

浙麦冬的化学成分研究

李小辉, 袁名睿, 陆礼和, 梅双喜, 杨增明, 崔涛*, 董汛*

云南省药物研究所, 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 研究浙麦冬 *Ophiopogon japonicus* 的化学成分, 为浙麦冬的进一步开发提供科学依据。方法 采用硅胶、HPD100 大孔吸附树脂、ODS、Sephadex LH-20 凝胶等多种柱色谱和制备液相色谱对其化学成分进行分离纯化, 通过 MS、NMR 等现代波谱分析技术结合理化性质鉴定化合物结构。结果 从浙麦冬提取物中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 shiluone E (1)、*N*-反式-对-香豆酰基章鱼胺 (2)、柳杉二醇 (3)、(22S)-胆甾-5-烯-1 β ,3 β ,16 β ,22-四醇 1-*O*- α -L-吡喃鼠李糖基 16-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基 (4)、11-桉叶烯-4 β ,9 β -二醇 (5)、3-桉叶烯-1 β ,11-二醇 (6)、capillosanane Z (7)、4-羟基苯乙醇 (8)、腺苷 (9)、龙脑 7-*O*- α -L-呋喃阿拉伯糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖基 (10)、己二酸二乙基己酯 (11)、*N*-顺式-对-香豆酰基章鱼胺 (12)、烟曲霉三唑酯 A (13)、1-羟基-2-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-4-烯丙基苯 (14)、3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖基-1-*O*-磺酰基-(25S)-鲁斯可皂苷元 (15)、(+)-丁香脂素 (16)、苏式-愈创木基甘油 8'-香草酸醚 (17)、osmanthuside H (18)。结论 化合物 1、5~8、11~18 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 浙麦冬; shiluone E; *N*-反式-对-香豆酰基章鱼胺; 柳杉二醇; 11-桉叶烯-4 β ,9 β -二醇; 3-桉叶烯-1 β ,11-二醇; capillosanane Z; (+)-丁香脂素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2022)02-0347-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.02.004

Chemical composition of Zhejiang *Ophiopogon japonicus*

LI Xiao-hui, YUAN Ming-rui, LU Li-he, MEI Shuang-xi, YANG Zeng-ming, CUI Tao, DONG Xun

Yunnan Province Company 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 Zhejiang *Ophiopogon japonicus* and provides a scientific basis for its further development. **Methods** Compounds were isolated and purified from *O. japonicus* by various chromatographic techniques such as silica gel, HPD100 macroporous adsorption resin, ODS, and Sephadex LH-20 as well as by preparative HPLC. Their structures were identified by physicochemical data and modern spectral analysis techniques, such as MS, NMR. **Results** Eighteen compounds were isolated from the extract of Zhejiang *O. japonicus*, and identified as shiluone E (1), *N*-trans-*p*-coumatoyloctopamine (2), cryptomeridiol (3), (22S)-cholest-5-ene-1 β ,3 β ,16 β ,22-tetrol 1-*O*- α -L-rhamnopyranosyl 16-*O*- β -D-glucopyranoside (4), eudesm-11(13)-en-4 β ,9 β -diol (5), 3-eudesmene-1 β ,11-diol (6), capillosanane Z (7), 4-hydroxyphenylethanol (8), adenosine (9), bornyl 7-*O*- α -L-arabinofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glycopyranoside (10), bis(2-ethylhexyl) adipate (11), *N*-cis-*p*-coumatoyloctopamine (12), aspergillus triazole A (13), 1-hydroxy-2-*O*- β -D-glucopyranosyl-4-allylbenzene (14), 3-*O*- α -L-rhamnopyranosyl-1-*O*-sulfo-(25S)-ruscogenin (15), (+)-syringaresinol (16), *threo*-guaiaacylglycerol 8'-vanillic acid ether (17), and osmanthuside H (18). **Conclusion** Compounds 1, 5—8, 11—18 are isolated from this genus for the first time.

Key words: *Ophiopogon japonicus* (L. f) Ker-Gawl.; shiluone E; *N*-trans-*p*-coumatoyloctopamine; cryptomeridiol; eudesm-11(13)-en-4 β ,9 β -diol; 3-eudesmene-1 β ,11-diol; capillosanane Z; (+)-syringaresinol

麦冬为百合科植物麦冬 *Ophiopogon japonicus* (L. f) Ker-Gawl. 的干燥块根, 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]。

收稿日期: 2021-09-08

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

崔涛 (1970—), 男, 硕士, 正高级工程师, 研究方向为中药新药开发。E-mail: ctao-10@163.com

麦冬是中国传统中药,始载于《神农本草经》上经,有久服轻身,不老不饥的美誉。麦冬广泛分布于我国 16 个省份,其中浙江、四川、广西等地栽培面积较大,是麦冬的主要产区^[2]。四川绵阳三台县产的麦冬习称川麦冬,为川药道地药材;浙江杭州、余姚、慈溪等地产的麦冬习称浙麦冬,为传统“浙八味”道地药材之一。浙麦冬栽培期为 2~3 年,而川麦冬仅需 1 年即可采收^[3-4],所以川麦冬在国内种植区域分布广、面积大,占主流市场。浙麦冬虽然质量好,但因种质资源匮乏、种植经验流失、价格波动大、生长周期长等原因导致其种植面积逐步萎缩^[5]。国内对于麦冬的研究多以川麦冬为主,对于浙麦冬的研究由于价格、市场供应等原因则相对较少。对浙麦冬化学成分进行系统的深入研究有助于发掘其质量优于川麦冬的药效物质基础,为浙麦冬的资源利用和保护提供直接有力的数据支持。

前期本课题组对麦冬提取物 90%乙醇浸膏的小极性部位进行了化学成分研究,从中分离鉴定了 17 个化合物,包括高异黄酮类、甾体皂苷类、萜类和芳香族化合物^[6]。为了继续探究麦冬的化学成分,本实验选取浙麦冬提取物 60%乙醇浸膏的中等极性部位进行了物质基础研究,借助多种色谱技术和波谱方法分离鉴定了 18 个化合物,分别鉴定为 shiluone E (**1**)、*N*-反式-对-香豆酰基章鱼胺(*N-trans-p-coumatoyloctopamine*, **2**)、柳杉二醇(cryptomeridiol, **3**)、(22*S*)-胆甾-5-烯-1 β ,3 β ,16 β ,22-四醇 1-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基 16-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷[(22*S*)-cholest-5-ene-1 β ,3 β ,16 β ,22-tetrol 1-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl 16-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **4**]、11-桉叶烯-4 β ,9 β -二醇[eudesm-11(13)-en-4 β ,9 β -diol, **5**]、3-桉叶烯-1 β ,11-二醇(3-eudesmene-1 β ,11-diol, **6**)、capillosanane Z (**7**)、4-羟基苯乙醇(4-hydroxy-phenylethanol, **8**)、腺苷(adenosine, **9**)、龙脑 7-*O*- α -*L*-呋喃阿拉伯糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷[bornyl 7-*O*- α -*L*-arabinofuranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranoside, **10**]、己二酸二乙基己酯[bis(2-ethylhexyl) adipate, **11**]、*N*-顺式-对-香豆酰基章鱼胺(*N-cis-p-coumatoyloctopamine*, **12**)、烟曲霉三唑酯 A (aspergillus triazolate A, **13**)、1-羟基-2-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-4-烯丙基苯(1-hydroxy-2-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-4-allylbenzene, **14**)、3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-1-*O*-磺酰基-(25*S*)-鲁斯可皂苷元[3-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-1-*O*-sulfo-(25*S*)-ruscogenin, **15**]、(+)-丁香脂素

[(+)-syringaresinol, **16**]、苏式-愈创木基甘油 8'-香草酸醚(*threo*-guaiacylglycerol 8'-vanillic acid ether, **17**)、osmanthuside H (**18**)。化合物 **1**、**5**~**8**、**11**~**18** 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

岛津 LC-20AR 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); DRX-500 MHz 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 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; Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(40~70 μ m, 瑞典 Amersham Pharmacia Biotech AB 公司); ODS-A-HG (12 nm, S-50 μ m, AAG12S50, 日本 YMC 公司); 柱色谱硅胶(200~300 目, 青岛海洋化学试剂厂); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板(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); HH-ZK6 智能数显恒温水浴锅(巩义市予华仪器有限责任公司); 德国 Heidolph Hei-VAP 旋转蒸发仪(德国海道夫公司); SHB-III 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司); ZF-20D 型暗箱式紫外分析仪(上海宝山顾村电光仪器厂); ME204T102 型电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; SKB200HP 型超声波清洗器(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)。

乙醇, 食用级, 购于云南云维糖业有限公司; 三氯甲烷、甲醇、石油醚、醋酸乙酯, 工业级, 均为上海泰正化工有限公司产品; 甲醇、石油醚、醋酸乙酯, 分析纯, 均为国药集团化学试剂有限公司产品。

浙麦冬药材于 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高级工程师符德欢鉴定为浙麦冬 *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)粗粉, 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 60%

乙醇浸膏进行硅胶(200~300 目)柱色谱分离,采用氯仿-甲醇(50:1~3:1)梯度洗脱,薄层色谱检测合并相同部分,得到 5 个流分(Fr. A~E)。

Fr. A(20 g)通过 LC6000 制备色谱(20%~90% 甲醇梯度洗脱),得到 6 个组分(Fr. A1~A6);Fr. A2(10 g)经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇 20:1~5:1 梯度洗脱)、LC-20AR 半制备(70%甲醇),得到化合物 **6**(6.5 mg)、**7**(5.2 mg);Fr. A4 经硅胶(氯仿-甲醇 20:1~10:1, 梯度洗脱)柱色谱、Sephadex LH-20(丙酮)凝胶色谱柱分离纯化,得到化合物 **8**(2.0 mg);Fr. A6(205 mg)样品通过 LC6000 制备色谱(60%~90%甲醇梯度洗脱)、硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 15:1),得到化合物 **1**(7.6 mg)、**5**(3.0 mg)。Fr. B(20 g)通过硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(30:1~10:1)梯度洗脱,得到 7 个组分(Fr. B1~B7);Fr. B1(5 g)在醋酸乙酯中重结晶得到化合物 **3**(2.9 g),母液经过 Sephadex LH-20(95%乙醇)凝胶色谱柱、硅胶色谱柱(石油醚-醋酸乙酯 5:1)、LC6000 制备色谱(30%~70%甲醇梯度洗脱)分离纯化,得到化合物 **12**(27.4 mg)、**16**(46.2 mg);Fr. B4(15 g)通过 Sephadex LH-20(80%乙醇)凝胶色谱柱、硅胶柱色谱(醋酸乙酯),得到化合物 **4**(23.4 mg);Fr. B6(12 g)通过 Sephadex LH-20(80%乙醇)凝胶色谱柱、LC6000 制备色谱(10%~50%甲醇梯度洗脱),得到化合物 **9**(9.8 mg)、**10**(36.8 mg);Fr. B7(5 g)通过 Sephadex LH-20(95%乙醇)凝胶色谱柱、LC6000 制备色谱(10%~50%甲醇梯度洗脱)分离纯化,得到化合物 **14**(8.8 mg)、**2**(10.5 mg)。Fr. C(10 g)通过硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 100:0~20:1, 梯度洗脱)、Sephadex LH-20(甲醇)凝胶色谱柱,得到化合物 **11**(34.7 mg)、**13**(14.6 mg)。Fr. D(22 g)用硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 40:1~5:1, 梯度洗脱)、Sephadex LH-20(丙酮)凝胶色谱柱、LC-20AR 半制备液相色谱(60%甲醇)分离纯化得到化合物 **15**(15.3 mg)、**18**(58.8 mg)。Fr. E(25 g)用硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 50:1~10:1, 梯度洗脱)、Sephadex LH-20(甲醇)凝胶色谱柱、LC6000 制备色谱(20%~40%甲醇梯度洗脱)分离纯化得到化合物 **17**(18.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物,溶于甲醇。ESI-MS m/z : 291 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR(500 MHz, CD_3OD) δ : 2.73

(2H, dd, $J = 7.5, 2.0$ Hz, H-3), 2.69 (1H, dt, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-2a), 2.68 (1H, m, H-2b), 2.63 (1H, dd, $J = 17.5, 8.0$ Hz, H-6a), 2.41 (1H, dd, $J = 17.5, 12.0$ Hz, H-6b), 2.24 (1H, m, H-10), 2.15 (3H, s, H-15), 1.65 (1H, m, H-7), 1.43 (3H, s, H-13), 1.24 (3H, s, H-12), 1.09 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-14); ^{13}C -NMR(125 MHz, CD_3OD) δ : 215.2 (C-1), 209.9 (C-4), 178.5 (C-5), 88.7 (C-11), 47.2 (C-10), 47.0 (C-7), 37.5 (C-3), 35.9 (C-6), 35.7 (C-2), 32.8 (C-9), 29.8 (C-15), 28.1 (C-13), 27.8 (C-8), 22.0 (C-12), 17.0 (C-14)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为 shiluone E。

化合物 **2**: 白色针晶,溶于甲醇。ESI-MS m/z : 322 $[M+Na]^+$, 621 $[2M+Na]^+$ 。 1H -NMR(500 MHz, CD_3OD) δ : 7.44 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7), 7.40 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 7.21 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 6.76 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8), 4.71 (1H, dd, $J = 8.0, 5.0$ Hz, H-7'), 3.51 (1H, dd, $J = 13.5, 5.0$ Hz, H-8'a), 3.42 (1H, dd, $J = 13.5, 8.0$ Hz, H-8'b); ^{13}C -NMR(125 MHz, CD_3OD) δ : 169.6 (C-9), 160.6 (C-4), 158.1 (C-4'), 142.0 (C-7), 134.7 (C-1'), 130.6 (C-2, 6), 128.4 (C-2', 6'), 127.7 (C-1), 118.3 (C-8), 116.7 (C-3, 5), 116.1 (C-3', 5'), 73.4 (C-7'), 48.5 (C-8')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为 *N*-反式-对-香豆酰基章鱼胺。

化合物 **3**: 白色粉末,溶于甲醇。ESI-MS m/z : 263 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR(500 MHz, CD_3OD) δ : 1.95 (1H, dd, $J = 12.5, 2.0$ Hz, H-6a), 1.73 (1H, m, H-3a), 1.60 (1H, m, H-8a), 1.54 (2H, m, H-2), 1.43 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-9a), 1.35 (1H, t, $J = 12.5$ Hz, H-3b), 1.33 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-1a), 1.22 (1H, dd, $J = 12.5, 2.5$ Hz, H-5), 1.17 (3H, s, H-12), 1.16 (3H, s, H-13), 1.08 (3H, s, H-14), 0.88 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR(125 MHz, CD_3OD) δ : 73.5 (C-11), 73.1 (C-4), 55.7 (C-5), 51.2 (C-7), 46.1 (C-9), 44.1 (C-3), 42.3 (C-1), 35.6 (C-10), 27.5 (C-12), 26.9 (C-13), 23.5 (C-14), 22.8 (C-8), 22.5 (C-6), 21.1 (C-2), 19.2 (C-5)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[9-10], 故鉴定化合物 **3** 为柳杉二醇。

化合物 **4**: 白色粉末,溶于甲醇。ESI-MS m/z : 765 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR(500 MHz, CD_3OD) δ : 5.59 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-6), 4.88 (1H, br s, H-1'), 4.17

(1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.83 (1H, dd, $J = 11.5, 2.0$ Hz, H-1), 3.74 (1H, dd, $J = 3.5, 1.5$ Hz, H-3), 1.23 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'), 1.06 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-21), 0.90 (3H, s, H-18), 0.88 (6H, d, $J = 6.5$ Hz, H-26, 27); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 139.2 (C-5), 126.4 (C-6), 106.7 (C-1''), 98.0 (C-1'), 83.0 (C-16), 82.5 (C-1), 78.5 (C-3'), 77.7 (C-5'), 75.5 (C-2''), 74.3 (C-4'), 73.6 (C-22), 72.9 (C-2'), 72.6 (C-3'), 71.6 (C-4''), 70.8 (C-5'), 69.1 (C-3), 62.8 (C-6''), 58.8 (C-17), 56.5 (C-14), 51.9 (C-9), 43.4 (C-4), 43.2 (C-10), 43.0 (C-13), 41.6 (C-12), 37.7 (C-15), 37.1 (C-24), 36.3 (C-2), 35.6 (C-20), 34.5 (C-23), 34.1 (C-8), 32.2 (C-7), 29.7 (C-25), 25.6 (C-11), 23.2 (C-27), 23.1 (C-26), 18.1 (C-6'), 14.7 (C-19), 13.9 (C-18), 12.1 (C-21)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[11-12], 故鉴定化合物 **4** 为 (22S)-胆甾-5-烯-1 β ,3 β ,16 β ,22-四醇 1-*O*- α -L-吡喃鼠李糖基 16-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 白色粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 239 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.83 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-12a), 4.61 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-12b), 3.45 (1H, dd, $J = 11.5, 4.0$ Hz, H-9), 2.27 (1H, ddd, $J = 14.0, 5.0, 2.0$ Hz, H-6a), 2.20 (1H, m, H-7), 2.16 (1H, td, $J = 10.0, 5.0$ Hz, H-2a), 2.01 (1H, dd, $J = 14.0, 5.5$ Hz, H-6b), 1.82 (1H, dd, $J = 14.0, 1.0$ Hz, H-3a), 1.74 (1H, ddd, $J = 12.0, 8.0, 2.5$ Hz, H-8a), 1.71 (1H, dd, $J = 8.0, 2.5$ Hz, H-1a), 1.64 (1H, m, H-5), 1.53 (1H, m, H-8b), 1.52 (3H, d, $J = 12.0$ Hz, H-9), 1.49 (1H, ddd, $J = 13.5, 5.0, 1.5$ Hz, H-2b), 1.43 (1H, dd, $J = 5.5, 1.5$ Hz, H-1b), 1.26 (1H, dd, $J = 14.0, 10.0$ Hz, H-1a), 1.20 (3H, d, $J = 1.5$ Hz, H-15), 0.63 (3H, s, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 147.6 (C-11), 107.0 (C-12), 80.0 (C-9), 72.0 (C-4), 59.1 (C-5), 50.6 (C-3), 49.3 (C-10), 38.7 (C-1), 35.7 (C-6), 33.9 (C-7), 32.7 (C-8), 31.6 (C-2), 30.1 (C-13), 29.8 (C-15), 12.4 (C-14)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为 11-桉叶烯-4 β ,9 β -二醇。

化合物 **6**: 白色粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 239 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.28 (1H, brs, H-3), 3.44 (1H, dd, $J = 10.0, 6.5$ Hz, H-1), 1.61 (3H, d, $J = 1.0$ Hz, H-15), 1.17 (3H, s, H-13), 1.16 (3H, s, H-12), 0.74 (3H, s, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 136.7 (C-4), 120.7 (C-3), 77.1

(C-1), 73.4 (C-11), 50.7 (C-7), 48.2 (C-5), 38.6 (C-10), 36.5 (C-9), 33.2 (C-2), 27.5 (C-13), 26.6 (C-12), 25.2 (C-6), 23.2 (C-8), 21.1 (C-15), 9.9 (C-14)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为 3-桉叶烯-1 β ,11-二醇。

化合物 **7**: 白色粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 239 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.90 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-12a), 4.82 (1H, s, H-12b), 3.11 (1H, dd, $J = 12.0, 4.0$ Hz, H-2), 1.73 (3H, s, H-13), 1.22 (1H, dd, $J = 14.0, 4.5$ Hz, H-6), 1.11 (3H, s, H-15), 1.07 (3H, s, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 148.2 (C-11), 111.2 (C-12), 80.8 (C-2), 71.9 (C-5), 46.3 (C-6), 40.9 (C-4), 40.4 (C-1), 40.3 (C-8), 36.3 (C-10), 29.8 (C-13), 27.6 (C-3), 24.2 (C-9), 23.6 (C-7), 23.0 (C-15), 12.8 (C-14)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **7** 为 capillosanane Z。

化合物 **8**: 白色粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 137 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.02 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.69 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 3.67 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H- β), 2.71 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H- α); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 156.8 (C-4), 131.0 (C-1), 130.9 (C-2, 6), 116.1 (C-3, 5), 64.6 (C- β), 39.4 (C- α)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[16-17], 故鉴定化合物 **8** 为 4-羟基苯乙醇。

化合物 **9**: 白色粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 268 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.30 (1H, s, H-8), 8.17 (1H, s, H-2), 5.95 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-1'), 4.73 (1H, dd, $J = 6.5, 5.0$ Hz, H-2'), 4.31 (1H, dd, $J = 5.0, 2.5$ Hz, H-3'), 4.16 (1H, q, $J = 2.5$ Hz, H-4'), 3.88 (1H, dd, $J = 12.5, 2.5$ Hz, H-5'a), 3.74 (1H, dd, $J = 12.5, 2.5$ Hz, H-5'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 157.6 (C-6), 153.5 (C-2), 150.0 (C-4), 142.0 (C-8), 121.0 (C-5), 91.2 (C-1'), 88.2 (C-4'), 75.4 (C-2'), 72.7 (C-3'), 63.5 (C-5')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[18-19], 故鉴定化合物 **9** 为腺苷。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 471 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.98 (1H, s, H-1''), 4.26 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 0.92 (3H, s, H-1), 0.88 (3H, s, H-8), 0.86 (3H, s, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 109.8 (C-1''), 106.1 (C-1'), 87.7 (C-4''), 85.9 (C-7), 83.1 (C-2''), 79.0

(C-3''), 78.0 (C-3'), 76.6 (C-5'), 75.4 (C-2'), 72.0 (C-4'), 68.0 (C-6'), 63.0 (C-5''), 50.6 (C-2), 48.5 (C-8), 46.4 (C-5), 38.6 (C-6), 29.1 (C-4), 27.7 (C-3), 20.2 (C-10), 19.3 (C-9), 14.2 (C-1)。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 **10** 为龙脑 7-*O*- α -L-呋喃阿拉伯糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 无色油状物, 溶于氯仿。ESI-MS m/z : 371 [M+H]⁺, 393 [M+Na]⁺, 409 [M+K]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 3.98 (4H, dd, J = 6.0, 4.0 Hz, H-1'), 2.32 (4H, t, J = 7.0 Hz, H-2, 5), 1.66 (4H, m, H-3, 4), 1.55 (2H, dt, J = 12.0, 6.0 Hz, H-2'), 1.34 (4H, m, H-5'), 1.28 (12H, m, H-3', 4', 1''), 0.88 (12H, m, H-6', 2''); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 173.6 (C-1, 6), 66.8 (C-1'), 38.7 (C-2'), 34.0 (C-2, 5), 30.4 (C-3'), 28.9 (C-4'), 24.5 (C-3, 4), 23.8 (C-1''), 23.0 (C-5'), 14.0 (C-6'), 11.0 (C-2'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[22-24], 故鉴定化合物 **11** 为己二酸二乙基己酯。

化合物 **12**: 白色粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 322 [M+Na]⁺, 621 [2M+Na]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 7.38 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6), 7.19 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.75 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.72 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.61 (1H, d, J = 12.5 Hz, H-7), 5.80 (1H, d, J = 12.5 Hz, H-8), 4.68 (1H, dd, J = 8.0, 5.0 Hz, H-7'), 3.47 (1H, dd, J = 13.5, 5.0 Hz, H-8'a), 3.38 (1H, dd, J = 13.5, 8.0 Hz, H-8'b); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 170.5 (C-9), 159.3 (C-4), 158.1 (C-4'), 138.6 (C-7), 134.6 (C-1'), 132.4 (C-2, 6), 128.5 (C-2', 6'), 128.0 (C-1), 121.1 (C-8), 116.1 (C-3, 5), 116.0 (C-3', 5'), 73.3 (C-7'), 48.0 (C-8')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **12** 为 *N*-顺式-对-香豆酰基章鱼胺。

化合物 **13**: 淡黄色油状物, 溶于氯仿。ESI-MS m/z : 240 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.09 (1H, s, H-5), 4.27 (2H, m, H-1'), 0.95 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-6'), 0.90 (3H, t, J = 6.5 Hz, H-3''); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 166.0 (C-6), 134.2 (C-4), 129.5 (C-5), 67.8 (C-1'), 38.9 (C-2'), 30.6 (C-1''), 29.7 (C-3'), 29.0 (C-4'), 24.0 (C-2''), 23.0 (C-5'), 14.1 (C-6'), 11.1 (C-3'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **13** 为烟曲霉三唑酯 A。

化合物 **14**: 白色粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 335 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.02 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-6), 6.74 (1H, s, H-3), 6.72 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-5), 5.92 (1H, ddt, J = 17.0, 10.0, 7.0 Hz, H-8), 5.05 (1H, dd, J = 17.0, 2.0 Hz, H-9b), 5.00 (1H, dd, J = 10.0, 2.0 Hz, H-9a), 4.72 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 3.88 (1H, dd, J = 12.5, 2.0 Hz, H-6'b), 3.71 (1H, dd, J = 12.5, 5.0 Hz, H-6'a), 3.26 (2H, d, J = 6.5 Hz, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 146.7 (C-1), 146.6 (C-2), 139.2 (C-8), 133.1 (C-4), 124.7 (C-5), 119.2 (C-3), 116.9 (C-6), 115.6 (C-9), 104.5 (C-1'), 78.3 (C-3'), 77.6 (C-5'), 74.9 (C-2'), 71.3 (C-4'), 62.4 (C-6'), 40.5 (C-7)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **14** 为 1-羟基-2-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-4-烯丙基苯。

化合物 **15**: 白色粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 701 [M+2Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.63 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-6), 4.83 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-1'), 4.37 (1H, dd, J = 14.5, 8.0 Hz, H-1), 3.73 (1H, dd, J = 3.5, 1.5 Hz, H-2'), 1.24 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-6'), 1.09 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-21), 0.80 (3H, s, H-18), 0.78 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-27); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 138.2 (C-5), 127.3 (C-6), 110.6 (C-22), 99.3 (C-1'), 85.6 (C-1), 82.2 (C-16), 74.1 (C-4'), 73.5 (C-3), 72.7 (C-2'), 72.3 (C-3'), 70.0 (C-5'), 67.8 (C-26), 63.9 (C-17), 57.7 (C-14), 51.0 (C-9), 44.0 (C-10), 42.9 (C-20), 41.2 (C-12), 41.0 (C-13), 39.4 (C-4), 37.1 (C-2), 34.1 (C-7), 32.9 (C-15), 32.7 (C-8), 32.4 (C-23), 31.4 (C-25), 29.9 (C-24), 24.3 (C-11), 17.9 (C-6'), 17.5 (C-27), 17.0 (C-18), 14.8 (C-21), 14.7 (C-19)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[28-29], 故鉴定化合物 **15** 为 3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖基-1-*O*-磺酰基-(25S)-鲁斯可皂苷元。

化合物 **16**: 无色胶状物, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 441 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.64 (4H, s, H-2', 6', 2'', 6''), 4.70 (2H, d, J = 3.0 Hz, H-2, 6), 4.25 (2H, dd, J = 9.0, 6.5 Hz, H-4a, 8a), 3.87 (2H, dd, J = 9.0, 2.5 Hz, H-4b, 8b), 3.83 (12H, s, 3', 5', 3'', 5''-OCH₃), 3.13 (2H, m, H-1, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.3 (C-3', 5', 3'', 5''), 136.2 (C-4', 4''), 133.1 (C-1', 1''), 104.5 (C-2', 6', 2'', 6''), 87.6 (C-2, 6), 72.8 (C-4, 8), 56.8 (3', 5', 3'', 5''-OCH₃), 55.5 (C-1,

5)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[30-31], 故鉴定化合物 **16** 为 (+)-丁香脂素。

化合物 **17**: 无定形粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 387 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.60 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.50 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6), 6.94 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.03 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-5'), 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.85 (1H, dd, $J = 6.5, 2.0$ Hz, H-6'), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 4.89 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-7'), 4.44 (1H, dd, $J = 9.5, 5.5$ Hz, H-8'), 3.76 (1H, dd, $J = 12.0, 4.0$ Hz, H-9'a), 3.50 (1H, dd, $J = 12.0, 5.5$ Hz, H-9'b); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 168.7 (C-7), 152.1 (C-4), 150.6 (C-4'), 148.7 (C-3), 147.0 (C-3'), 133.9 (C-1'), 124.2 (C-6), 124.1 (C-1), 121.0 (C-6'), 116.6 (C-5'), 115.6 (C-5), 114.6 (C-2), 111.7 (C-2'), 85.5 (C-8'), 74.0 (C-7'), 62.2 (C-9'), 56.4 (3'-OCH₃), 56.3 (3-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[32-33], 故鉴定化合物 **17** 为苏式-愈创木基甘油 8'-香草酸醚。

化合物 **18**: 白色粉末, 溶于甲醇。ESI-MS m/z : 455 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.06 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.69 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 5.00 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-1''), 4.27 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.95 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4'a), 3.89 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2''), 3.75 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4''b), 3.56 (2H, s, H-5''), 2.82 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 156.7 (C-4), 131.0 (C-2, 6), 130.8 (C-1), 116.2 (C-3, 5), 110.9 (C-1''), 104.4 (C-1'), 80.6 (C-3''), 78.0 (C-3'), 77.9 (C-2''), 76.8 (C-5'), 75.0 (C-4''), 75.0 (C-2'), 72.2 (C-8), 71.7 (C-4'), 68.7 (C-6'), 65.6 (C-5''), 36.4 (C-7)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[34, 35], 故鉴定化合物 **18** 为 osmanthuside H。

4 讨论

麦冬是 2018 年国家中医药管理局公布的《古代经典名方目录 (第一批)》中出现频次较高的中药品种, 也是国家卫健委公布的可用于保健食品的一味中药, 其深入研究对于经典名方的开发以及麦冬药材的综合利用意义重大。前期本课题组从浙麦冬提取物 90%乙醇浸膏的小极性部位中分离鉴定了包括高异黄酮类、甾体皂苷类、萜类和芳香族在内的 17 个化合物。本研究对浙麦冬提取物 60%乙醇浸膏的中等极性部位也进行了系统的化学成分研究, 借助于现代色谱技术和波谱方法分离鉴定了 18 个化

物, 其中 **1**、**5~8**、**11~18** 等 13 个化合物为首次从该属植物中分离得到, 包括倍半萜类、皂苷类、糖苷类、酚类、酰胺类、木脂素类、杂环类等。这些研究不仅丰富了麦冬药材化学成分的结构多样性, 为麦冬类药材的临床应用、保健食品开发等提供重要的参考依据, 而且借助于 HPLC 和 TLC 技术有可能以这些化合物为标准物质对浙麦冬和川麦冬进行鉴别研究。

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]. 一部. 2020: 162.
- [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] 刘霞, 林韵涵, 谢彩香, 等. 道地药材川麦冬和浙麦冬的生态遗传分化 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(17): 27-33.
- [4] 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.
- [5] 顾志荣, 李芹, 吕鑫, 等. 川麦冬、浙麦冬中 8 种成分测定及综合质量评价 [J]. 中成药, 2021, 43(6): 1513-1520.
- [6] 李小辉, 袁名睿, 陆雪萍, 等. 麦冬的化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(13): 3804-3809.
- [7] Xiong J, Wang L J, Qian J C, et al. Structurally diverse sesquiterpenoids from the endangered ornamental plant *Michelia shiluensis* [J]. *J Nat Prod*, 2018, 81(10): 2195-2204.
- [8] 舒伟虎, 周光雄, 叶文才. 水茄的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(3): 424-427.
- [9] Werner I, Mucaji P, Presser A, et al. Sesquiterpenes and phenolic compounds from *Achillea clypeolata* [J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2007, 62(2): 267-271.
- [10] Zhu W M, Zhao Q, Li S L, et al. Sesquiterpenoids from *Hedychium yunnanense* and *Porana discifera*, and the structural revision of two sesquiterpenoids from *Laggera pterodonta* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(3/4/5): 277-283.
- [11] Mimaki Y, Kawashima K, Kanmoto T, et al. Steroidal glycosides from *Allium albopilosum* and *A. ostrowskianum* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(3): 799-805.
- [12] Mimaki Y, Kuroda M, Fukasawa T, et al. Steroidal glycosides from the bulbs of *Allium jesdianum* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(1): 194-197.
- [13] de Leo M, Saltos M B, Puente B F, et al. Sesquiterpenes and diterpenes from *Ambrosia arborescens* [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(7): 804-809.

- [14] Su W C, Fang J M, Cheng Y S. Sesquiterpenes from leaves of *Cryptomeria japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(3): 603-607.
- [15] Chen D W, Cheng W, Liu D, *et al.* Capillosananes S-Z, new sesquiterpenoids from the soft coral *Sinularia capillosa* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2014, 55(19): 3077-3082.
- [16] Lou H, Yuan H, Yamazaki Y, *et al.* Alkaloids and flavonoids from peanut skins [J]. *Planta Med*, 2001, 67(4): 345-349.
- [17] 郑晓珂, 刘云宝, 李军, 等. 石胆草中的一个新苯乙醇苷 [J]. *药学学报*, 2004, 39(9): 716-718.
- [18] 梁法亮, 李冬利, 陶美华, 等. 土茯苓内生芒果球座菌菌丝体的化学成分研究 [J]. *广东药学院学报*, 2011, 27(3): 256-259.
- [19] Wu S H, Chen Y W, Miao C P. Secondary metabolites of endophytic fungus *Xylaria* sp. YC-10 of *Azadirachta indica* [J]. *Chem Nat Compd*, 2011, 47(5): 858-861.
- [20] Adinolfi M, Parrilli M, Zhu Y X. Terpenoid glycosides from *Ophiopogon japonicus* roots [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(5): 1696-1699.
- [21] Jung M J, Jung H A, Kang S S, *et al.* A new abietic acid-type diterpene glucoside from the needles of *Pinus densiflora* [J]. *Arch Pharm Res*, 2009, 32(12): 1699-1704.
- [22] Yayli N, Yildirim N, Usta A, *et al.* Chemical constituents of *Campanula lactiflora* [J]. *Turk J Chem*, 2003, 27: 749-755.
- [23] 徐燕, 田沙沙, 朱华结. 海洋真菌灰黄青霉 *Penicillium griseofulvum* 次级代谢产物中一个新的内酯醛结构 [J]. *天然产物研究与开发*, 2015, 27(4): 559-561.
- [24] Wu J N, Chen X T, Su J, *et al.* Chemical constituents of *Bangia fuscopurpurea* [J]. *Chem Nat Compd*, 2019, 55(3): 528-530.
- [25] Yang B Y, Luo Y M, Liu Y, *et al.* New lignans from the roots of *Datura metel* L. [J]. *Phytochem Lett*, 2018, 28: 8-12.
- [26] 陈彦君, 祝丽君, 于红梅, 等. 霸王鞭内生真菌烟曲霉中 1 个新的生物碱类化合物 [J]. *中草药*, 2019, 50(22): 5400-5403.
- [27] Ly T N, Yamauchi R, Shimoyamada M, *et al.* Isolation and structural elucidation of some glycosides from the rhizomes of smaller *Galanga* (*Alpinia officinarum* Hance) [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(17): 4919-4924.
- [28] Watanabe Y, Sanada S, Ida Y, *et al.* Comparative studies on the constituents of ophiopogonis *Tuber* and its congeners. I. Studies of the constituents of the subterranean part of *Liriope platyphylla* Wang et Tang [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(6): 1980-1990.
- [29] Wang K W, Zhang H, Shen L Q, *et al.* Novel steroidal saponins from *Liriope graminifolia* (Linn.) Baker with anti-tumor activities [J]. *Carbohydr Res*, 2011, 346(2): 253-258.
- [30] Park H B, Lee K H, Kim K H, *et al.* Lignans from the roots of *Berberis amurensis* [J]. *Nat Prod Sci*, 2009, 15(1): 17-21.
- [31] Wang L Q, Xing Zhao Y, Zhou L, *et al.* Lignans from *Gnetum montanum* Markgr. f. *megalocarpua* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(3): 424-426.
- [32] Sakushima A, Coşkun M, Maoka T. Hydroxybenzoic acids from *Boreava orientalis* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(1): 257-261.
- [33] Sakushima A, Coskun M, Maoka T, *et al.* Separation of guaiacylglycerol-8'-vanillic acid ether isomers from *Boreava orientalis* [J]. *Nat Prod Lett*, 1997, 11(1): 31-36.
- [34] Sugiyama M, Kikuchi M. Phenylethanoid glycosides from *Osmanthus asiaticus* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(6): 1553-1555.
- [35] 黄晓君, 殷志琦, 叶文才, 等. 女贞子的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2010, 35(7): 861-864.

[责任编辑 王文倩]