

麦冬的化学成分研究

李小辉, 袁名睿, 陆雪萍, 陆礼和, 李战国, 梅双喜, 王京昆, 董 汛*

云南省药物研究所, 云南白药集团创新研发中心, 云南省中药和民族药新药创制企业重点实验室, 云南 昆明 650111

摘要:目的 研究百合科沿阶草属植物麦冬 *Ophiopogon japonicus* 的化学成分。方法 利用 HPD100、硅胶、Sephadex LH-20、ODS 等多种柱色谱及制备液相色谱进行分离纯化, 通过理化数据和现代波谱分析技术对化合物进行结构鉴定。结果 从麦冬提取物中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为甲基麦冬黄烷酮 A (1)、甲基麦冬黄烷酮 B (2)、5,7-二甲氧基-3-(4-羟基苄基)-4-苯并二氢吡喃酮 (3)、胡萝卜苷 (4)、 β -谷甾醇 (5)、1-龙脑 6-O- β -D-呋喃芹糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (6)、ophiogenin (7)、薯蓣皂苷元 (8)、黄卡瓦胡椒素 C (9)、3,4-二羟基烯丙基苯 (10)、邻苯二甲酸二丁酯 (11)、对羟基苯甲醛 (12)、三环蛇麻二醇 (13)、4(15)-桉叶烯-1 β ,6 α -二醇 (14)、香草酸 (15)、cyperusol C (16)、(2aS,3aS)-lyciumamide D (17)。结论 化合物 3、9~11、13、14、16、17 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 麦冬; 甲基麦冬黄烷酮 A; 甲基麦冬黄烷酮 B; 黄卡瓦胡椒素 C; 三环蛇麻二醇; 4(15)-桉叶烯-1 β ,6 α -二醇; cyperusol C; (2aS,3aS)-lyciumamide D

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)13-3804-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.13.004

Study on chemical constituents of *Ophiopogon japonicus*

LI Xiao-hui, YUAN Ming-rui, LU Xue-ping, LU Li-he, LI Zhan-guo, MEI Shuang-xi, WANG Jing-kun, DONG Xun

Yunnan Bai Yao Group Innovation and R&D Center, Yunnan Key Laboratory for TCM and Ethnic Drug of New Drug Creation,

Yunnan Institute of Materia Medica, Kunming 650111, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Ophiopogon japonicus*. **Methods** Compounds were isolated and purified from *O. japonicus* by various chromatographic techniques such as HPD100, silica gel, Sephadex LH-20, and ODS as well as preparative HPLC. Their structures were identified by physicochemical data and modern spectral analysis techniques. **Results** Seventeen compounds were isolated from the extract of *O. japonicus*, and identified as methylphiopogonanone A (1), methylphiopogonanone B (2), 5,7-dimethoxy-3-(4-hydroxybenzyl)-4-chromanone (3), daucosterol (4), β -sitosterol (5), 1-borneol 6-O- $[\beta$ -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-glucopyranoside (6), ophiogenin (7), diosgenin (8), flavokawain C (9), 3,4-dihydroxyallyl benzene (10), dibutyl phthalate (11), *p*-hydroxybenzaldehyde (12), tricyclohumuladiol (13), 1 β ,6 α -dihydroxyeudesma-4(15)-ene (14), vanillic acid (15), cyperusol C (16), and (2a S,3a S) lyciumamide D (17). **Conclusion** Compounds 3, 9—11, 13, 14, 16, 17 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Ophiopogon japonicus* (L. f) Ker-Gawl.; methylphiopogonanone A; methylphiopogonanone B; flavokawain C; tricyclohumuladiol; 1 β , 6 α -dihydroxyeudesma-4(15)-ene; cyperusol C; (2aS, 3aS)-lyciumamide D

麦冬为百合科沿阶草属植物麦冬 *Ophiopogon japonicus* (L. f) Ker-Gawl. 的干燥块根, 其味甘、微苦、性微寒, 归心、肺、胃经, 有养阴生津、润肺清心之功效, 用于肺燥干咳、阴虚癆嗽、喉痹咽痛、津伤口渴、内热消渴、心烦失眠、肠燥便秘等病症^[1]。麦冬生于海拔 2000 m 以下的山坡阴湿处、林

下或溪旁, 浙江、四川、广西等地均有栽培^[2]。目前从该种植物中分离得到的主要次生代谢产物为甾体皂苷类、高异黄酮类、多糖类等^[3]。

为给麦冬的质量控制和临床应用提供理论依据, 本研究对麦冬的化学成分进行了系统研究, 通过各种色谱、波谱等方法从浙麦冬的乙醇提取物中

收稿日期: 2020-12-21

基金项目: 云南省 2019 年中药饮片产业发展专项 (2019-YG-010)

作者简介: 李小辉 (1980—), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为中药新药开发。E-mail: airalone@163.com

*通信作者: 董 汛 (1974—) 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为中药新药开发。E-mail: dx2533@ynby.cn

分离鉴定了 17 个化合物, 分别鉴定为甲基麦冬黄烷酮 A (methylophiopogonanone A, **1**)、甲基麦冬黄烷酮 B (methylophiopogonanone B, **2**)、5,7-二甲氧基-3-(4-羟基苄基)-4-苯并二氢吡喃酮 [5,7-dimethoxy-3-(4-hydroxybenzyl)-4-chromanone, **3**]、胡萝卜苷 (daucosterol, **4**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **5**)、1-龙脑 6-O- β -D-呋喃芹糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (1-borneol 6-O- $[\beta$ -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-glucopyranoside, **6**)、ophiogenin (**7**)、薯蓣皂苷元 (diosgenin, **8**)、黄卡瓦胡椒素 C (flavokawain C, **9**)、3,4-二羟基烯丙基苯 (3,4-dihydroxyallyl benzene, **10**)、邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate, **11**)、对羟基苯甲醛 (p-hydroxybenzaldehyde, **12**)、三环蛇麻二醇 (tricyclohumuladiol, **13**)、4(15)-桉叶烯-1 β ,6 α -二醇 [1 β ,6 α -dihydroxyeudesma-4(15)-ene, **14**]、香草酸 (vanillic acid, **15**)、cyperusol C (**16**)、(2aS,3aS)-lyciumamide D (**17**)。化合物 **3**、**9**—**11**、**13**、**14**、**16**、**17** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

智能数显恒温水浴锅 HH-ZK6 (巩义市予华仪器有限公司); 德国 Heidolph Hei-VAP 旋转蒸发仪 (德国海道尔夫公司); SHB-III 循环水式多用真空泵 (郑州长城科工贸有限公司); ZF-20D 暗箱式紫外分析仪 (上海宝山顾村电光仪器厂); ME204T102 电子天平 [梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司]; SKB200HP 超声波清洗器 (上海科导超声仪器公司); 抽滤瓶、布氏漏斗。Mill-Q 超纯水 (美国 Millipore 有限公司)。DRX-500 MHz, AVANCE III 600 MHz 型核磁共振波谱仪 (瑞士 Bruker 公司); 柱色谱硅胶与 GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶 (80~100、100~200、200~300 目, 青岛海洋化学试剂厂), 显色剂为 5% H₂SO₄ 的乙醇溶液, 喷洒后加热显色; HPD-100 大孔吸附树脂 (沧州宝恩吸附材料科技有限公司); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶 (40~70 μ m, 瑞典 Amersham Pharmacia Biotech AB 公司); ODS (日本 YMC 公司); ESI 质谱由 VG Auto Spec-3000 质谱仪, Waters 2695 HPLC-Thermo Finnigan LCQ Advantage 离子阱质谱仪或者 API Qstar Pulsar 质谱仪测定; 岛津 SPD-20A 半制备高效液相色谱仪 (日本岛津公司); LC6000 制备液相色谱仪 (北京创新通恒公司)。

乙醇, 食用级, 购于云南云维糖业有限公司; 三氯甲烷, 工业级, 甲醇, 工业级, 石油醚, 工业

级, 醋酸乙酯, 工业级, 均为上海泰正化工有限公司产品; 甲醇, 分析纯, 石油醚, 分析纯, 醋酸乙酯, 分析纯, 均为国药集团化学试剂有限公司产品。

麦冬药材于 2019 年 7 月购自浙江省慈溪市, 经云南省药物研究所天然药物资源研究室符德欢高级工程师鉴定为麦冬 *O. japonicus* (L. f) Ker-Gawl. 的干燥块根。药材标本 (MD20190715) 保存于云南省药物研究所标本室。

2 提取与分离

麦冬 (145 kg) 粗碎, 用 10 倍量 70% 乙醇回流提取 3 次 (每次 2 h), 合并提取液, 减压浓缩至 150 L, 过 HPD100 大孔吸附树脂, 用水及 30%、60%、90% 乙醇梯度洗脱, 分别得到 30% 乙醇浸膏 1.21 kg、60% 乙醇浸膏 0.73 kg、90% 乙醇浸膏 0.12 kg。取 90% 段浸膏进行硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离, 采用氯仿-甲醇 (1:0 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱, 薄层色谱检测合并相同部分, 得到 11 个流分 (Fr. A~K)。Fr. B (68.6 g) 用硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱分离, 得到 10 个样品组分 (Fr. B1~B10), Fr. B8 (30.0 g) 通过 Sephadex LH-20 进行分离纯化, 流动相为乙醇, 合并提取液浓缩后经过甲醇重结晶得到化合物 **1** (1.1 g)、**2** (1.5 g)。Fr. B10 (2.0 g) 通过 Sephadex LH-20 进行分离纯化, 甲醇为流动相, 经重结晶得到化合物 **3** (400 mg)、**6** (155.0 mg)。Fr. B9 (7.5 g) 通过 LC-6000 中压制备色谱系统进行分离纯化, 甲醇-水为流动相, 经重结晶得到化合物 **4** (80.6 mg)、**5** (205.2 mg)。Fr. B6 (3.9 g) 通过 LC6000 制备液相色谱系统进行分离纯化, 甲醇-水为流动相, 再经 Sephadex LH-20 (甲醇洗脱) 色谱柱和重结晶得到化合物 **7** (12.4 mg)、**8** (20.8 mg)。Fr. B3 (3.0 g) 通过 Sephadex LH-20 (甲醇洗脱) 色谱柱、LC6000 制备色谱系统 [甲醇-水 (60:40 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱] 进行分离纯化, 再经重结晶得到化合物 **9** (99.6 mg)。取 60% 甲醇段浸膏进行硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离, 采用氯仿-甲醇 (50:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 薄层色谱检测合并相同部分, 得到 10 个流分 (Fr. a~j)。Fr. a (20 g) 用 LC6000 制备色谱系统进行分离纯化, 乙醇-水为流动相, 梯度洗脱, 得到 5 个样品组分 (Fr. a1~a5), Fr. a1 样品经 Sephadex LH-20 (甲醇洗脱) 色谱柱得到 2 个次级组分 (Fr. a1A、a1B)。Fr. a1A (50 mg) 用 LC6000 制备色谱系统进行分离纯化, 50% 乙醇为流动相, 得到化合物 **10** (5.2 mg), Fr. a1B

(22 mg) 经 Sephadex LH-20 色谱柱 (丙酮洗脱) 得到化合物 **11** (15.0 mg); Fr. a2 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 氯仿-甲醇 (20:1→5:1) 梯度洗脱, 得到 3 个次级组分 (Fr. a2A~a2C), Fr. a2B (10 mg) 经 LC-20A 半制备高效液相系统, 30%乙腈为流动相, 得到化合物 **12** (5.3 mg), Fr. a2C (50 mg) 经 LC6000 制备液相系统, 60%甲醇为流动相, 得到化合物 **13** (30.0 mg); Fr. a3 样品经硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (5:1→1:3) 梯度洗脱, 得到 6 个次级组分 (Fr. a3A~a3F), Fr. a3B (50 mg) 经 LC6000 制备液相系统, 40%甲醇为流动相, 得到化合物 **14** (35.0 mg), Fr. a3D (50 mg) 经 LC6000 制备液相系统, 35%甲醇为流动相, 得到化合物 **15** (42.0 mg), Fr. a3E (35 mg) 经 LC6000 制备液相系统, 35%甲醇为流动相, 得到化合物 **16** (23.0 mg)、**17** (19.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 343 $[M+H]^+$, 365 $[M+Na]^+$, 381 $[M+K]^+$, 分子式 $C_{19}H_{18}O_6$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.76 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-5'), 6.74 (1H, s, H-2'), 6.70 (1H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-6'), 5.91 (2H, s, H-7'), 4.27 (1H, dd, $J = 11.5, 4.0$ Hz, H-2), 4.10 (1H, dd, $J = 11.5, 7.0$ Hz, H-2), 3.10 (1H, dd, $J = 14.0, 5.0$ Hz, H-9), 2.80 (1H, m, H-3), 2.68 (1H, dd, $J = 14.0, 10.0$ Hz, H-9), 1.98 (3H, s, H-13), 1.97 (3H, s, H-12); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 199.8 (C-4), 164.0 (C-7), 161.2 (C-5), 159.1 (C-10), 149.3 (C-3'), 147.8 (C-4'), 133.4 (C-1'), 123.2 (C-6'), 110.3 (C-2'), 109.1 (C-5'), 104.8 (C-6), 103.7 (C-8), 102.7 (C-11), 102.2 (C-7'), 70.1 (C-2), 48.0 (C-3), 33.7 (C-9), 7.9 (C-12), 7.4 (C-13)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[4-6], 故鉴定化合物 **1** 为甲基麦冬黄烷酮 A。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 329 $[M+H]^+$, 351 $[M+Na]^+$, 367 $[M+K]^+$, 分子式 $C_{19}H_{20}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.15 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 4.25 (1H, dd, $J = 11.5, 4.0$ Hz, H-2), 4.09 (1H, dd, $J = 11.5, 7.0$ Hz, H-2), 3.77 (3H, s, H-7'), 3.11 (1H, dd, $J = 14.0, 4.5$ Hz, H-9), 2.79 (1H, m, H-3), 2.69 (1H, dd, $J = 14.0, 10.0$ Hz, H-9), 1.98 (3H, s, H-13), 1.97 (3H, s, H-12); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 200.0 (C-4), 164.0 (C-7), 160.5 (C-5), 159.9

(C-4'), 159.1 (C-10), 131.6 (C-1'), 131.2 (C-2', 6'), 115.0 (C-3', 5'), 104.8 (C-6), 103.7 (C-8), 102.7 (C-11), 70.0 (C-2), 55.6 (C-7'), 48.1 (C-3), 33.1 (C-9), 7.9 (C-12), 7.4 (C-13)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[6-7], 故鉴定化合物 **2** 为甲基麦冬黄烷酮 B。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 315 $[M+H]^+$, 353 $[M+K]^+$, 分子式 $C_{18}H_{18}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 9.22 (1H, s, 4'-OH), 6.99 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.67 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.17 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.12 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 4.22 (1H, dd, $J = 11.5, 4.5$ Hz, H-2), 4.02 (1H, dd, $J = 11.5, 8.0$ Hz, H-2), 3.78 (3H, s, 7-OCH₃), 3.75 (3H, s, 5-OCH₃), 2.92 (1H, dd, $J = 14.0, 5.0$ Hz, H-9), 2.69 (1H, m, H-3), 2.48 (1H, dd, $J = 14.0, 4.0$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 189.7 (C-4), 165.2 (C-7), 164.2 (C-10), 162.0 (C-5), 155.8 (C-4'), 129.9 (C-2', 6'), 128.6 (C-1'), 115.2 (C-3', 5'), 104.8 (C-11), 93.4 (C-8), 92.8 (C-6), 68.7 (C-2), 55.8 (7-OCH₃), 55.7 (5-OCH₃), 47.6 (C-3), 31.3 (C-9)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为 5,7-二甲氧基-3-(4-羟基苄基)-4-苯并二氢吡喃酮。

化合物 **4**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 599 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{35}H_{60}O_6$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.30 (1H, s, H-6), 4.87 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, 3'-OH), 4.85 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, 2'-OH), 4.84 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, 4'-OH), 4.40 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, 6'-OH), 4.20 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.63 (1H, dd, $J = 10.5, 6.5$ Hz, H-6'a), 3.45 (1H, m, H-3), 3.39 (1H, dd, $J = 10.5, 6.0$ Hz, H-6'b), 3.11 (1H, td, $J = 8.5, 5.5$ Hz, H-3'), 3.05 (1H, ddd, $J = 9.0, 5.5, 2.5$ Hz, H-5'), 3.00 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz, H-4a), 2.11 (1H, t, $J = 12.0$ Hz, H-4b), 0.94 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.81 (3H, d, $J = 3.0$ Hz, H-29), 0.80 (3H, s, H-27), 0.79 (3H, d, $J = 3.0$ Hz, H-26), 0.64 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 140.5 (C-5), 121.2 (C-6), 100.8 (C-1'), 77.0 (C-3'), 76.7 (C-3, 5'), 73.5 (C-2'), 70.1 (C-4'), 61.1 (C-6'), 56.2 (C-14), 55.5 (C-17), 49.6 (C-9), 45.2 (C-24), 41.9 (C-13), 38.3 (C-4), 36.9 (C-1), 36.2 (C-10), 35.5 (C-20), 33.4 (C-22), 31.4 (C-7, 8), 29.3 (C-2), 28.7 (C-25), 27.8 (C-16), 25.5 (C-23), 23.9 (C-15), 22.6 (C-28), 20.6 (C-11), 19.7 (C-27), 19.1 (C-26), 19.0

(C-19), 18.6 (C-21), 11.8 (C-19), 11.7 (C-18)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为胡萝卜苷。

化合物 **5**: 白色针晶 (氯仿), 与香草醛-浓硫酸反应显紫色, 分子式为 $C_{29}H_{50}O$; 与 β -谷甾醇对照品共薄层色谱, 其 R_f 值一致, 混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 **5** 为 β -谷甾醇。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 471 $[M+Na]^+$, 487 $[M+K]^+$, 分子式 $C_{21}H_{36}O_{10}$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.01 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-1''), 4.23 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.57 (2H, s, H-5''), 0.91 (3H, s, H-10), 0.88 (3H, s, H-8), 0.86 (3H, s, H-9); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 110.8 (C-1''), 106.0 (C-1'), 87.6 (C-2), 80.6 (C-3''), 78.1 (C-3'), 78.0 (C-2''), 76.8 (C-5'), 75.4 (C-2'), 75.0 (C-4''), 71.8 (C-4'), 68.5 (C-6'), 65.7 (C-5''), 50.5 (C-1), 48.5 (C-7), 46.4 (C-4), 38.6 (C-3), 29.1 (C-5), 27.7 (C-6), 20.1 (C-9), 19.3 (C-8), 14.2 (C-10)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为 1-龙脑 6- O - β -D-呋喃芹糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 469 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{27}H_{42}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.29 (1H, m, H-6), 4.15 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-16), 3.20-3.50 (3H, m, H-3, 26), 0.94 (3H, s, H-19), 0.85 (3H, s, H-18), 0.77 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-21), 0.73 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-27); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 140.1 (C-5), 121.7 (C-6), 110.0 (C-22), 91.1 (C-17), 90.6 (C-16), 87.7 (C-14), 71.7 (C-3), 66.9 (C-26), 47.2 (C-13), 44.7 (C-20), 42.7 (C-9), 42.2 (C-4), 39.2 (C-15), 37.2 (C-1), 36.8 (C-10), 35.5 (C-8), 31.6 (C-2), 30.7 (C-23), 30.0 (C-25), 28.1 (C-24), 25.8 (C-7), 25.7 (C-12), 20.9 (C-18), 19.6 (C-11), 19.3 (C-19), 17.1 (C-27), 8.2 (C-21)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[11-12], 故鉴定化合物 **7** 为 ophiogenin。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 437 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{27}H_{42}O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.84 (1H, m, H-6), 4.57 (1H, t, $J = 5.5$ Hz, H-16), 0.99 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, s, H-18), 0.83 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-21), 0.78 (3H, d, $J = 5.2$ Hz, H-27); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 142.1 (C-5), 122.3 (C-6), 110.5 (C-22), 82.2 (C-16), 72.4

(C-3), 67.8 (C-26), 63.7 (C-17), 57.9 (C-14), 51.5 (C-9), 43.2 (C-20), 42.8 (C-4), 41.2 (C-13), 40.8 (C-12), 38.6 (C-1), 37.8 (C-10), 33.0 (C-7), 32.9 (C-8), 32.7 (C-15), 32.3 (C-2), 32.2 (C-23), 31.5 (C-25), 30.0 (C-24), 21.9 (C-11), 19.6 (C-19), 17.6 (C-27), 16.8 (C-18), 15.0 (C-21)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[13-14], 故鉴定化合物 **8** 为薯蓣皂苷元。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, 溶于丙酮。ESI-MS m/z : 299 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{17}H_{16}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.88 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7), 7.75 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8), 7.61 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.91 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 6.10 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-3'), 6.08 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-5'), 3.99 (3H, s, 6'-OCH₃), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3COCD_3) δ : 193.3 (C-9), 169.1 (C-4'), 167.2 (C-6'), 163.6 (C-2'), 160.6 (C-4), 143.7 (C-7), 131.3 (C-2, 6), 128.0 (C-1), 125.0 (C-8), 116.8 (C-3, 5), 106.8 (C-1'), 94.6 (C-3'), 91.7 (C-5'), 56.4 (6'-OCH₃), 56.0 (4'-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[15-16], 故鉴定化合物 **9** 为黄卡瓦胡椒素 C。

化合物 **10**: 棕色无定形粉末, 溶于丙酮。ESI-MS m/z : 173 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_9H_{10}O_2$ 。 1H -NMR (CD_3COCD_3 , 600 MHz) δ : 6.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.67 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.51 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 5.91 (1H, ddt, $J = 16.8, 10.0, 6.7$ Hz, H-2'), 5.00 (2H, m, H-3'), 3.22 (2H, d, $J = 6.7$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 145.9 (C-3), 144.3 (C-4), 139.3 (C-2'), 132.5 (C-1), 120.6 (C-6), 116.5 (C-5), 116.1 (C-2), 115.3 (C-3'), 40.3 (C-1')。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[17], 故鉴定化合物 **10** 为 3,4-二羟基烯丙基苯。

化合物 **11**: 棕色油状物, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 301 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{16}H_{22}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.72 (2H, dd, $J = 5.7, 3.3$ Hz, H-3, 6), 7.62 (2H, dd, $J = 5.7, 3.3$ Hz, H-4, 5), 4.29 (4H, t, $J = 6.6$ Hz, H-8, 8'), 1.73 (4H, dt, $J = 14.4, 6.6$ Hz, H-9, 9'), 1.46 (4H, dq, $J = 14.4, 7.4$ Hz, H-10, 10'), 0.98 (6H, t, $J = 7.4$ Hz, H-11, 11'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 169.5 (C-7, 7'), 133.7 (C-1, 2), 132.5 (C-4, 5), 130.0 (C-3, 6), 66.8 (C-8, 8'), 31.9 (C-9, 9'), 20.4 (C-10, 10'), 14.2 (C-11, 11')。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[18], 故鉴定化合物 **11**

为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 121 $[M-H]^-$, 分子式 $C_7H_6O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 9.76 (1H, s, CHO), 7.76 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.90 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 192.8 (CHO), 165.2 (C-4), 133.4 (C-2, 6), 130.3 (C-1), 116.8 (C-3, 5)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[19], 故鉴定化合物 **12** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **13**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 237 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{15}H_{26}O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.20 (1H, dd, $J = 11.5, 5.0$ Hz, H-5), 1.95 (1H, td, $J = 11.0, 8.0$ Hz, H-6b), 1.53 (1H, dd, $J = 10.5, 8.0$ Hz, H-10b), 1.39 (1H, t, $J = 10.5$ Hz, H-10a), 1.11 (3H, s, H-14), 1.09 (3H, s, H-15), 1.02 (3H, s, H-12), 0.98 (3H, s, H-13), 0.63 (1H, ddd, $J = 11.0, 8.0, 5.5$ Hz, H-2), 0.44 (1H, dd, $J = 8.0, 4.5$ Hz, H-3b), 0.23 (1H, t, $J = 5.0$ Hz, H-3a); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 75.0 (C-5), 74.2 (C-8), 50.0 (C-9), 49.3 (C-1), 41.1 (C-7), 35.0 (C-10), 34.8 (C-11), 31.7 (C-6), 30.8 (C-13), 25.2 (C-2), 22.6 (C-12), 20.4 (C-4), 19.5 (C-14), 19.4 (C-3), 17.9 (C-15)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[20-21], 故鉴定化合物 **13** 为三环蛇麻二醇。

化合物 **14**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 239 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{15}H_{26}O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.93 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-15a), 4.72 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-15b), 3.63 (1H, t, $J = 10.0$ Hz, H-6), 3.33 (1H, dd, $J = 11.5, 5.0$ Hz, H-1), 2.29 (1H, dd, $J = 5.0, 2.0$ Hz, H-8a), 2.05 (1H, td, $J = 13.5, 5.0$ Hz, H-3a), 1.93 (1H, dd, $J = 15.5, 3.0$ Hz, H-9a), 1.77 (1H, dtd, $J = 12.5, 5.0, 2.0$ Hz, H-7), 1.71 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-5), 1.23 (1H, m, H-11), 1.11 (1H, td, $J = 13.0, 3.0$ Hz, H-8b), 0.94 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-13), 0.85 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-12), 0.67 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 146.7 (C-4), 108.8 (C-15), 79.8 (C-1), 68.0 (C-6), 56.5 (C-5), 51.7 (C-7), 43.0 (C-10), 37.5 (C-9), 36.4 (C-3), 32.9 (C-2), 26.9 (C-11), 21.6 (C-12), 19.3 (C-8), 16.3 (C-13), 12.1 (C-14)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[22-23], 故鉴定化合物 **14** 为 4(15)-桉叶烯-1 β , 6 α -二醇。

化合物 **15**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 167 $[M-H]^-$, 分子式 $C_8H_6O_4$ 。 1H -NMR (500

MHz, CD_3OD) δ : 7.54 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.53 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.84 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 3.88 (3H, s, OCH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 170.5 (COOH), 152.5 (C-3), 148.7 (C-4), 125.3 (C-6), 123.3 (C-1), 115.9 (C-5), 113.8 (C-2), 56.5 (OCH_3)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[24], 故鉴定化合物 **15** 为香草酸。

化合物 **16**: 无色油状物, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 237 $[M-H]^-$, 分子式 $C_{15}H_{26}O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.71 (1H, brs, H-12), 4.67 (1H, brs, H-12), 3.23 (1H, dd, $J = 8.5, 4.5$ Hz, H-1), 1.93 (1H, ddd, $J = 10.5, 3.0, 3.0$ Hz, H-9), 1.91 (1H, m, H-7), 1.87 (1H, m, H-6), 1.74 (3H, s, H-13), 1.72 (1H, ddd, $J = 10.5, 10.5, 4.5$ Hz, H-3), 1.63 (2H, m, H-2), 1.58 (1H, m, H-8), 1.50 (1H, ddd, $J = 10.5, 10.5, 4.5$ Hz, H-3), 1.39 (1H, m, H-8), 1.28 (1H, dd, $J = 10.0, 5.0$ Hz, H-5), 1.12 (1H, ddd, $J = 11.0, 11.0, 3.5$ Hz, H-9), 1.08 (3H, s, H-15), 0.87 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 151.8 (C-11), 108.7 (C-12), 80.3 (C-1), 72.4 (C-4), 54.0 (C-5), 47.4 (C-7), 42.0 (C-9), 41.8 (C-3), 40.2 (C-10), 29.4 (C-2), 27.8 (C-8), 27.1 (C-6), 22.6 (C-15), 21.2 (C-13), 13.8 (C-14)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[25], 故鉴定化合物 **16** 为 cyperusol C。

化合物 **17**: 淡黄色固体, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 625 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{36}H_{36}O_8N_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.21 (1H, s, H-2b), 6.97 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-4'b, 8'b), 6.88 (1H, s, H-8b), 6.82 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-4'a, 8'a), 6.69 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5a), 6.67 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-8a), 6.63 (4H, dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, H-5'a, 5'b, 7'a, 7'b), 6.52 (1H, s, H-9b), 6.40 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-9a), 4.33 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-3a), 3.88 (3H, s, 6b- OCH_3), 3.74 (3H, s, 6a- OCH_3), 3.68 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-2a), 3.40 (1H, m, H-1'b), 3.34 (1H, m, H-1'b), 3.25 (1H, m, H-1'a), 3.18 (1H, m, H-1'a), 2.69 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2'b), 2.47 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2'a); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 174.5 (C-1a), 170.4 (C-1b), 156.8 (C-6'b), 156.7 (C-6'a), 149.6 (C-7b), 148.8 (C-6a), 148.2 (C-6b), 146.2 (C-7a), 135.9 (C-4a), 134.7 (C-2b), 132.5 (C-3b), 131.4 (C-3'b), 131.2 (C-3'a), 130.8 (C-4'b, 8'b), 130.7 (C-4'a, 8'a), 127.6 (C-4b), 124.9 (C-9b), 121.4 (C-9a), 117.1 (C-8b), 116.2 (C-5a, 5'b,

7'a, 7'b), 116.0 (C-8a), 113.2 (C-5b), 112.5 (C-5a), 56.6 (6b-OCH₃), 56.3 (6a-OCH₃), 51.0 (C-2a), 47.6 (C-3a), 42.7 (C-1'b), 42.4 (C-1'a), 35.6 (C-2'b), 35.4 (C-2'a)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[26], 故鉴定化合物 17 为 (2aS, 3aS)-lyciumamide D。

4 讨论

2018 年国家中医药管理局公布的《古代经典名方目录（第一批）》，100 首方剂中用到了麦冬或麦门冬的就有 16 首，该药材在经典名方中占有很大的比重，麦冬的深入研究对于经典名方的研究开发意义重大。根据道地地产区的不同主要分为川麦冬和浙麦冬，川麦冬主产于四川省三台县^[27]，浙麦冬主产于浙江杭州笕桥一带。传统认为浙麦冬质量优于川麦冬，但现在产量远远小于川麦冬，二者的区别也多是依靠经验从其外观和气味进行判断，可操作性不强。充分的文献调研发现，麦冬的化学成分研究多以川麦冬为主，浙麦冬的研究相对较少，本课题组选择浙麦冬进行研究，分离鉴定的 17 个化学成分中，除了高异黄酮类和甾体皂苷类，还有萜类化合物和芳香族化合物，其中 8 个化合物为首次从麦冬中分离得到。这些化合物进一步丰富了麦冬药材的化学成分种类，有可能成为区分浙麦冬和川麦冬的特征性成分，用以完善麦冬的质量标准，为未来的质量控制及临床应用储备物质基础和提供理论支持。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 四部. 2015: 155.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志-第七卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1978: 163.
- [3] 彭婉, 马骁, 王建, 等. 麦冬化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2018, 49(2): 477-488.
- [4] Kaneda N, Nakanishi H, Kuraishi T, et al. Studies on the components of *Ophiopogon* roots (China). I [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1983, 103(11): 1133-1139.
- [5] Tada A, Kasai R, Saitoh T, et al. Studies on the constituents of ophiopogonis tuber. V. Isolation of a novel class of homoisoflavonoids and determination of their structures. 1 [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(5): 1477-1484.
- [6] 朱永新, 严克东, 涂国土. 麦冬中高异黄酮的分离与鉴定 [J]. 药学学报, 1987, 22(9): 679-684.
- [7] Chen M L, Wang W, Wang K W. Chemical constituents of *Liriope graminifolia* and their biological activities [J]. *Chem Nat Compd*, 2017, 53(6): 1170-1173.
- [8] Koorbanally C, Mulholland D A, Crouch N R. Norlignans and homoisoflavanones from two South African *Drimiopsis* species (Hyacinthaceae: Hyacinthoideae) [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2006, 34(7): 588-592.

- [9] 赵明, 徐阳宏, 乌兰托娅, 等. 东北岩高兰醋酸乙酯萃取物化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(13): 3399-3405.
- [10] 戴好富, 周俊, 邓世明, 等. 麦冬的配糖体成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(5): 5-7.
- [11] Agrawal P K, Jain D C, Pathak A K. NMR spectroscopy of steroidal sapogenins and steroidal saponins: An update [J]. *Magn Reson Chem*, 1995, 33(12): 923-953.
- [12] Nakanishi H, Kaneda N. Studies on the components of *Ophiopogon tuber* (China). ii [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1987, 107(10): 780-784.
- [13] Reyes S M, Ramírez S J, Smith M S, et al. β -Alkoxy- α , β -unsaturated ketone systems in steroidal frameworks, and their conversion to 23, 24- bisnorcholeane lactones [J]. *Arkivoc*, 2005, 2005(6): 307-320.
- [14] Wu G W, Gao J M, Shi X W, et al. Microbial transformations of diosgenin by the white-rot basidiomycete *Coriolus versicolor* [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(10): 2095-2101.
- [15] Dharmaratne H R, Nanayakkara N P, Khan I A. Kavalactones from *Piper methysticum*, and their ¹³C NMR spectroscopic analyses [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(4): 429-433.
- [16] Seeram N P, Jacobs H, McLean S, et al. Prenylated hydroxybenzoic acid derivatives from *Piper murrayanum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(4): 863-865.
- [17] 陈惠琴, 梅文莉, 左文健, 等. 海南血竭的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2011, 21(4): 308-311.
- [18] 曲新颜, 顾谦群, 崔承彬, 等. 海洋来源的放线菌 3295 代谢产物的结构鉴定及抗肿瘤活性 (I) [J]. 中国海洋药物, 2004, 23(6): 1-4.
- [19] 万仲贤, 吴建国, 吴飞, 等. 白花鬼针草化学成分研究 [J]. 世界中医药, 2020, 15(10): 1391-1394.
- [20] 陈光英, 朱国元, 韩长日, 等. 狭瓣鹰爪花的倍半萜类成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(11): 1619-1620.
- [21] 储春霞, 黄圣卓, 梅文莉, 等. 辣木茎木脂素类和萜类化学成分及其活性研究 [J]. 中草药, 2019, 50(21): 5198-5205.
- [22] 樊世瑞, 蔡洁云, 杨碧娟, 等. 山楝中杀虫活性化学成分的提取与研究 [J]. 云南民族大学学报: 自然科学版, 2019, 28(1): 5-8.
- [23] Yang X. Sesquiterpenes from *Artemisia giraldii* var. *longipedunculata* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2018, 27(8): 576-581.
- [24] 杜伟东, 吴蓓, 李志峰, 等. 小花清风藤化学成分分离与鉴定 (II) [J]. 中草药, 2019, 50(18): 4277-4280.
- [25] 周俊勇, 黄洪波, 汪中文, 等. 海洋链霉菌 *Streptomyces* sp. SCSIO 1667 中吡啶类生物碱类成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(3): 415-419.
- [26] Zheng H C, Lu Y, Chen D F. Anticomplement compounds from *Polygonum chinense* [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2018, 28(9): 1495-1500.
- [27] 赵军宁, 田兴军, 彭成, 等. 川产道地药材资源保障与高质量发展策略 [J]. 世界中医药, 2020, 15(2): 181-190.

[责任编辑 王文倩]