

覆盆子茎中 1 个新的半日花烷型二萜苷

陈丽楠^{1,2}, 付辉政^{2*}, 王兰欣^{1,2}, 钟 兰^{1,2}, 杨甲奎^{1,2}, 肖小武², 任 琦², 罗跃华^{1,2*}

1. 南昌大学药学院, 江西 南昌 330006

2. 江西省药品检验检测研究院, 国家药监局中成药质量评价重点实验室, 江西省药品与医疗器械质量工程技术研究中心, 江西 南昌 330029

摘要: 目的 研究华东覆盆子 *Rubus chingii* 茎的化学成分。方法 利用硅胶、ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱色谱、高效制备液相色谱等色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据分析鉴定化合物结构。结果 从覆盆子茎中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为松脂素 (1)、黑麦草内酯 (2)、催吐萝芙木醇 (3)、(-)-丁香脂素 (4)、13E-对映-半日花烷-8(17),13-二烯-3 β ,15,18-三醇 (5)、3 β ,18-di-hydroxy-manool (6)、(+)-儿茶素 (7)、(-)-儿茶素 (8)、邻苯二甲酸二丁酯 (9)、goshonoside-F1 (10)、3 β -hydroxy-manool-18-O- β -D-glucoside (11)、goshonoside-F2 (12)、goshonoside-F5 (13)、goshonoside-F4 (14)、goshonoside-F3 (15)、goshonoside-F7 (16)、异槲皮素 (17)。结论 化合物 11 为新化合物, 命名为覆盆子苷 B; 化合物 6 为新的天然产物, 化合物 1~4 为首次从该植物中分离得到, 化合物 1~17 为覆盆子茎中首次分离。

关键词: 华东覆盆子; 二萜苷; 覆盆子苷 B; 松脂素; 黑麦草内酯; 催吐萝芙木醇; (-)-丁香脂素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2022)10-2941-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.10.002

A new labdane diterpene glycoside from stems of *Rubus chingii*

CHEN Li-nan^{1,2}, FU Hui-zheng², WANG Lan-xin^{1,2}, ZHONG Lan^{1,2}, YANG Jia-xi^{1,2}, XIAO Xiao-wu², REN Qi², LUO Yue-hua^{1,2}

1. School of Pharmacy, Nanchang University, Nanchang 330006, China

2. Jiangxi Institute for Drug Control, NMPA Key Laboratory of Quality Evaluation of Traditional Chinese Patent Medicine, Jiangxi Engineering Research Center for Drug and Medical Device Quality, Nanchang 330029, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of the stems of *Rubus chingii*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography on silica gel, ODS, Sephadex LH-20 and MPLC. Their structures were elucidated on basis of physicochemical properties and spectroscopic analysis. **Results** Seventeen compounds were isolated from the stems of *R. chingii*, and identified as pinoresinol (1), loliolide (2), vomifoliol (3), (-)-syringaresinol (4), 13E-ent-labdane-8(17),13-diene-3 β ,15,18-triol (5), 3 β ,18-di-hydroxy-manool (6), (+)-catechin (7), (-)-catechin (8), dibutylphthalate (9), goshonoside-F1 (10), 3 β -hydroxy-manool-18-O- β -D-glucoside (11), goshonoside-F2 (12), goshonoside-F5 (13), goshonoside-F4 (14), goshonoside-F3 (15), goshonoside-F7 (16), isoquercetin (17). **Conclusion** Compound 11 is a new compound named as goshonoside B and compound 6 is a new natural product, compounds 1—4 were isolated from the plant for the first time, compounds 1—17 were isolated from the stems of *R. chingii* for the first time.

Key words: *Rubus chingii* Hu; diterpene glycoside; goshonoside B; pinoresinol; loliolide; vomifoliol; (-)-syringaresinol

悬钩子属植物种类多样分布广泛, 目前世界范围内有 700 多种。据统计, 我国有悬钩子属植物 194 种及 88 变种^[1]。实际上中国境内已经发现的种类有

201 种 98 变种^[2]。覆盆子是蔷薇科悬钩子属植物华东覆盆子 *Rubus chingii* Hu 的干燥未成熟果实, 具有益肾固精缩尿、养肝明目之功效, 临床常用于治疗

收稿日期: 2021-09-26

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目 (20192BAB205115); 江西省中医药标准化项目 (2021A05); 江西省卫生健康委科技计划项目 (SKJP_220219796)

作者简介: 陈丽楠 (1994—), 女, 在读硕士, 主要从事中药活性成分研究。

*通信作者: 付辉政, 研究员。Tel: (0791)88158716 E-mail: fhzhz620@sohu.com

罗跃华, 主任中药师。Tel: (0791)88158689 E-mail: emailuo@sohu.com

遗精滑精、遗尿、尿频、阳痿早泄、目暗昏花等症^[3]。且覆盆子为江西重要药材,在江西德兴进行了规模化栽培,德兴覆盆子是国家地理标志产品,具有药食同源特性。目前对覆盆子果实已经进行了大量的研究,结果表明覆盆子富含黄酮类、萜类、酚酸类等成分,具有抗氧化、抗炎、抗肿瘤、抗真菌、抗血栓、抗骨质疏松、降血糖和调节中枢神经系统作用^[4-5],其中萜类成分抗肿瘤作用较为显著^[5]。为了进一步开发利用该药用资源并寻找有效的抗肿瘤成分,阐明药效物质基础,在本课题组前期对覆盆子研究的基础上^[6],继续对覆盆子茎进行化学成分研究。利用各种色谱技术从覆盆子茎水煎液中分离出 17 个化合物,分别为松脂素(pinoresinol, **1**)、黑麦草内酯(lololide, **2**)、催吐萝芙木醇(vomifoliol, **3**)、(-)-丁香脂素[(-)-syringaresinol, **4**]、13E-对映-半日花烷-8(17),13-二烯-3 β ,15,18-三醇[13E-ent-labda-8(17),13-diene-3 β ,15,18-triol, **5**]、3 β ,18-di-hydroxy-manool (**6**)、(+)-儿茶素[(+)-catechin, **7**]、(-)-儿茶素[(-)-catechin, **8**]、邻苯二甲酸二丁酯(dibutylphthalate, **9**)、goshonoside-F1 (**10**)、3 β -hydroxy-manool-18-O- β -D-glucoside (**11**)、goshonoside-F2 (**12**)、goshonoside-F5 (**13**)、goshonoside-F4 (**14**)、goshonoside-F3 (**15**)、goshonoside-F7 (**16**)、异槲皮苷(isoquercetin, **17**)。化合物 **11** 为新化合物,命名为覆盆子苷 B,化合物 **6** 为新的天然产物,化合物 **1**~**4** 为首次从该植物中分离得到,化合物 **1**~**17** 为覆盆子茎中首次分离。

1 仪器与材料

岛津 LC-2030C 3D Plus 型液相色谱仪(日本岛津公司);Agilent 8890 型气相色谱仪(安捷伦公司);岛津 20-AD 型制备高效液相色谱仪(日本岛津公司);Buchi 中压液相制备色谱仪(瑞士步琪公司);Sartorius BP211D 型电子天平(德国赛托利斯集团);Autopol IV-T/V 型旋光仪(美国 DKSH 公司);Varian UNITY INOVA 600 型超导核磁共振仪(美国 Varian 公司);Micromass ZabSpec 质谱仪(美国 Micromass 公司);Waters ACQUITY UPLC/Xevo G2 Q TOF 高分辨质谱仪(美国 Waters 公司);电热恒温水浴锅(上海跃进医疗器械厂);EYELA SB-1000 型旋转蒸发仪,EYELA A-1000 S 型循环水真空泵(日本 EYELA 公司)。Sephadex LH-20(瑞典 Amersham Biosciences 公司);C18 反相填料为日本 YMC 产品;

制备色谱柱为 YMC (250 mm $\times$ 20 mm, 10 μ m);柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产;水为 Milli-Q 一级水;色谱所用试剂为色谱级试剂;D-无水葡萄糖(批号 11833-201908)对照品购自中国食品药品检定研究院;其他所用试剂均为分析纯。

华东覆盆子茎采自江西省抚州市崇仁县,经江西省药品检测研究院付辉政副研究员鉴定为悬钩子属华东覆盆子 *R. chingii* Hu 的茎,标本(20200526)保留在江西省药品检测研究院标本室。

2 提取与分离

取干燥覆盆子茎去叶(5.5 kg),室温下经粉碎、水煎煮提取 2 次,每次 2 h、减压浓缩等步骤得覆盆子茎浓缩液(3 L)。将浓缩液用适量水稀释,依次用二氯甲烷、醋酸乙酯和水饱和正丁醇各萃取 3 次,减压浓缩得二氯甲烷部位(8.4 g)、醋酸乙酯部位(42.1 g)、正丁醇部位(205.0 g)。

二氯甲烷部位经正相硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(5:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱,经 TLC 检测合并相似流分,浓缩得到 16 个组分 A1~A16。其中 A12 经 Sephadex LH 20 柱色谱分离,甲醇洗脱后,经 TLC 检测得主斑点,经反相制备高效液相色谱,流动相为甲醇-水(36:64, 10 mL/min),得到化合物 **1**(5.4 mg, t_R =36.4 min)。A13 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,甲醇洗脱后,经 TLC 检测得主斑点,经反相制备高效液相色谱,流动相为甲醇-水(20:80, 10 mL/min),得到化合物 **2**(2.5 mg, t_R =41.0 min)。A14 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,甲醇洗脱后,经 TLC 检测合并得 3 个流分 Fr. 1~3。Fr. 1 经反相制备高效液相色谱,流动相为甲醇-水(22:78, 10 mL/min),得到化合物 **3**(3.5 mg, t_R =27.1 min);Fr. 2 经反相制备高效液相色谱,流动相为甲醇-水(38:62, 10 mL/min),得到化合物 **4**(5.0 mg, t_R =21.8 min)。A15 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,甲醇洗脱后,经 TLC 检测得主斑点,经反相制备高效液相色谱,流动相为甲醇-水(30:70, 10 mL/min),得到化合物 **5**(11.1 mg, t_R =33.7 min)和 **6**(5.1 mg, t_R =35.4 min)。

醋酸乙酯部位经正相硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(体积比 12:1 $\rightarrow$ 4:1)梯度洗脱,经 TLC 检测合并相似流分,得到 8 个部分 B1~B7。B2 经正相硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(体积比 12:1 $\rightarrow$ 4:1)梯度洗脱,得到 8 个部分 Fr. 1~8。其中 Fr. 4 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,甲醇洗脱后,经

TLC 检测得主斑点, 经反相制备高效液相色谱, 流动相为甲醇-水 (20:80, 10 mL/min), 得到化合物 **7** (8.7 mg, t_R =14.1 min) 和 **8** (40.1 mg, t_R =10.9 min); 其中 Fr. 2 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 甲醇洗脱后, 经反相制备高效液相色谱, 流动相为甲醇-水 (66:34, 10 mL/min), 得到化合物 **9** (4.5 mg, t_R =24.5 min)。B4 经过反相 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (10:100→100:0) 梯度洗脱, 经高效液相色谱检测后, 合并相同组分, 体积分数 100% 甲醇洗脱的流分, 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 甲醇洗脱后, 经 TLC 检测得主斑点, 经过反相制备高效液相色谱, 流动相为乙腈-水 (24:76, 10 mL/min), 得到化合物 **10** (96.7 mg, t_R =43.3 min)、**11** (8.7 mg, t_R =53.2 min)、**12** (84.5 mg, t_R =79.6 min)。B6 经过反相 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (10:100→100:0) 梯度洗脱, 经高效液相色谱检测后, 合并相同组分, 体积分数 100% 甲醇洗脱的流分, 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 甲醇洗脱后, 经 TLC 检测得主斑点, 经反相制备高效液相色谱, 流动相为乙腈-水 (27:73, 10 mL/min), 得到化合物 **13** (140.0 mg, t_R =9.8 min)、**14** (47.4 mg, t_R =44.5 min)、**15** (27.4 mg, t_R =25.3 min)、**16** (27.4 mg, t_R =25.3 min)。B7 经过反向 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (10:100→100:0) 梯度洗脱, 经高效液相色谱检测后, 合并相同组分, 体积分数 50% 甲醇洗脱的流分, 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 甲醇洗脱后, 经 TLC 检测得主斑点, 经反相制备高效液相色谱, 流动相为甲醇-水 (30:70, 10 mL/min), 得到化合物 **17** (27.4 mg, t_R =45.7 min)。

3 结构鉴定

化合物 **6**: 白色无定形粉末, 溶于吡啶、甲醇, $[\alpha]_D^{25}$ -10° (c 0.025, CH₃OH), UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 201。超高效液相色谱-四极杆-飞行时间串联质谱给出准分子离子峰 m/z 345.239 2 [M+Na]⁺ (计算值 345.240 6, C₂₀H₃₄O₃Na), 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱确定其分子式为 C₂₀H₃₄O₃。

¹H-NMR 谱低场区显示 2 组双键质子信号 δ_H 6.23 (1H, m, H-14), 5.62 (1H, dd, J = 10.8, 2.0 Hz, H-15a), 5.21 (1H, dd, J = 10.8, 2.0 Hz, H-15b); 4.98 (1H, s, H-17a), 4.83 (1H, s, H-17b); 此外, ¹H-NMR 谱还给出 3 组甲基信号 δ_H 0.84 (3H, s), 1.04 (3H, s), 1.52 (3H, s)。¹³C-NMR 谱显示 20 个碳信号, 其中 2 对双键信号 δ_C 149.6, 117.7; 147.8, 107.4。将化合物 **6**

的核磁数据与已知化合物 (-)-3 β -hydroxymanool^[7] 进行比较, 两者核磁数据相似, 且旋光度都为左旋, 但化合物 **6** 的 18 号位的碳谱数据往低场移动。18 号氢是在 3.69 (1H, d, J = 10.7 Hz, H-18a) 和 4.18 (1H, d, J = 10.7 Hz, H-18b), 表明化合物 **6** 在已知化合物 (-)-3 β -hydroxymanool 的基础上 18 号位多 1 个羟基。并且在 HMBC 中, 氢信号 (δ_H 3.69, δ_H 4.18) 和二萜苷元 C-18 (δ_C 67.8) 相关, 进一步表明羟基连接在 18 号位置。所以化合物 **6** 的平面结构为 3,18-dihydroxy-manool。

NOESY 谱中观察到 H-5 与 H-9、H-18 相关, 表明 C-18 为 β 型, H-9 为 β 型, 则 C-19 为 α 型。H-3 与 H-19 相关, H-3 为 α 型, OH-3 为 β 型。综上化合物 **6** 鉴定为 3 β ,18-dihydroxy-manool, 结构如图 1 所示。具体核磁数据见表 1。

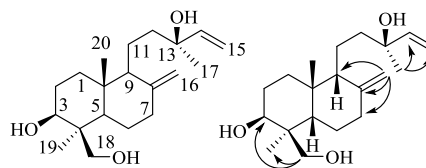


图 1 化合物 **6** 的结构主要的 HMBC 相关图

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound **6**

化合物 **11**: 白色无定形粉末, 溶于吡啶、甲醇, $[\alpha]_D^{25}$ -56° (c 0.03, CH₃OH), UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 201。超高效液相色谱-四极杆-飞行时间串联质谱给出准分子离子峰 m/z 507.293 3 [M+Na]⁺ (计算值 507.303 6, C₂₆H₄₄O₈Na), 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱确定其分子式为 C₂₆H₄₄O₈。酸水解和衍生化气相分析检出 D-葡萄糖, 与对照品 D-无水葡萄糖出峰时间一致。且水解后的母核 $[\alpha]_D^{25}$ -13° (c 0.01, CH₃OH), 与化合物 **6** 的比旋度基本一致, 且都为左旋, 所以连接的糖为 D 型葡萄糖。

酸水解过程: 取化合物 **11** 2 mg, 加入 2 mol/L HCl 2 mL, 封口, 80 摄氏度水浴中反应 4 h, 用等体积氯仿萃取 2 次, 将水层减压浓缩至干, 即得皂苷样品的完全酸水解物。

¹H-NMR 谱低场区显示 2 组双键质子信号 δ_H 6.21 (1H, dd, J = 17.2, 10.8 Hz, H-14), 5.61 (1H, dd, J = 10.8, 2.0 Hz, H-15a), 5.19 (1H, dd, J = 10.8, 2.0 Hz, H-15b); 4.95 (1H, s, H-17a), 4.79 (1H, s, H-17b); 1 个糖的端基质子信号 δ_H 4.89 (1H, d, J = 7.8 Hz)。并且根据端基氢相对较大的 ³J_{H-1, H-2} 偶合常数值也表明糖的端基碳构型为 β -D 型。此外, ¹H-NMR 谱

表 1 化合物 6、11 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 波谱数据 (600/150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)
Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compounds 6 and 11 (600/150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)

碳位	6		11	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1	1.27(1H, m), 1.56 (1H, m)	37.8	1.05 (1H, m), 1.70 (1H, m)	38.4
2	1.89 (1H, m), 1.94 (1H, m)	28.9	1.80 (1H, m), 1.90 (1H, m)	29.4
3	4.26 (1H, m)	73.1	4.24 (1H, m)	73.1
4		43.8		44.6
5	1.96 (1H, m)	48.1	1.98 (1H, m)	48.1
6	1.52 (1H, m), 1.93 (1H, m)	24.8	1.40 (1H, m), 1.97 (1H, m)	25.5
7	2.11 (1H, m), 2.43 (1H, m)	38.9	2.28 (1H, m), 2.41 (1H, m)	39.4
8		147.8		148.5
9	1.82 (1H, m)	58.0	1.54 (1H, m)	58.4
10		40.3		40.9
11	1.68 (1H, m), 1.88 (1H, m)	19.0	1.62 (1H, m), 1.82 (1H, m)	19.6
12	1.95 (1H, m), 1.49 (1H, m)	42.8	1.95 (1H, m), 1.41 (1H, m)	43.5
13		73.4		73.9
14	6.23 (1H, m)	117.7	6.21 (1H, dd, $J = 17.2, 10.8$ Hz)	112.3
15	5.62 (1H, dd, $J = 10.8, 2.0$ Hz)	149.6	5.19 (1H, dd, $J = 10.8, 2.0$ Hz)	150.4
	5.21 (1H, dd, $J = 10.8, 2.0$ Hz)		5.61 (1H, dd, $J = 10.8, 2.0$ Hz)	
16	1.52 (3H, s)	29.2	1.49 (3H, s)	29.8
17	4.83 (1H, s), 4.98 (1H, s)	107.4	4.95 (1H, s), 4.79 (1H, s)	108.0
18	3.69 (1H, d, $J = 10.7$ Hz)	67.8	4.50 (1H, d, $J = 9.9$ Hz)	76.3
	4.18 (1H, d, $J = 10.7$ Hz)		3.51 (1H, d, $J = 9.9$ Hz)	
19	1.04 (3H, s)	13.4	0.94 (3H, s)	14.0
20	0.84 (3H, s)	15.7	0.79 (3H, s)	16.4
Glc-1'			4.89 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	106.9
2'			4.09 (1H, m)	75.7
3'			4.23 (1H, m)	79.7
4'			4.22 (1H, m)	73.0
5'			4.06 (1H, m)	79.9
6'			4.40 (1H, m), 4.62 (1H, m)	64.1

还给出 3 组甲基信号 δ_{H} 0.79 (3H, s), 0.94 (3H, s), 1.49 (3H, s)。 ^{13}C -NMR 谱显示 26 个碳信号, 其中 2 对双键信号 δ_{C} 150.4, 112.3; 148.5, 108.0; 1 个糖分子碳信号 δ_{C} 106.9 (C-1'), 75.7 (C-2'), 79.7 (C-3'), 73.0 (C-4'), 79.9 (C-5'), 64.1 (C-6')。对比化合物 11 与化合物 6 碳氢谱数据, 化合物 11 比 6 多了 1 个葡萄糖单元。

在 HMBC (图 2) 中, 葡萄糖的端基氢信号 H-1' (δ_{H} 4.89) 和二萜苷元碳信号 C-18 (δ_{C} 76.3) 相关, 表明葡萄糖单元连接在苷元的 C-18 位。

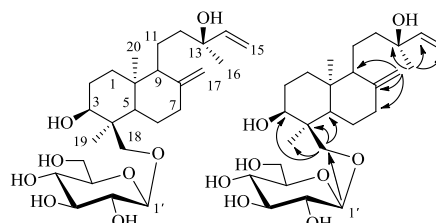


图 2 化合物 11 的结构和主要的 HMBC 相关图

Fig. 2 Structure and key HMBC correlations of compound 11

NOESY 谱中观察到 H-5 与 H-9、H-18 相关, 表明 C-18 为 β 型, H-9 为 β 型, 则 C-19 为 α 型。

H-3 与 H-19 相关, H-3 为 α 型, OH-3 为 β 型。H-19 与 H-20 相关, 表明 C-20 为 α 型。H-9 (δ_{H} 1.54)、H-17 (δ_{H} 4.98)、H-17 (δ_{H} 4.83) 与 H-16 相关, 则 C-16 为 α 型, OH-13 为 β 型。

综上所述, 化合物 **11** 结构鉴定为 3 β -hydroxy-manool-18-O- β -D-glucoside, 为 1 个新化合物, 命名为覆盆子苷 B。结构见图 2。具体核磁数据见表 1。

化合物 **1**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 381.4 [$\text{M} + \text{Na}$] $^{+}$, 357.4 [$\text{M} - \text{H}$] $^{-}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.92 (4H, m, H-2, 2', 6, 6'), 6.82 (2H, dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, H-5, 5'), 5.64 (2H, s, 6, 6'-OH), 4.74 (2H, d, $J = 4.4$ Hz, H-7, 7'), 4.29~4.20 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.90 (8H, m, 3, 3'-OCH₃, H-9a, 9'a), 3.11 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 132.9 (C-1, 1'), 108.5 (C-2, 2'), 146.6 (C-3, 3'), 145.2 (C-4, 4'), 114.2 (C-5, 5'), 118.9 (C-6, 6'), 85.8 (C-7, 7'), 54.1 (C-8, 8'), 71.6 (C-9, 9'), 55.9 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **1** 为松脂素。

化合物 **2**: 无色晶体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 197.2 [$\text{M} + \text{H}$] $^{+}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.69 (1H, s, H-7), 4.33 (1H, s, H-3), 2.46 (1H, d, $J = 14.5$ Hz, H-4a), 1.97 (1H, d, $J = 14.5$ Hz, H-2a), 1.74 (1H, d, $J = 14.4$ Hz, H-4b), 1.76 (3H, s, H-11), 1.51 (1H, dd, $J = 14.5, 3.5$ Hz, H-2b), 1.47 (3H, s, H-9), 1.27 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 35.9 (C-1), 47.3 (C-2), 66.8 (C-3), 45.6 (C-4), 86.6 (C-5), 182.3 (C-6), 112.9 (C-7), 171.8 (C-8), 26.4 (C-9), 30.6 (C-10), 27.0 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为黑麦草内酯。

化合物 **3**: 无色晶体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 225.3 [$\text{M} + \text{H}$] $^{+}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.90 (1H, s, H-2), 5.85 (1H, dd, $J = 15.6, 5.4$ Hz, H-2'), 5.79 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-1'), 4.41 (1H, m, H-3'), 2.44 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-6a), 2.24 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-6b), 1.89 (3H, s, H-3), 1.30 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-3'), 1.08 (3H, s, H-5a), 1.01 (3H, s, H-5b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 197.9 (C-1), 126.9 (C-2), 162.6 (C-3), 79.0 (C-4), 41.1 (C-5), 49.7 (C-6), 18.8 (C-7), 22.9 (C-8), 23.7 (C-9), 135.7 (C-1'), 128.9 (C-2'), 68.0 (C-3'), 24.0 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为催吐萝芙木醇。

化合物 **4**: 无色油状液体。ESI-MS m/z : 441.4 [$\text{M} + \text{Na}$] $^{+}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.67 (4H,

s, H-2, 2', 6, 6'), 4.66 (2H, d, $J = 3.0$ Hz, H-7, 7'), 4.22 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.83 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH₃), 3.82 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.08 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 131.9 (C-1, 1'), 104.4 (C-2, 2'), 148.6 (C-3, 3'), 133.2 (C-4, 4'), 148.6 (C-5, 5'), 104.4 (C-6, 6'), 86.8 (C-7, 7'), 55.3 (C-8, 8'), 72.3 (C-9, 9'), 56.6 (3, 3', 5, 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为 (-)-丁香脂素。

化合物 **5**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 322.2 [$\text{M} + \text{H}$] $^{+}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.80 (1H, t, $J = 6.7$ Hz, H-14), 4.96 (1H, s, H-17a), 4.67 (1H, s, H-17b), 4.51 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-15), 4.24 (1H, m, H-3), 4.16 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-18a), 3.68 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-18b), 1.74 (3H, s, H-16), 1.24 (1H, m, H-1), 1.04 (3H, s, H-19), 0.84 (3H, s, H-20); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 38.6 (C-1), 28.6 (C-2), 73.1 (C-3), 43.5 (C-4), 47.8 (C-5), 24.5 (C-6), 37.5 (C-7), 149.0 (C-8), 56.7 (C-9), 39.8 (C-10), 22.6 (C-11), 39.0 (C-12), 137.7 (C-13), 126.1 (C-14), 59.2 (C-15), 16.6 (C-16), 106.8 (C-17), 67.5 (C-18), 13.1 (C-19), 15.4 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为 13E-对映-半日花烷-8(17),13-二烯-3 β ,15,18-三醇。

化合物 **6**: 白色无定形粉末。核磁数据见表 1。以上数据与文献报道的数据类似^[7], 故鉴定化合物 **6** 为 3 β ,18-di-hydroxy-manool。经系统查阅文献, 该化合物仅由人工合成得到, 未从植物分离得到。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 291.2 [$\text{M} + \text{H}$] $^{+}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CH_3OD) δ : 6.73 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.66 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.61 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6'), 5.82 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 5.75 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 4.46 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2), 3.87 (1H, td, $J = 7.9, 5.4$ Hz, H-3), 2.74 (1H, dd, $J = 16.1, 5.4$ Hz, H-4a), 2.40 (1H, dd, $J = 16.1, 8.2$ Hz, H-4b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CH_3OD) δ : 81.1 (C-2), 67.0 (C-3), 26.7 (C-4), 155.8 (C-5), 93.7 (C-6), 156.0 (C-7), 94.4 (C-8), 155.1 (C-9), 99.0 (C-10), 130.4 (C-1'), 114.2 (C-2'), 144.48 (C-3'), 144.50 (C-4'), 113.4 (C-5'), 118.2 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 (+)-儿茶素。

化合物 **8**: 棕黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 291.2 [$\text{M} + \text{H}$] $^{+}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ :

6.72 (1H, s, H-2'), 6.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.60 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-6'), 5.89 (1H, s, H-6), 5.69 (1H, s, H-8), 4.88 (1H, brs, OH), 4.48 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-2), 3.83 (1H, q, $J = 7.1$ Hz, H-3), 2.66 (1H, dd, $J = 16.0, 5.3$ Hz, H-4eq), 2.35 (1H, dd, $J = 16.0, 8.0$ Hz, H-4ax); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 81.0 (C-2), 66.3 (C-3), 27.9 (C-4), 156.2 (C-5), 93.8 (C-6), 156.4 (C-7), 95.1 (C-8), 155.3 (C-9), 99.1 (C-10), 130.6 (C-1'), 115.1 (C-2'), 144.8 (C-3'), 144.8 (C-4'), 114.5 (C-5'), 118.4 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 鉴定化合物 **8** 为 (-)-儿茶素。

化合物 **9**: 淡黄色油状物。ESI-MS m/z : 301.3 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.67 (2H, dd, $J = 5.8, 3.3$ Hz, H-2, 5), 7.72 (2H, dd, $J = 5.8, 3.3$ Hz, H-3, 6), 4.24 (4H, t, $J = 6.6$ Hz, H-8, 8'), 1.63 (4H, m, H-9, 9'), 1.35 (4H, m, H-10, 10'), 0.93 (6H, m, H-11, 11'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 131.7 (C-1, 2), 131.5 (C-4, 5), 128.6 (C-3, 6), 167.2 (C-7, 7'), 65.0 (C-8, 8'), 30.0 (C-9, 9'), 18.6 (C-10, 10'), 13.5 (C-11, 11')。以上数据与文献报道一致^[15-16], 故鉴定化合物 **9** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **10**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 507.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 483.2 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.61 (1H, t, $J = 6.1$ Hz, H-14), 4.98 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 15-O-Glc-H-1), 4.94 (1H, s, H-17a), 4.62 (1H, s, H-17b), 3.70 (1H, dd, $J = 10.5, 3.4$ Hz, H-18a), 4.19 (1H, dd, $J = 10.5, 4.2$ Hz, H-18b), 1.66 (3H, s, 16-CH₃), 1.05 (3H, s, 19-CH₃), 0.83 (3H, s, 20-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.6 (C-1), 29.7 (C-2), 73.9 (C-3), 44.6 (C-4), 48.6 (C-5), 25.5 (C-6), 38.5 (C-7), 115.0 (C-8), 57.4 (C-9), 40.8 (C-10), 23.3 (C-11), 39.8 (C-12), 141.8 (C-13), 122.5 (C-14), 66.9 (C-15), 17.7 (C-16), 107.8 (C-17), 68.3 (C-18), 14.2 (C-19), 16.4 (C-20), 104.6 (C-1 of 15-O-Glc), 76.4 (C-2 of 15-O-Glc), 79.8 (C-3 of 15-O-Glc), 72.9 (C-4 of 15-O-Glc), 79.8 (C-5 of 15-O-Glc), 64.0 (C-6 of 15-O-Glc)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 goshonoside-F1。

化合物 **12**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 507.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 483.2 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.79 (1H, t, $J = 5.9$ Hz, H-14), 4.92 (1H, s, H-17a), 4.89 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 18-O-Glc-H-1), 4.62 (1H, s, H-17b), 4.48 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, H-15), 3.51 (1H, d,

$J = 9.9$ Hz, H-18), 1.70 (3H, s, 16-CH₃), 0.95 (3H, s, 19-CH₃), 0.77 (3H, s, 20-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.3 (C-1), 29.4 (C-2), 73.1 (C-3), 44.6 (C-4), 48.1 (C-5), 25.5 (C-6), 38.3 (C-7), 150.1 (C-8), 57.6 (C-9), 40.7 (C-10), 23.7 (C-11), 40.1 (C-12), 138.8 (C-13), 126.9 (C-14), 60.2 (C-15), 17.6 (C-16), 107.7 (C-17), 75.8 (C-18), 14.1 (C-19), 16.4 (C-20), 107.0 (C-1 of 18-O-Glc), 76.3 (C-2 of 18-O-Glc), 79.7 (C-3 of 18-O-Glc), 73.1 (C-4 of 18-O-Glc), 79.8 (C-5 of 18-O-Glc), 64.1 (C-6 of 18-O-Glc)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **12** 为 goshonoside-F2。

化合物 **13**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 669.3 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 645.3 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.57 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-14), 4.93 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1 of 15-O-Glc), 4.88 (1H, s, H-17a), 4.86 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1 of 18-O-Glc), 4.58 (1H, s, H-17b), 4.46 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-18a), 3.50 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-18b), 1.64 (3H, s, H-16), 0.92 (3H, s, H-19), 0.73 (3H, s, H-20); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 36.8 (C-1), 26.9 (C-2), 70.4 (C-3), 42.1 (C-4), 45.6 (C-5), 23.1 (C-6), 35.8 (C-7), 148.2 (C-8), 55.1 (C-9), 38.2 (C-10), 21.0 (C-11), 37.5 (C-12), 139.2 (C-13), 119.8 (C-14), 64.7 (C-15), 15.3 (C-16), 105.2 (C-17), 73.4 (C-18), 11.6 (C-19), 14.0 (C-20), 102.4 (C-1 of 15-O-Glc), 73.8 (C-2 of 15-O-Glc), 77.2 (C-3 of 15-O-Glc), 70.6 (C-4 of 15-O-Glc), 77.3 (C-5 of 15-O-Glc), 61.5 (C-6 of 15-O-Glc), 104.5 (C-1 of 18-O-Glc), 73.8 (C-2 of 18-O-Glc), 77.3 (C-3 of 18-O-Glc), 70.7 (C-4 of 18-O-Glc), 77.4 (C-5 of 18-O-Glc), 61.6 (C-6 of 18-O-Glc)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **13** 为 goshonoside-F5。

化合物 **14**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 653.3 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 629.3 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.60 (1H, t, $J = 6.7$ Hz, H-14), 4.96 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, 15-O-Glc-H-1), 4.90 (1H, s, H-17a), 4.82 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, 18-O-Glc-H-1), 4.57 (1H, s, H-17b), 3.74 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-18a), 3.44 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-18b), 1.63 (3H, s, H-16), 0.77 (3H, s, H-19), 0.71 (3H, s, H-20); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.2 (C-1), 19.5 (C-2), 37.0 (C-3), 38.4 (C-4), 48.7 (C-5), 25.1 (C-6), 38.7 (C-7), 149.5 (C-8),

56.9 (C-9), 40.2 (C-10), 22.6 (C-11), 39.1 (C-12), 141.1 (C-13), 121.5 (C-14), 66.3 (C-15), 17.1 (C-16), 106.9 (C-17), 79.9 (C-18), 18.5 (C-19), 15.6 (C-20), 104.0 (C-1 of 15-O-Glc), 75.7 (C-2 of 15-O-Glc), 79.0 (C-3 of 15-O-Glc), 72.2 (C-4 of 15-O-Glc), 79.1 (C-5 of 15-O-Glc), 63.3 (C-6 of 15-O-Glc), 106.2 (C-1 of 18-O-Glc), 75.6 (C-2 of 18-O-Glc), 79.0 (C-3 of 18-O-Glc), 72.2 (C-4 of 18-O-Glc), 79.1 (C-5 of 18-O-Glc), 63.3 (C-6 of 18-O-Glc)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **14** 为 goshonoside-F4。

化合物 **15**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 644.7 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 5.58 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-14), 4.97 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1 of 15-O-Glc), 4.85 (1H, s, H-17a), 6.35 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, 18-O-Glc-H-1), 4.56 (1H, s, H-17b), 4.45 (2H, m, H-15), 1.65 (3H, s, 16-CH₃), 1.26 (3H, s, 19-CH₃), 0.69 (3H, s, 20-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 38.6 (C-1), 18.9 (C-2), 37.1 (C-3), 48.3 (C-4), 49.9 (C-5), 27.3 (C-6), 38.3 (C-7), 148.6 (C-8), 56.9 (C-9), 39.4 (C-10), 22.3 (C-11), 38.9 (C-12), 141.1 (C-13), 121.3 (C-14), 66.2 (C-15), 17.0 (C-16), 107.4 (C-17), 177.8 (C-18), 17.3 (C-19), 15.6 (C-20), 103.9 (C-1 of 15-O-Glc), 75.4 (C-2 of 15-O-Glc), 79.0 (C-3 of 15-O-Glc), 72.9 (C-4 of 15-O-Glc), 79.9 (C-5 of 15-O-Glc), 63.6 (C-6 of 15-O-Glc), 96.5 (C-1 of 18-O-Glc), 74.5 (C-2 of 18-O-Glc), 78.8 (C-3 of 18-O-Glc), 71.2 (C-4 of 18-O-Glc), 79.1 (C-5 of 18-O-Glc), 62.3 (C-6 of 18-O-Glc)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为 goshonoside-F3。

化合物 **16**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 653.7 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ : 5.62 (1H, t, $J = 6.5$ Hz, H-14), 4.97 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 15-O-Glc-H-1), 4.92 (1H, s, H-17a), 5.00 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 3-O-Glc-H-1), 4.59 (1H, s, H-17b), 3.70 (1H, dd, $J = 11.6, 4.1$ Hz, H-3), 4.52~4.61 (2H, m, H₂-15), 1.72 (3H, s, 16-CH₃), 1.26 (3H, s, 18-CH₃), 0.91 (3H, s, 19-CH₃), 0.69 (3H, s, 20-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ : 38.2 (C-1), 24.7 (C-2), 85.0 (C-3), 39.1 (C-4), 55.8 (C-5), 24.6 (C-6), 37.3 (C-7), 148.8 (C-8), 55.2 (C-9), 39.7 (C-10), 22.1 (C-11), 38.0 (C-12), 141.2 (C-13), 121.7 (C-14), 65.6 (C-15), 16.7 (C-16), 107.1 (C-17), 28.9 (C-18), 17.2 (C-19), 15.0

(C-20), 102.7 (C-1 of 3-O-Glc), 75.5 (C-2 of 3-O-Glc), 78.6 (C-3 of 3-O-Glc), 72.4 (C-4 of 3-O-Glc), 79.1 (C-5 of 3-O-Glc), 63.1 (C-6 of 3-O-Glc), 103.1 (C-1 of 15-O-Glc), 75.4 (C-2 of 15-O-Glc), 78.3 (C-3 of 15-O-Glc), 72.0 (C-4 of 15-O-Glc), 78.8 (C-5 of 15-O-Glc), 63.0 (C-6 of 15-O-Glc)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **16** 为 goshonoside-F7。

化合物 **17**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 463.1 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.22 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.43 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 7.59 (2H, m, H-6', 2'), 6.86 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 5.48 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Glc-H-1'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.5 (C-2), 133.1 (C-3), 177.5 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.5 (C-7), 93.5 (C-8), 156.2 (C-9), 104.0 (C-10), 121.2 (C-1'), 116.2 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.5 (C-4'), 115.2 (C-5'), 121.6 (C-6'), 100.9 (C-1''), 74.1 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.6 (C-5''), 61.0 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **17** 为异槲皮苷。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第三十七卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1985: 118.
- [2] 顾姻. 悬钩子属植物资源及其利用 [J]. 植物资源与环境, 1992, 1(2): 50-60.
- [3] 中国药典 [S]. 一部, 2020: 399-400.
- [4] 程丹, 李洁, 周斌, 等. 覆盆子化学成分与药理作用研究进展 [J]. 中药材, 2012, 35(11): 1873-1876.
- [5] Yu G H, Luo Z Q, Wang W B, et al. *Rubus chingii* Hu: A review of the phytochemistry and pharmacology [J]. *Front Pharmacol*, 2019, 10: 799.
- [6] Zhong R J, Guo Q, Zhou G P, et al. Three new labdane-type diterpene glycosides from fruits of *Rubus chingii* and their cytotoxic activities against five humor cell lines [J]. *Fitoterapia*, 2015, 102: 23-26.
- [7] Tiansheng Lu, Vargas D, Franzblau S G, et al. Diterpenes from *Solidago rugosa* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(2): 451-456.
- [8] 刘志华, 王金兰, 赵明, 等. 工业大麻地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(15): 4463-4472.
- [9] 查显进, 石强, 邵峰, 等. 泽漆化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(2): 341-348.
- [10] 毛华丽, 占扎君, 钱捷. 黑面神化学成分的研究 [J].

- 中草药, 2009, 40(S1): 100-102.
- [11] 齐曼, 郑晓珂, 曹彦刚, 等. 皂角刺醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(23): 5510-5515.
- [12] Tanaka T, Kawamura K, Kitahara T, *et al.* Ent-labdane-type diterpene glucosides from leaves of *Rubus chingii* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(3): 615-621.
- [13] Moyo F, Gashe B A, Majinda R R T. A new flavan from *Elephantorrhiza goetzei* [J]. *Fitoterapia*, 1999, 70(4): 412-416.
- [14] Nechepurenko I V, Polovinka M P, Komarova N I, *et al.* Low-molecular-weight phenolic compounds from *Hedysarum theinum* roots [J]. *Chem Nat Compd*, 2008, 44(1): 31-34.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Ohtani K, Yang C R, Miyajima C, *et al.* Labdane-type diterpene glycosides from fruits of *Rubus foliolosus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(9): 2443-2445.
- [18] 谢朋飞, 邹录惠, 邱莉, 等. 华山矾地上部分的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(20): 2895-2899.

[责任编辑 王文倩]