分研究

贾瑞芳^{1,2}, 刘荷秀^{1,2}, 黄美玲^{1,2}, 李振麟^{1,2,3*}, 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 研究苏藿香 *Agastache rugosa* 地上部分的化学成分。方法 采用反复硅胶柱色谱、反相 C₁₈ 色谱柱、Sephadex LH20 凝胶柱色谱、高效液相色谱及中低压半制备液相色谱等色谱分离技术对其化学成分进行分离纯化, 通过 MS、NMR 等波谱数据结合理化性质鉴定化合物结构。结果 从苏藿香地上部分 75%乙醇提取物中分离得到了 19 个化合物, 分别鉴定为刺槐素 (1)、芹菜素 (2)、香叶木素 (3)、滨藜黄素 (4)、acidoflavanone (5)、木犀草素 (6)、田蓟苷 (7)、藿香苷 (8)、乙基迷迭香酸 (9)、熊果酸 (10)、山楂酸 (11)、乙酰熊果酸 (12)、2 α ,3 α ,23-trihydroxylurs-12,20(30)-dien-28-oi acid (13)、2 α ,3 α -dihydroxylurs-12-en-28-oi acid (14)、2 α ,3 α ,23-trihydroxylurs-12-en-28-oi acid (15)、豆甾醇 (16)、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (17)、肉豆蔻酸 (18)、棕榈酸 (19)。结论 化合物 3~6、9、12~17 首次从该植物中分离得到, 含硫黄酮化合物 acidoflavanone 目前仅在藿香和大戟科植物醋栗中有发现。

关键词: 苏藿香; 香叶木素; 滨藜黄素; 乙基迷迭香酸; acidoflavanone; 2 α ,3 α -dihydroxylurs-12-en-28-oi acid

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)10-2884-06

DOI:10.7501/j.issn.0253-2670.2021.10.004

Chemical constituents from *Agastache rugosa*

JIA Rui-fang^{1,2}, LIU He-xiu^{1,2}, HUANG Mei-ling^{1,2}, LI Zhen-lin^{1,2,3}, 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 study the chemical constituents from the aerial part of *Agastache rugosa*. **Methods** Repeated silica gel column chromatography, reversed phase C₁₈ column chromatography, Sephadex LH20 gel column chromatography, high performance liquid chromatography and low and medium performance semi preparative liquid chromatography were performed for separation and purification, and spectroscopic data such as MS and NMR combined with physicochemical properties were applied in identifying the structure of these compounds. **Results** A total of 19 compounds were isolated and identified as acacetin (1), apigenin (2), diosmetin (3), cirsimartin (4), acidoflavanone (5), luteolin (6), acacetin-7-O- β -D-glucoside (7), acacetin-7-O-(6"-O-acetyl)- β -D-glucoside (8), ethyl rosmarinic acid (9), ursolic acid (10), maslinic acid (11), acetyl ursolic acid (12), 2 α ,3 α ,23-trihydroxylurs-12,20(30)-dien-28-oi acid (13), 2 α ,3 α -dihydroxylurs-12-en-28-oi acid (14), 2 α ,3 α ,23-trihydroxylurs-12-en-28-oi acid (15), stigmasterol (16), stigmasterol-O- β -D-glucopyranoside (17), myristic acid (18), and palmitic acid (19). **Conclusion** Compounds 3-6, 9, and 12-17 are isolated from this plant for the first time. Acidoflavanone is currently only found in *A. rugosa* and *Phyllanthus acidus*, a plant of Euphorbiaceae

Key words: *Agastache rugosa* (Fisch. et Mey.) O. Ktze; diosmetin; cirsimartin; ethyl rosmarinic acid; acidoflavanone; 2 α ,3 α -dihydroxylurs-12-en-28-oi acid

藿香 *Agastache rugosa* (Fisch. et Mey.) O. Ktze 香草、合香、川藿香、山薄荷、大叶薄荷等, 在我国除西北以外的大多数省区有栽培。苏藿香干燥地

收稿日期: 2021-02-25

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFC1711000); 全国中药资源普查项目 (财社 (2019) 39 号)

作者简介: 贾瑞芳 (1993—), 女, 山西忻州人, 硕士研究生。

*通信作者: 钱士辉 E-mail: njqsh2005@126.com

李振麟 E-mail: lizhenlin_cpu@126.com

上部分入药,性微温、味辛,入脾、肺、胃经,具有芳香化湿、开胃止呕、解表祛暑之功效,可用于暑湿、胸闷腹胀、呕吐、头痛发热、泻痢等症^[1]。现代研究表明苏藿香中主要含有挥发油、三萜类、黄酮类、甾体等多种化学成分^[2-3],其中挥发油研究比较充分。苏藿香具有调节消化系统、调节血糖、抗肿瘤等药理作用^[4-5]。为了深入研究藿香中非挥发性活性成分,本实验通过硅胶、Sephadex LH20、ODS 等色谱分离技术和质谱、核磁共振等现代波谱技术,对苏藿香地上部分进行了系统的化学成分分离和结构鉴定,从 75%乙醇提取物中分离得到了 19 个成分,包括 8 个黄酮及苷类成分刺槐素(acacetin, 1)、芹菜素(apigenin, 2)、香叶木素(diosmetin, 3)、滨藜黄素(cirsimartin, 4)、acidoflavanone (5)、木犀草素(luteolin, 6)、田蓟苷(tilianin, 7)、藿香苷(agastachoside, 8); 1 个木脂素乙基迷迭香酸(rosmarinic acid, 9); 6 个三萜类成分熊果酸(ursolic acid, 10)、山楂酸(maslinic acid, 11)、乙酰熊果酸(acetyl ursolic acid, 12)、2 α ,3 α ,23-trihydroxylurs-12,20(30)-dien-28-oi acid (13)、2 α ,3 α -dihydroxyl-olean-12-en-28-oi acid (14)、2 α ,3 α ,23-trihydroxylurs-12-en-28-oi acid (15); 2 个甾体类豆甾醇(stigmasterol, 16)、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷(stigmasterol glucoside, 17)和 2 个脂肪酸类成分肉豆蔻酸(myristic acid, 18)、棕榈酸(palmitic acid, 19)。化合物 3~6、9、12~17 首次从藿香中分离得到,含硫黄酮 acidoflavanone (5) 目前仅在藿香和大戟科植物醋栗中有发现。

1 仪器与材料

Agilent 1100 系列 LC-MS D Trap 质谱仪(美国安捷伦公司); ULTRA SHIELD 400 plus 核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司); APS10 制备液相色谱仪(北京元宝山色谱科技有限公司); 中压制备液相色谱系统(苏州利穗科技有限公司); Waters 2695 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); AQ-C₁₈ (250 mm×10 mm, 5 μ m; 250 mm×4.6 mm, 5 μ m, Welch 公司); 柱色谱硅胶(60~100、100~200、200~300、300~400 目,青岛海洋化工厂),薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂); HSGF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板(烟台江友硅胶开发有限公司); Sephadex LH-20 凝胶(Pharmacia Biotech 公司); 试剂为分析纯和色谱纯。

苏藿香药材于 2016 年 7 月采购自江苏荆南山中药材科技有限公司,为当年采收药材,药材原植物

由江苏省中医药研究院钱士辉研究员鉴定为唇形科藿香属植物苏藿香 *A. rugosa* (Fisch. et Mey.) O. Ktze, 凭证标本(JSTCMIBS-160717)存放于江苏省中医药研究院。

2 提取与分离

苏藿香干燥药材(12 kg)打粗粉后用 10 倍量 75%乙醇回流提取 3 次,每次 1.5 h,合并提取液,减压浓缩至无醇味后继续减压浓缩得浸膏。浸膏(710 g)采用 60~100 目硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(2:1)、醋酸乙酯、醋酸乙酯-乙醇(2:1)、95%乙醇梯度洗脱,合并得到 5 个部分(A~E)。B 部分经 100~200 目硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(10:1~3:1)梯度洗脱,得到 10 个组分 Fr. B1~B10。Fr. B4 经过 Sephadex LH-20 柱色谱[氯仿-甲醇(1:1)]纯化,重结晶得化合物 1(18 mg); Fr. B5 经 200~300 目硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(4:1~1:1)梯度洗脱,得到 Fr. B5-1~B5-7, Fr. B5-3 经过 Sephadex LH-20 柱色谱[石油醚-氯仿-甲醇(2:2:1)]纯化后重结晶得化合物 2(17 mg)。C 部分经 100~200 目硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(30:1~1:1)梯度洗脱,得到 Fr. C1~C10, Fr. C8 经过 Sephadex LH-20 柱色谱[氯仿-甲醇(1:1)]洗脱,得到 Fr. C8-1~C8-8, Fr. C8-3 经半制备高效液相色谱(70%甲醇)分离得到化合物 6(10 mg)、7(3 mg)、8(9 mg); Fr. C1 经过 Sephadex LH-20 柱色谱[氯仿-甲醇(1:1)]纯化后重结晶得化合物 16(25 mg); Fr. C3 经 200~300 目硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(2:1、1:1、1:2)梯度洗脱,得到 Fr. C3-1~C3-10, Fr. C3-5 经过 Sephadex LH-20 柱色谱[氯仿-甲醇(1:1)]及高效液相色谱制备纯化(90%甲醇洗脱)得到化合物 3(25 mg)。A 部分经 200~300 目硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(100:1~10:1)梯度洗脱,得到流分 Fr. A1~A10, Fr. A2 经过半制备液相色谱(85%甲醇洗脱)得到化合物 18(12 mg)和 19(15 mg); Fr. A4 经过 200~300 目硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(30:1~4:1)洗脱,得到 Fr. A4-1~A4-5, Fr. A4-1 经过 Sephadex LH-20 柱色谱[氯仿-甲醇(1:1)]得到化合物 4(42 mg); Fr. A4-3 经过 Sephadex LH-20 柱色谱[氯仿-甲醇(1:1)]纯化后重结晶得到化合物 5(15 mg)。D 部分经 100~200 目硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(4:1~1:2)梯度洗脱,得到流分 Fr. D1~D12, Fr. D1 经

过高相液相色谱(79%甲醇洗脱)制备,得到化合物 **10** (22 mg)、**11** (16 mg); Fr. D3 经过高相液相色谱(30%~60%甲醇梯度洗脱)制备,得到化合物 **12** (16 mg)、**13** (12 mg); Fr. D10 采用薄层硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(4:1、2:1、1:1)梯度洗脱,得到流分 Fr. D10-1~D10-5, Fr. D10-4 经过高效液相色谱(79%甲醇洗脱)制备得到化合物 **14** (16 mg) 和 **15** (20 mg)。E 部分经 100~200 目硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(2:1~1:3)梯度洗脱,得到 Fr. E1~E10, Fr. E8 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇洗脱)纯化后重结晶得到 **9** (15 mg)。F 部分经 C₁₈ 中压色谱系统,25%~95%甲醇梯度洗脱,得到流分 Fr. F1~F5。Fr. F2 经高效液相色谱(60%甲醇洗脱)制备得到化合物 **17** (25 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末(甲醇), 分子式 C₁₆H₁₂O₅, ESI-MS m/z : 283.1 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.91 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, s, 7-OH), 6.49 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 7.10 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 8.01 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 6.84 (1H, s, H-3), 3.85 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.1 (C-2), 103.4 (C-3), 181.6 (C-4), 157.2 (C-5), 98.8 (C-6), 163.2 (C-7), 93.9 (C-8), 161.3 (C-9), 103.4 (C-10), 122.7 (C-1'), 128.1 (C-2', 6'), 114.4 (C-3', 5'), 164.1 (C-4'), 55.4 (-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[6], 故鉴定化合物 **1** 为刺槐素。

化合物 **2**: 淡黄色粉末(乙醇), 分子式 C₁₅H₁₀O₅, ESI-MS m/z : 269.2 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.9 (1H, s, 5-OH), 6.16 (1H, brs, H-6), 6.45 (1H, brs, H-8), 6.74 (1H, s, H-3), 6.92 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 7.91 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.9 (C-2), 102.7 (C-3), 181.5 (C-4), 161.3 (C-5), 98.9 (C-6), 163.5 (C-7), 94.0 (C-8), 157.3 (C-9), 121.0 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 161.2 (C-4')。以上数据与文献对照基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为芹菜素。

化合物 **3**: 黄色粉末(乙醇), 分子式 C₁₆H₁₂O₆, ESI-MS m/z : 299.2 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.89 (1H, s, 5-OH), 7.51 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.41 (1H, s, H-2'), 7.07 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.70 (1H, s, H-3), 6.42 (1H, s, H-8), 6.16 (1H, s, H-6), 3.86 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz,

DMSO-*d*₆) δ : 163.2 (C-2), 103.3 (C-3), 181.4 (C-4), 161.4 (C-5), 99.1 (C-6), 165.3 (C-7), 94.0 (C-8), 157.3 (C-9), 103.4 (C-10), 123.0 (C-1'), 112.9 (C-2'), 146.8 (C-3'), 151.0 (C-4'), 112.1 (C-5'), 118.5 (C-6'), 55.7 (OCH₃)。以上波谱数据与文献对照一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为香叶木素。

化合物 **4**: 黄色粉末(甲醇), 分子式 C₁₇H₁₄O₆, ESI-MS m/z : 313.3 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 10.35 (4'-OH), 7.96 (2H, d, J = 8.3 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 8.3 Hz, H-3', 5'), 6.92 (1H, s, H-8), 6.84 (1H, s, H-3), 3.92 (3H, s, -OCH₃), 3.73 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.9 (C-2), 102.6 (C-3), 182.0 (C-4), 152.5 (C-5), 131.8 (C-6), 158.5 (C-7), 91.4 (C-8), 151.9 (C-9), 105.0 (C-10), 121.0 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 115.8 (C-3', 5'), 161.1 (C-4'), 56.3 (6-OCH₃), 59.9 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为滨蓟黄素。

化合物 **5**: 黄色粉末(甲醇), 分子式 C₁₆H₁₄O₉S, ESI-MS m/z : 383.0 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.93 (1H, s, 5-OH), 12.76 (1H, s, 7-OH), 9.60 (1H, s, 4'-OH), 7.34 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3', 5'), 5.49 (1H, dd, J = 3.0, 12.3 Hz, H-2), 3.27 (1H, dd, J = 12.3, 17.0 Hz, H-3a), 2.77 (1H, dd, J = 3.0, 17.0 Hz, H-3b), 3.59 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.4 (C-2), 42.0 (C-3), 196.8 (C-4), 157.7 (C-5), 127.8 (C-6), 154.3 (C-7), 100.7 (C-8), 157.4 (C-9), 111.4 (C-10), 128.7 (C-1'), 128.2 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 157.2 (C-4'), 60.0 (OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为 acidoflavanone。

化合物 **6**: 淡黄色粉末(乙醇), 分子式 C₁₅H₁₀O₆, ESI-MS m/z : 287.1 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.00 (1H, s, 5-OH), 7.42 (1H, dd, J = 8.4, 1.8 Hz, H-6'), 7.38 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.62 (1H, s, H-3), 6.40 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 6.15 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.9 (C-2), 102.9 (C-3), 181.5 (C-4), 157.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.0 (C-7), 93.8 (C-8), 161.5 (C-9), 103.7 (C-10), 119.0 (C-1'), 113.4 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.7 (C-4'), 116.0 (C-5'), 121.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为木犀草素。

化合物 **7**: 淡黄色粉末 (乙醇), 分子式 $C_{22}H_{22}O_{10}$, ESI-MS m/z : 445.3 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.90 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, $J = 6.4$ Hz, H-2', 6'), 7.11 (2H, d, $J = 6.4$ Hz, H-3', 5'), 6.92 (1H, s, H-3), 6.84 (1H, s, H-8), 6.45 (1H, s, H-6), 3.85 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.0 (C-2), 103.8 (C-3), 182.0 (C-4), 157.0 (C-5), 99.6 (C-6), 163.8 (C-7), 94.9 (C-8), 161.1 (C-9), 105.4 (C-10), 122.6 (C-1'), 114.6 (C-2', 6'), 128.4 (C-3', 5'), 162.4 (C-4'), 99.9 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.6 (C-4''), 77.2 (C-5''), 60.6 (C-6''), 55.6 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为田蓟苷。

化合物 **8**: 淡黄色粉末 (乙醇), 分子式 $C_{24}H_{24}O_{11}$, ESI-MS m/z : 489.1 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 8.06 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 7.14 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.96 (1H, s, H-3), 6.82 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.45 (1H, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.12 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1''), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 2.00 (3H, s, COCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.8 (C-2), 103.8 (C-3), 182.0 (C-4), 162.5 (C-5), 99.6 (C-6), 162.7 (C-7), 94.9 (C-8), 156.9 (C-9), 105.5 (C-10), 122.6 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 114.6 (C-3', 5'), 161.1 (C-4'), 99.9 (C-1''), 73.0 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.8 (C-4''), 73.9 (C-5''), 63.4 (C-6''), 55.6 (4'-OCH₃), 170.1 (CH₃CO), 20.5 (COCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为藿香苷。

化合物 **9**: 棕色粉末 (甲醇), 分子式 $C_{20}H_{20}O_8$, ESI-MS m/z : 389.1 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.06 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 7.01 (1H, dd, $J = 2.1, 8.1$ Hz, H-6), 7.48 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7'), 6.26 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8'), 6.65 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.64 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.50 (1H, dd, $J = 2.1, 8.0$ Hz, H-6), 5.07 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-8), 2.96 (2H, brd, $J = 6.8$ Hz, H-7), 4.08 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, OCH₂CH₃), 1.13 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, OCH₂CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 126.6 (C-1), 116.7 (C-2), 144.9 (C-3), 144.1 (C-4), 115.4 (C-5), 120.1 (C-6), 36.2 (C-7), 72.8 (C-8), 169.4 (C-9), 125.3 (C-1'), 112.9 (C-2'), 145.6 (C-3'), 148.7 (C-4'), 115.7 (C-5'), 121.7 (C-6'), 146.3 (C-7'), 114.9 (C-8'), 165.9 (C-9'), 60.7

(OCH₂CH₃), 13.9 (OCH₂CH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为乙基迷迭香酸。

化合物 **10**: 白色针晶 (氯仿), 分子式 $C_{30}H_{48}O_3$; ESI-MS m/z : 455.1 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.12 (1H, t, $J = 3.1$ Hz, H-12), 3.00 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, s, H-27), 0.80 (3H, s, H-23), 0.90 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-29), 0.89 (3H, s, H-26), 0.81 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-30), 0.74 (3H, s, H-24), 0.67 (3H, s, H-25); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 38.1 (C-1), 26.9 (C-2), 76.7 (C-3), 38.3 (C-4), 54.7 (C-5), 17.9 (C-6), 30.1 (C-7), 39.0 (C-8), 46.9 (C-9), 36.4 (C-10), 23.7 (C-11), 124.4 (C-12), 138.1 (C-13), 41.5 (C-14), 32.6 (C-15), 22.7 (C-16), 46.7 (C-17), 52.3 (C-18), 38.3 (C-19), 38.4 (C-20), 27.4 (C-21), 36.2 (C-22), 28.1 (C-23), 16.8 (C-24), 15.9 (C-25), 15.1 (C-26), 23.1 (C-27), 178.1 (C-28), 16.9 (C-29), 20.9 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[15-16], 故鉴定化合物 **10** 为熊果酸。

化合物 **11**: 白色针晶 (氯仿), 分子式 $C_{30}H_{48}O_4$, ESI-MS m/z : 507.3 $[M+Cl]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.23 (1H, dd, $J = 3.3, 4.0$ Hz, H-12), 3.61 (1H, m, H-2), 2.90 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 1.14 (3H, s, H-23), 0.99 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, s, H-30), 0.88 (3H, s, H-25), 0.79 (3H, d, H-26), 0.78 (3H, s, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 48.0 (C-1), 69.4 (C-2), 84.4 (C-3), 40.5 (C-4), 56.6 (C-5), 19.5 (C-6), 33.8 (C-7), 40.4 (C-8), 49.0 (C-9), 39.2 (C-10), 24.5 (C-11), 123.3 (C-12), 145.3 (C-13), 42.7 (C-14), 28.7 (C-15), 24.0 (C-16), 47.9 (C-17), 42.9 (C-18), 47.2 (C-19), 31.5 (C-20), 34.9 (C-21), 33.8 (C-22), 29.3 (C-23), 17.0 (C-24), 17.4 (C-25), 17.7 (C-26), 26.4 (C-27), 182.4 (C-28), 33.5 (C-29), 24.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为山楂酸。

化合物 **12**: 无色羽状结晶 (氯仿), 分子式 $C_{32}H_{50}O_4$, ESI-MS m/z : 497.2 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.23 (1H, brs, H-12), 4.52 (1H, dd, $J = 6.2, 9.6$ Hz, H-3), 2.18 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-18), 2.04 (3H, s, COCH₃), 1.07 (3H, s, CH₃-27), 0.95 (3H, s, CH₃-26), 0.94 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, CH₃-30), 0.86 (3H, s, CH₃-23), 0.85 (3H, d, $J = 5.4$ Hz, CH₃-29), 0.85 (3H, s, CH₃-25), 0.77 (3H, s, CH₃-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 38.4 (C-1),

23.7 (C-2), 81.1 (C-3), 37.8 (C-4), 55.4 (C-5), 18.3 (C-6), 33.0 (C-7), 39.6 (C-8), 47.6 (C-9), 37.0 (C-10), 23.4 (C-11), 125.9 (C-12), 138.1 (C-13), 42.0 (C-14), 28.1 (C-15), 24.2 (C-16), 48.1 (C-17), 52.7 (C-18), 39.1 (C-19), 39.0 (C-20), 30.7 (C-21), 36.8 (C-22), 28.2 (C-23), 17.1 (C-24), 15.7 (C-25), 16.8 (C-26), 23.7 (C-27), 183.3 (C-28), 17.2 (C-29), 21.3 (C-30), 171.1 (CH₃CO), 21.4 (CH₃CO)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为乙酰熊果酸。

化合物 **13**: 无色羽状结晶 (甲醇), 分子式 C₃₀H₄₆O₅, ESI-MS m/z : 487.1 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.27 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-12), 4.68 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-30a), 4.62 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-30b), 3.89 (1H, m, H-2), 3.60 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-3), 3.59 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-23a), 3.54 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-23b), 1.01 (3H, d, J = 6.3 Hz, CH₃-29), 1.19 (3H, s, CH₃-27), 1.03 (3H, s, CH₃-24), 0.85 (3H, s, CH₃-25), 0.79 (3H, s, CH₃-26); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 42.3 (C-1), 67.2 (C-2), 78.7 (C-3), 42.5 (C-4), 43.4 (C-5), 18.3 (C-6), 33.3 (C-7), 40.8 (C-8), 48.7 (C-9), 39.1 (C-10), 24.4 (C-11), 127.0 (C-12), 139.5 (C-13), 44.2 (C-14), 29.1 (C-15), 25.3 (C-16), 48.8 (C-17), 56.5 (C-18), 38.5 (C-19), 154.5 (C-20), 33.7 (C-21), 40.4 (C-22), 71.3 (C-23), 16.7 (C-24), 17.4 (C-25), 17.6 (C-26), 183.3 (C-28), 17.8 (C-29), 105.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为 2 α ,3 α ,23-trihydroxylurs-12,20(30)-dien-28-oci acid。

化合物 **14**: 白色粉末 (甲醇), 分子式 C₃₀H₄₈O₄, ESI-MS m/z : 495.2 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 5.48 (1H, t, J = 4.0 Hz, H-12), 4.30 (1H, m, H-2), 3.78 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3), 1.24, 1.05, 1.03, 0.95, 0.93, 0.84 (各 3H, s, 6 $\times$ CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 43.0 (C-1), 66.7 (C-2), 79.4 (C-3), 38.9 (C-4), 48.6 (C-5), 18.8 (C-6), 33.7 (C-7), 40.4 (C-8), 48.5 (C-9), 38.8 (C-10), 24.4 (C-11), 122.9 (C-12), 145.4 (C-13), 42.7 (C-14), 29.1 (C-15), 24.4 (C-16), 47.1 (C-17), 42.4 (C-18), 46.9 (C-19), 31.4 (C-20), 34.7 (C-21), 33.4 (C-22), 28.8 (C-23), 21.9 (C-24), 17.5 (C-25), 18.0 (C-26), 26.7 (C-27), 180.8 (C-28), 33.7 (C-29), 24.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为 2 α ,3 α -dihydroxylolean-12-en-28-oic acid。

化合物 **15**: 白色粉末 (甲醇), 分子式 C₃₀H₄₈O₅, ESI-MS m/z : 489.1 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 5.47 (1H, t, J = 3.2 Hz, H-12), 4.27 (1H, m, H-2), 3.92 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3), 0.98 (3H, d, J = 6.4 Hz, 29-CH₃), 0.94 (3H, d, J = 8.4 Hz, 30-CH₃), 1.16, 1.07, 1.01, 0.88 (各 3H, s, 4 $\times$ CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 43.2 (C-1), 66.7 (C-2), 79.3 (C-3), 40.6 (C-4), 44.1 (C-5), 18.8 (C-6), 33.7 (C-7), 42.5 (C-8), 48.5 (C-9), 38.8 (C-10), 24.2 (C-11), 126.0 (C-12), 139.8 (C-13), 43.1 (C-14), 29.1 (C-15), 25.4 (C-16), 48.5 (C-17), 54.0 (C-18), 39.9 (C-19), 39.9 (C-20), 31.6 (C-21), 37.9 (C-22), 71.7 (C-23), 17.6 (C-24), 18.0 (C-25), 18.2 (C-26), 24.2 (C-27), 180.4 (C-28), 18.3 (C-29), 21.9 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为 2 α ,3 α ,23-trihydroxylurs-12-en-28-oic acid。

化合物 **16**: 白色针晶 (氯仿), 分子式 C₂₉H₄₈O, ESI-MS m/z : 413.1 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.34 (1H, d, J = 5.08 Hz, H-6), 5.15 (1H, dd, J = 8.5, 15.1 Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, J = 15.1, 8.4 Hz, H-23), 3.51 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, s, 19-CH₃), 0.69 (3H, s, 18-CH₃), 0.84 (3H, d, J = 6.3 Hz, 27-CH₃), 0.83 (3H, d, J = 6.3 Hz, 26-CH₃), 0.80 (3H, t, J = 6.9 Hz, 29-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.4 (C-1), 29.0 (C-2), 71.9 (C-3), 42.5 (C-4), 140.9 (C-5), 121.8 (C-6), 32.0 (C-7), 32.0 (C-8), 50.3 (C-9), 36.7 (C-10), 21.3 (C-11), 39.8 (C-12), 42.4 (C-13), 57.0 (C-14), 24.5 (C-15), 29.0 (C-16), 56.1 (C-17), 12.2 (C-18), 19.5 (C-19), 40.6 (C-20), 21.3 (C-21), 138.4 (C-22), 129.4 (C-23), 51.4 (C-24), 31.8 (C-25), 21.9 (C-26), 19.1 (C-27), 25.5 (C-28), 12.4 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **16** 为豆甾醇。

化合物 **17**: 白色粉末 (甲醇), 分子式为 C₃₅H₅₈O₆。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 5.38 (1H, br s, H-6), 5.24 (1H, dd, J = 8.6, 15.1 Hz, H-22), 5.09 (1H, dd, J = 7.0, 15.1 Hz, H-23), 5.08 (1H, d, J = 6.1 Hz, H-1'), 4.31 (1H, m, H-3), 0.96 (3H, s, 19-CH₃), 0.69 (3H, s, 18-CH₃), 0.87~0.94 (12H, m, 21, 26, 27, 29-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 38.0 (C-1), 30.7 (C-2), 79.0 (C-3), 39.9 (C-4), 141.4 (C-5), 122.3 (C-6), 32.6 (C-7), 32.7 (C-8), 50.8 (C-9), 37.4 (C-10), 21.9 (C-11), 39.9 (C-12), 43.0 (C-13), 57.4 (C-14),

25.0 (C-15), 29.8 (C-16), 56.6 (C-17), 12.7 (C-18), 19.9 (C-19), 41.2 (C-20), 21.8 (C-21), 139.3 (C-22), 130.0 (C-23), 51.9 (C-24), 32.7 (C-25), 19.7 (C-26), 21.8 (C-27), 26.2 (C-28), 13.0 (C-29), 103.1 (C-1'), 75.9 (C-2'), 79.0 (C-3'), 72.3 (C-4'), 78.7 (C-5'), 63.4 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **17** 为豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **18**: 白色颗粒状固体 (氯仿), 分子式 $C_{14}H_{28}O_2$, ESI-MS m/z : 229.1 $[M+H]^+$, 251.1 $[M+Na]^+$, 263.0 $[M+Cl]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.34 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.26~1.29 (20H, m, H-4~13), 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, 14- CH_3)。根据氢谱和质谱数据可以推断 **18** 为肉豆蔻酸。

化合物 **19**: 白色无定形粉末 (氯仿), 分子式 $C_{16}H_{32}O_2$, ESI-MS m/z : 257.0 $[M+H]^+$, 255.1 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.38 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.65 (2H, m, H-3), 1.25~1.30 (22H, m, H-4~14), 1.03 (2H, m, H-15), 0.85 (3H, t, $J = 6.0$ Hz, 16- CH_3)。根据氢谱和质谱数据可以推断化合物 **19** 为棕榈酸。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编辑委员会. 中华本草 (第十九卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 3-5.
- [2] 林彦君, 许莉, 陈佳江, 等. 川藿香与广藿香挥发油化学成分 GC-MS 对比分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(20): 100-102.
- [3] 胡浩斌, 郑旭东. 藿香的化学成分分析 [J]. 化学研究, 2005, 16(4): 77-79, 82.
- [4] 陈继兰, 满孝奎, 张慧慧, 等. 藿香及其不同化学组分对小鼠糖代谢功能影响的研究 [J]. 中药材, 2015, 38(6): 1266-1269.
- [5] Gong H Y, Li S Y, He L J, et al. Microscopic identification and *in vitro* activity of *Agastache rugosa* (Fisch. et Mey) from Xinjiang, China [J]. BMC Complement Altern Med, 2017, 17(1): 95.
- [6] 俞浩, 任亚硕, 吴德玲, 等. 醉鱼草果实黄酮类化学成分研究 [J]. 中药材, 2015, 38(4): 758-760.
- [7] 周媛媛, 宋红娟, 陈晗, 等. 青龙衣黄酮类化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(15): 3588-3592.
- [8] Turghun C, Bobakulov K M, Bakri M, et al. Flavonoids from leaves of *Nitraria sibirica* [J]. Chem Nat Compd, 2019, 55(6): 1156-1158.
- [9] 王金兰, 易智聪, 马耀玲, 等. 柳蒿化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(13): 2241-2245.
- [10] Duong T H, Beniddir M A, Nguyen V K, et al. Sulfonic acid-containing flavonoids from the roots of *Phyllanthus acidus* [J]. J Nat Prod, 2018, 81(9): 2026-2031.
- [11] 彭谷, 黄娟, 周应军, 等. 水葱化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(19): 4902-4906.
- [12] 刘丹, 师宁宁, 吴叶红, 等. 冷蒿的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(24): 5090-5098.
- [13] 冯卫生, 陈文静, 郑晓珂, 等. 怀菊花中黄酮类化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2017, 52(17): 1497-1502.
- [14] 肖磊, 王洪庆, 马林, 等. 大叶鼠尾草中的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2011, 46(13): 977-979.
- [15] 张扩, 赵明, 王美娇, 等. 细叶杜香叶中三萜类化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(6): 1250-1254.
- [16] 何小汝, 王雅琪, 徐柳云, 等. 猴子瘰癧化学成分研究 [J]. 世界中医药, 2019, 14(7): 1639-1642.
- [17] Van Q T T, Vien L T, Hanh T T H, et al. Triterpenoid derivatives from *Barringtonia racemosa* [J]. Vietnam J Chem, 2019, 57(1): 96-100.
- [18] 张秀艳, 王晓琴, 温爱平. 小秦艽花化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(2): 241-246.
- [19] 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.
- [20] 谭俊杰, 谭昌恒, 陈伊蕾, 等. 肾茶化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(4): 608-611.
- [21] 王培, 宋启示, 徐蔚, 等. 清明花枝叶化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(10): 1549-1551.
- [22] 王宁辉, 马养民, 康永祥, 等. 白檀化学成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2014, 25(11): 2624-2626.
- [23] 郭盛, 段金彪, 赵金龙, 等. 酸枣果肉资源化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(10): 1905-1909.

[责任编辑 王文倩]