

东北铁线莲地上部位化学成分研究 (II)

肖 寒^{1,2}, 郭友朋¹, 李治周², 孙世伟², 王 惠², 吕超艺², 张英华³, 王 威^{2,3*}

1. 青岛市中医医院(青岛市海慈医院)药剂科, 山东 青岛 266033

2. 青岛大学药学院, 山东 青岛 266071

3. 吉林省中医药科学院植物化学研究所, 吉林 长春 130012

摘要: 目的 研究铁线莲属植物东北铁线莲 *Clematis manshurica* 地上部位的化学成分。方法 采用硅胶和 ODS 柱色谱以及制备 HPLC 等技术方法进行化学成分分离, 运用理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从东北铁线莲地上部位乙醇提取物中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 β -树脂醇乙酸酯(1)、(5*S*)-二氢-5-羟甲基-2(3*H*)-呋喃酮(2)、5-羟甲基糠醛(3)、丁香醛(4)、异黑麦草内酯(5)、黑麦草内酯(6)、(-)-丁香树脂醇(7)、威灵仙酚(8)、蚱蜢酮(9)、丁香酸(10)、阿魏酸(11)、(5*R*)-二氢-5-羟甲基-2(3*H*)-呋喃酮(12)、3,4-二羟基苯乙酮(13)、3,4-二羟基苯甲醛(14)、1,3-反式-四氧-1-甲基-3-苯茚满(15)、反式-二氢-4-羟基-5-羟甲基-2(3*H*)-呋喃酮(16)、(5*S*)-5-羟甲基-2(5*H*)-呋喃酮(17)和地耳草素 A(18)。结论 化合物 4~6、9、13~15 和 18 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 1~2 和 7~8 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 毛茛科; 东北铁线莲; 地上部位; 苯茚满; 吡喃香豆素; 降异戊二烯; 丁香醛; 异黑麦草内酯; 地耳草素 A

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2022)16-4934-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.16.002

Chemical constituents from aerial parts of *Clematis manshurica* (II)

XIAO Han^{1,2}, GUO You-peng¹, LI Zhi-zhou², SUN Shi-wei², WANG Hui², LYU Chao-yi², ZHANG Ying-hua³, WANG Wei^{2,3}

1. Department of Pharmacy, Qingdao Hospital of Traditional Chinese Medicine (Qingdao Hiser Hospital), Qingdao 266033, China

2. College of Pharmacy, Qingdao University, Qingdao 266071, China

3. Institute of Phytochemistry, Jilin Academy of Chinese Medicine Sciences, Changchun 130012, China

Abstract: **Objective** To further investigate the chemical constituents of the ethanol extract from the aerial parts of *Clematis manshurica*. **Methods** The compounds were isolated and purified by column chromatography of silica gel, ODS, and semi-preparative HPLC. Their structures were elucidated by spectral analyses, including MS, 1D and 2D NMR spectral techniques. **Results** Eighteen compounds were isolated from the ethanol extract of the aerial parts of *C. manshurica*, and were identified as β -amyrin acetate (1), (5*S*)-dihydro-5-hydroxymethyl-2(3*H*)-furanone (2), 5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde (3), syringaldehyde (4), isolololide (5), lololide (6), (-)-syringaresinol (7), clematichinenol (8), grasshopper ketone (9), syringic acid (10), ferulic acid (11), (5*R*)-dihydro-5-hydroxymethyl-2(3*H*)-furanone (12), 3,4-dihydroxyacetophenone (13), 3,4-dihydroxybenzaldehyde (14), 1,3-*trans*-tetraoxy-1-methyl-3-phenylindan (15), *trans*-dihydro-4-hydroxy-5-hydroxymethyl-2(3*H*)-furanone (16), (5*S*)-5-hydroxymethyl-2(5*H*)-furanone (17), and japonicin A (18). **Conclusion** Compounds 4—6, 9, 13—15, and 18 are firstly isolated from genus *Clematis*, and compounds 1—2 and 7—8 are obtained from this plant for the first time.

Key words: Ranunculaceae; *Clematis manshurica* Rupr.; aerial parts; phenylindan; pyranocoumarin; norisoprenoid; syringaldehyde; isolololide; japonicin A

中药非药用部位中资源性次生代谢产物研究可以为其非药用部位的资源价值发现与产业化提供参

考^[1-3]。《中国药典》2020 年版收载毛茛科铁线莲属植物威灵仙 *Clematis chinensis* Osbeck、棉团铁线莲

收稿日期: 2022-04-02

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2007BAI38B05)

作者简介: 肖 寒(1991—), 女, 药师, 研究方向为天然产物活性成分。

*通信作者: 王 威(1972—), 男, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为天然产物活性成分与创新药物研究。

Tel: (0532)82991172 E-mail: qddxwangwei@qdu.edu.cn

C. hexapetala Pall. 和东北铁线莲 *C. manshurica* Rupr. 为中药威灵仙基原植物, 仅以根和根茎作为药用部位, 地上部分(茎和叶)资源被丢弃, 造成了极大的资源浪费^[4]。东北铁线莲分布于我国山西、辽宁、吉林、黑龙江、内蒙古, 已从其根和根茎中分离得到三萜皂苷、酚苷和大环苷类化合物^[5]。本课题组前期对长白山产东北铁线莲根和根茎中三萜皂苷类成分进行了系统的研究, 并建立了供含量测定用三萜皂苷对照品的制备方法^[6-7]。为开发利用东北铁线莲地上部位植物资源, 发挥其药用价值, 前期对长白山产东北铁线莲地上部位的化学成分进行了研究, 从乙醇提取物中分离鉴定了 8 个木脂烷类、2 个环木脂烷类、3 个新木脂烷、1 个黄酮苷元类和 3 个黄酮碳苷类化合物^[8]。在前期研究工作的基础上, 本实验对东北铁线莲地上部位提取物的三氯甲烷和醋酸乙酯部位进行了深入研究, 从中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 β -香树脂醇乙酸酯(β -amyrin acetate, **1**)、(5*S*)-二氢-5-羟甲基-2(3*H*)-呋喃酮 [(5*S*)-dihydro-5-hydroxymethyl-2(3*H*)-furanone, **2**]、5-羟甲基糠醛[5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde, **3**]、丁香醛(syringaldehyde, **4**)、异黑麦草内酯(isololiolide, **5**)、黑麦草内酯(loliolide, **6**)、(-)-丁香树脂醇[(-)-syringaresinol, **7**]、威灵仙酚(clematichinenol, **8**)、蚱蜢酮(grasshopper ketone, **9**)、丁香酸(syringic acid, **10**)、阿魏酸(ferulic acid, **11**)、(5*R*)-二氢-5-羟甲基-2(3*H*)-呋喃酮 [(5*R*)-dihydro-5-hydroxymethyl-2(3*H*)-furanone, **12**]、3,4-二羟基苯乙酮(3,4-dihydroxyacetophenone, **13**)、3,4-二羟基苯甲醛(3,4-dihydroxybenzaldehyde, **14**)、1,3-反式-四氧-1-甲基-3-苯茛满(1,3-*trans*-tetraoxy-1-methyl-3-phenylindan, **15**)、反式-二氢-4-羟基-5-羟甲基-2(3*H*)-呋喃酮 [*trans*-dihydro-4-hydroxy-5-hydroxymethyl-2(3*H*)-furanone, **16**]、(5*S*)-5-羟甲基-2(5*H*)-呋喃酮 [(5*S*)-5-hydroxymethyl-2(5*H*)-furanone, **17**] 和地耳草素 A(japonicin A, **18**)。化合物 **4**~**6**、**9**、**13**~**15** 和 **18** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **1**~**2** 和 **7**~**8** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Shimadzu LC-6AD 制备液相输液泵(日本岛津制作所); Shimadzu SPD-A 紫外检测器(日本岛津制作所); Shodex RI-102 示差折光检测器(日本昭光电株式会社); HORIBA SEPA-300 型旋光仪(日

本崛场制作所); Bruker AV-500 型核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司); Bruker micro TOFQ 飞行时间质谱仪(德国布鲁克公司); Shim-Pack ODS 色谱柱(250 mm×21.2 mm, 10 μ m, No. 2025B09, 日本岛津制作所); Megres ODS 色谱柱(250 mm×21.2 mm, 10 μ m, No. M18122010.25, 江苏汉邦科技有限公司); Kromasil 100-10-18C 色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μ m, No. 81474, 瑞典阿克苏诺贝尔公司); 柱色谱硅胶(200~300 目, 青岛海洋化工厂); 柱色谱用 ODS (PEGASIL PREP ODS-5015-12A, 日本 Senshu 科学株式会社); 薄层色谱用 ODS 板(RP-18 F₂₅₄, 德国默克公司); 氘代甲醇和氘代三氯甲烷(剑桥同位素实验室股份有限公司); 色谱纯甲醇(瑞典欧森巴克化学公司); 水为重蒸馏水; 其他试剂均为分析纯。

东北铁线莲地上部位采集于吉林省磐石市烟筒山, 经吉林省中医药科学院严仲恺研究员鉴定为毛茛科铁线莲属植物东北铁线莲 *C. manshurica* Rupr. 的干燥地上部位, 标本(编号 2008TXL01)存放于青岛大学药学院。

2 提取与分离

东北铁线莲地上部位 45 kg, 加 12 倍量 60% 乙醇回流提取 2 次, 每次 2 h, 分次滤过, 合并滤液, 减压回收乙醇得提取物 10.3 kg。取提取物 6.9 kg, 加水 16 L 使溶解, 依次用石油醚、三氯甲烷、醋酸乙酯和正丁醇振摇提取 4 次, 每次 12 L, 提取液减压回收, 得石油醚部位 273.5 g、三氯甲烷部位 153.1 g、醋酸乙酯部位 144.1 g 和正丁醇部位 910.4 g。

取三氯甲烷部位 50 g, 经硅胶柱色谱, 以石油醚-三氯甲烷(1:1), 三氯甲烷-甲醇(100:0, 99:1, 49:1, 19:1, 9:1, 0:100) 梯度洗脱得 10 个组分 Fr. C-1~C-10。Fr. C-2 经制备 HPLC 得化合物 **1** (36.75 mg); Fr. C-4 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水(4:6, 10:0) 洗脱, 结合制备液相色谱得化合物 **2** (125.6 mg)、**3** (45.2 mg)、**4** (6.7 mg)、**5** (10.2 mg)、**6** (8.3 mg)、**7** (12.1 mg) 和 **8** (9.5 mg); Fr. C-6 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水(4:6, 7:3, 10:0) 洗脱, 结合制备液相色谱得化合物 **9** (15.9 mg)。

取醋酸乙酯部位 50 g, 经硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇(99:1, 98:2, 19:1, 9:1, 0:100) 梯度洗脱得 13 个组分 Fr. E-1~E-13。Fr. E-2 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水(2:8, 4:6, 10:0) 洗脱, 结合制备液相色谱得化合物 **10** (18.6 mg) 和 **11** (12.5

mg); Fr. E-3 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (3:7、10:0) 洗脱, 结合制备液相色谱得化合物 **12** (200.0 mg) 和 **13** (6.1 mg); Fr. E-4 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (3:7、10:0) 洗脱, 结合制备液相色谱得化合物 **14** (75.7 mg); Fr. E-8 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (3:7、5:5、7:3、10:0) 洗脱, 结合制备液相色谱得化合物 **15** (14.9 mg); Fr. E-9 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (3:7、5:5、7:3、10:0) 洗脱, 结合制备液相色谱得化合物 **16** (152.2 mg) 和 **17** (6.2 mg); Fr. E-11 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (3:7、5:5、7:3、10:0) 洗脱, 结合制备液相色谱得化合物 **18** (5.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色结晶 [正己烷-醋酸乙酯 (98:2)], ESI-MS m/z 491 $[M+Na]^+$, 结合 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_{32}H_{52}O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.18 (1H, t, $J=3.6$ Hz, H-12), 4.50 (1H, dd, $J=10.0, 6.0$ Hz, H-3), 2.05 (3H, s, H-CH₃CO), 1.13 (3H, s, H-27), 0.97 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-25), 0.88 (6H, s, H-29, 30), 0.87 (6H, s, H-23, 24), 0.83 (3H, s, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 171.0 (C-C=O), 145.2 (C-13), 121.7 (C-12), 81.0 (C-3), 55.3 (C-5), 47.6 (C-9), 47.3 (C-18), 46.8 (C-19), 41.8 (C-14), 39.9 (C-8), 38.3 (C-1), 37.8 (C-4), 37.2 (C-22), 36.9 (C-10), 34.8 (C-21), 33.4 (C-29), 32.6 (C-7), 32.5 (C-17), 31.1 (C-20), 28.4 (C-28), 28.1 (C-23), 27.0 (C-15), 26.2 (C-16), 26.0 (C-27), 23.7 (C-30), 23.6 (C-2), 23.6 (C-11), 21.3 (C-CH₃CO), 18.3 (C-6), 16.8 (C-24), 16.7 (C-26), 15.6 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 鉴定化合物 **1** 为 β -香树脂醇乙酸酯。

化合物 **2**: 无色油状物, 异羟肟酸铁反应呈阳性, 推测为内酯类化合物, ESI-MS m/z 139 $[M+Na]^+$, 结合 NMR 谱推测分子式为 $C_5H_8O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.62 (1H, m, H-5), 3.77 (1H, dd, $J=12.4, 3.1$ Hz, H-6a), 3.60 (1H, dd, $J=12.4, 4.6$ Hz, H-6b), 2.56 (2H, m, H-3), 2.28 (1H, m, H-4a), 2.09 (1H, m, H-4b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 180.4 (C-2), 82.8 (C-5), 64.5 (C-6), 29.4 (C-3), 24.2 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 鉴定化合物 **2** 为 (5S)-二氢-5-羟甲基-2(3H)-呋喃酮。

化合物 **3**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z 149 $[M+Na]^+$, 结合 NMR 谱推测分子式为 $C_6H_6O_3$ 。 1H -NMR

(500 MHz, CD_3OD) δ : 9.54 (1H, s, H-CHO), 7.38 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-3), 6.58 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-4), 4.61 (2H, s, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 179.4 (C-CHO), 163.2 (C-5), 153.9 (C-2), 124.7 (C-3), 110.9 (C-4), 57.6 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 鉴定化合物 **3** 为 5-羟甲基糠醛。

化合物 **4**: 白色结晶 (甲醇), ESI-MS m/z 181 $[M-H]^-$, 结合 NMR 谱推测分子式为 $C_9H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 9.74 (1H, s, H-CHO), 7.23 (2H, s, H-2, 6), 3.92 (6H, s, $2 \times -OCH_3$); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 192.9 (C-CHO), 149.8 (C-3, 5), 143.3 (C-4), 129.9 (C-1), 108.4 (C-2, 6), 56.9 (C- OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 鉴定化合物 **4** 为丁香醛。

化合物 **5**: 无色固体, $[\alpha]_D^{25} + 74.3$ (c 0.16, $CHCl_3$), ESI-MS m/z 197 $[M+H]^+$, 结合 NMR 谱推测分子式为 $C_{11}H_{16}O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.78 (1H, s, H-7), 4.10 (1H, tt, $J=11.6, 4.1$ Hz, H-3), 2.47 (1H, ddd, $J=11.7, 4.0, 2.2$ Hz, H-4a), 2.01 (1H, ddd, $J=12.7, 4.0, 2.2$ Hz, H-2a), 1.60 (3H, s, H-11), 1.42 (1H, dd, $J=11.7, 11.7$ Hz, H-4b), 1.31 (3H, s, H-10), 1.29 (3H, s, H-9), 1.29 (1H, dd, $J=12.7, 12.7$ Hz, H-2b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 183.9 (C-6), 174.0 (C-8), 113.7 (C-7), 88.6 (C-5), 65.3 (C-3), 50.7 (C-2), 48.7 (C-4), 36.1 (C-1), 30.3 (C-10), 25.8 (C-9), 25.3 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[13-14], 鉴定化合物 **5** 为异黑麦草内酯。

化合物 **6**: 无色固体, $[\alpha]_D^{25} - 78.3$ (c 0.42, $CHCl_3$), ESI-MS m/z 197 $[M+H]^+$, 结合 NMR 谱推测分子式为 $C_{11}H_{16}O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.74 (1H, s, H-7), 4.21 (1H, quintet, $J=3.4$ Hz, H-3), 2.42 (1H, dt, $J=13.8, 2.4$ Hz, H-4a), 1.99 (1H, dt, $J=14.4, 2.8$ Hz, H-2a), 1.76 (3H, s, H-11), 1.75 (1H, dd, $J=13.8, 4.0$ Hz, H-4b), 1.53 (1H, dd, $J=14.4, 3.7$ Hz, H-2b), 1.46 (3H, s, H-9), 1.27 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 185.7 (C-6), 174.4 (C-8), 113.3 (C-7), 89.0 (C-5), 67.2 (C-3), 48.0 (C-2), 46.4 (C-4), 37.1 (C-1), 31.0 (C-10), 27.4 (C-11), 27.0 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 鉴定化合物 **6** 为黑麦草内酯。

化合物 **7**: 白色结晶 (甲醇), $[\alpha]_D^{25} - 35.1$ (c 0.40, CH_3OH), ESI-MS m/z 431 $[M+Na]^+$, 结合 NMR 谱推测分子式为 $C_{22}H_{26}O_8$ 。 1H -NMR (500 MHz,

CD₃OD) δ : 6.65 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.71 (2H, d, J = 4.3 Hz, H-7, 7'), 4.26 (2H, dd, J = 9.2, 6.8 Hz, H-9a, 9'a), 3.88 (2H, dd, J = 9.2, 3.6 Hz, H-9b, 9'b), 3.84 (12H, s, H-OCH₃), 3.14 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.4 (C-3, 3', 5, 5'), 136.3 (C-4, 4'), 133.2 (C-1, 1'), 104.6 (C-2, 2', 6, 6'), 87.6 (C-7, 7'), 72.8 (C-9, 9'), 56.8 (C-OCH₃), 55.5 (C-8, 8')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 鉴定化合物 7 为 (-)-丁香树脂醇。

化合物 8: 黄色结晶 (甲醇), ESI-MS m/z 267 [M+Na]⁺, 结合 NMR 谱推测分子式为 C₁₄H₁₂O₄。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.76 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-4), 6.87 (1H, s, H-8), 6.79 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-11), 6.22 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 5.85 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-12), 1.46 (6H, s, H-14, 15); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 163.5 (C-2), 146.2 (C-4), 145.9 (C-6), 144.9 (C-9), 144.3 (C-7), 132.5 (C-12), 115.8 (C-11), 113.5 (C-10), 113.37 (C-8), 113.36 (C-3), 110.87 (C-5), 79.2 (C-13), 28.0 (C-14, 15)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 鉴定化合物 8 为威灵仙酚。

化合物 9: 无色油状物, ESI-MS m/z 225 [M+H]⁺, 结合 NMR 谱推测分子式为 C₁₃H₂₀O₃。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.83 (1H, s, H-8), 4.22 (1H, tt, J = 11.4, 4.2 Hz, H-3), 2.21 (1H, m, H-4a), 2.19 (3H, s, H-10), 1.93 (1H, ddd, J = 12.6, 4.0, 2.2 Hz, H-2a), 1.41 (1H, m, H-2b), 1.38 (6H, s, H-12, 13), 1.32 (1H, m, H-4b), 1.15 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 211.6 (C-7), 200.9 (C-9), 120.1 (C-6), 101.2 (C-8), 72.5 (C-5), 64.5 (C-3), 32.3 (C-12), 30.8 (C-11), 29.4 (C-13), 26.6 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 鉴定化合物 9 为蚱蜢酮。

化合物 10: 无色结晶 (甲醇), ESI-MS m/z 221 [M+Na]⁺, 结合 NMR 谱推测分子式为 C₉H₁₀O₅。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.33 (2H, m, H-2, 6), 3.88 (6H, s, H-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 169.9 (-COOH), 148.8 (C-3, 5), 141.8 (C-4), 121.9 (C-1), 108.4 (C-2, 6), 56.8 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 鉴定化合物 10 为丁香酸。

化合物 11: 淡黄色结晶 (甲醇), ESI-MS m/z 195 [M+H]⁺, 结合 NMR 谱推测化合物 10 的分子式为 C₁₀H₁₀O₄。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.56 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-3), 7.06 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-5), 7.04 (1H, dd, J = 8.3, 2.0 Hz, H-9), 6.93 (1H, d, J =

8.3 Hz, H-8), 6.26 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-2), 3.88 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 170.8 (C-1), 151.4 (C-6), 148.0 (C-7), 146.6 (C-3), 129.0 (C-4), 122.6 (C-9), 116.6 (C-8), 114.8 (C-2), 112.6 (C-5), 56.4 (C-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20-21], 鉴定化合物 11 为阿魏酸。

化合物 12: 无色油状物, 异羟肟酸铁反应呈阳性, 推测为内酯类化合物, ESI-MS m/z 139 [M+Na]⁺, 结合 NMR 谱推测分子式为 C₅H₈O₃。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.64 (1H, m, H-5), 3.90 (1H, dd, J = 12.5, 2.7 Hz, H-6a), 3.65 (1H, dd, J = 12.5, 4.6 Hz, H-6b), 2.51~2.67 (2H, m, H-3), 2.12~2.31 (2H, m, H-4); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 177.8 (C-2), 80.9 (C-5), 64.1 (C-6), 28.7 (C-3), 23.2 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 鉴定化合物 12 为(5R)-二氢-5-羟甲基-2(3H)-呋喃酮。

化合物 13: 橘红色粉末, 三氯化铁-铁氰化钾反应呈蓝色, 推测结构中存在酚羟基, ESI-MS m/z 153 [M+H]⁺, 推测化合物 13 的分子式为 C₈H₈O₃。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.43 (1H, brd, J = 7.6 Hz, H-6), 7.42 (1H, brs, H-2), 6.81 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-5), 2.49 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 199.6 (C-C=O), 153.0 (C-4), 146.6 (C-3), 130.4 (C-1), 123.7 (C-6), 115.9 (C-2, 5), 26.2 (C-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 鉴定化合物 13 为 3,4-二羟基苯乙酮。

化合物 14: 白色固体, 三氯化铁-铁氰化钾反应呈蓝色, 推测结构中存在酚羟基, ESI-MS m/z 139 [M+H]⁺, 推测分子式为 C₇H₆O₃。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 9.68 (1H, s, H-CHO), 7.30 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-6), 7.29 (1H, s, H-2), 6.90 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 193.0 (C-C=O), 153.8 (C-4), 147.2 (C-3), 130.8 (C-1), 126.4 (C-6), 116.3 (C-2), 115.4 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 鉴定化合物 14 为 3,4-二羟基苯甲醛。

化合物 15: 紫红色粉末, ESI-MS m/z 295 [M+Na]⁺, 推测分子式为 C₁₆H₁₆O₄。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.65 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.64 (1H, s, H-7), 6.49 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.44 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.39 (1H, s, H-4), 4.13 (1H, dd, J = 7.9, 6.1 Hz, H-3), 3.18 (1H, m, H-1), 2.15 (1H, ddd, J = 6.0, 5.0, 1.6 Hz, H-2a), 2.05 (1H, ddd, J = 5.5, 4.5, 2.6 Hz, H-2b), 1.19 (3H, d, J = 6.9 Hz, -CH₃);

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 146.1 (C-3'), 145.4 (C-6), 145.1 (C-5), 144.4 (C-4'), 141.5 (C-7a), 139.6 (C-1'), 138.8 (C-3a), 120.1 (C-6'), 116.2 (C-5'), 115.8 (C-2'), 112.7 (C-4), 111.0 (C-7), 50.0 (C-3), 46.7 (C-2), 38.9 (C-1), 21.3 ($-\text{CH}_3$)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 鉴定化合物 **15** 为 1,3-反式-四氧-1-甲基-3-苯茛满。

化合物 **16**: 无色油状物, 异羟肟酸铁反应呈阳性, 推测为内酯类化合物, ESI-MS m/z 155 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 推测分子式为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.43 (1H, dt, $J = 6.8, 2.4$ Hz, H-4), 4.37 (1H, dt, $J = 3.4, 2.4$ Hz, H-5), 3.76 (1H, dd, $J = 12.4, 3.3$ Hz, H-6a), 3.69 (1H, dd, $J = 12.0, 3.6$ Hz, H-6b), 2.92 (1H, dd, $J = 18.0, 6.8$ Hz, H-3a), 2.38 (1H, dd, $J = 18.0, 2.6$ Hz, H-3b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 178.6 (C-2), 90.2 (C-5), 69.7 (C-4), 62.5 (C-6), 39.1 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[26], 鉴定化合物 **16** 为反式-二氢-4-羟基-5-羟甲基-2(3H)-呋喃酮。

化合物 **17**: 无色油状物, 异羟肟酸铁反应呈阳性, 推测化合物 **17** 为内酯类化合物, ESI-MS m/z 115 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 推测分子式为 $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.65 (1H, dd, $J = 5.7, 1.5$ Hz, H-3), 6.19 (1H, dd, $J = 5.8, 2.0$ Hz, H-4), 5.16 (1H, m, H-5), 3.87 (1H, dd, $J = 12.2, 3.9$ Hz, H-6a), 3.72 (1H, m, H-6b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 175.7 (C-2), 156.6 (C-4), 123.1 (C-3), 86.3 (C-5), 62.5 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 鉴定化合物 **17** 为 (5S)-5-羟甲基-2(5H)-呋喃酮。

化合物 **18**: 黄色固体, ESI-MS m/z 437 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 推测分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_9$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.81 (1H, s, H-2'), 7.72 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.75 (1H, s, H-11), 6.53 (1H, s, H-8), 6.33 (1H, s, H-6), 4.36 (1H, m, H-12), 1.46 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H- CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 177.5 (C-4), 160.1 (C-5), 157.9 (C-6a), 154.4 (C-12b), 149.4 (C-2), 148.4 (C-4'), 146.6 (C-3'), 146.1 (C-9), 144.4 (C-7a), 143.5 (C-10), 137.9 (C-3), 124.0 (C-1'), 121.8 (C-6'), 117.2 (C-2'), 116.4 (C-5'), 115.8 (C-11a), 115.2 (C-11), 106.9 (C-4a), 106.2 (C-12a), 104.4 (C-8), 99.1 (C-6), 28.7 (C-12), 26.2 (C- CH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[27], 鉴定化合物 **18** 为地耳草素 A。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 张晓燕, 龚苏晓, 张铁军, 等. 药用植物废弃物再利用研究现状 [J]. 中草药, 2016, 47(7): 1225-1229.
- [2] 赵飞亚, 陶爱恩, 管鑫, 等. 重楼非药用部位化学成分、药理作用和资源化利用模式的研究进展 [J]. 中草药, 2021, 52(8): 2449-2457.
- [3] 刘夏进, 李懿, 宿树兰, 等. 药用菊非药用部位的资源化利用现状与展望 [J]. 中草药, 2020, 51(15): 4075-4081.
- [4] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 262.
- [5] Chawla R, Kumar S, Sharma A. The genus *Clematis* (Ranunculaceae): Chemical and pharmacological perspectives [J]. *J Ethnopharmacol*, 2012, 143(1): 116-150.
- [6] Dong F Y, Cui G H, Zhang Y H, et al. Clematomandshurica saponin E, a new triterpenoid saponin from *Clematis mandshurica* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2010, 12(12): 1061-1068.
- [7] 崔国贺, 董方言, 张英华, 等. 东北铁线莲三萜皂苷对照品的制备 [J]. 中国药房, 2010, 21(35): 3316-3318.
- [8] 王威, 刘小红, 高华, 等. 东北铁线莲地上部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(17): 2440-2446.
- [9] 陈柳生, 梁晓欣, 蔡自由, 等. 柞柳的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(13): 1829-1833.
- [10] Abdel-Kader M, Al-Taweel A, El-Deeb K S. Bioactivity guided phytochemical study of *Clematis hirsuta* growing in Saudi Arabia [J]. *Nat Prod Sci*, 2008, 14: 56-61.
- [11] Shen Y M, Mu Q Z. New furans from *Cirsium chlorolepis* [J]. *Planta Med*, 1990, 56(5): 472-474.
- [12] 魏秀丽, 杨春华, 梁敬钰. 中药秦皮的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2005, 3(4): 228-230.
- [13] Kimura J, Maki N. New loliolide derivatives from the brown alga *Undaria pinnatifida* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(1): 57-58.
- [14] 邵延琳, 刘坤, 房芯羽, 等. 褐藻羊栖菜 *Sargassum Fusi* forme (harv.) setch. 化学成分研究 [J]. 中国海洋药物, 2018, 37(1): 20-24.
- [15] 房芯羽, 周三, 刘洋, 等. 绿藻孔石莼化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(22): 4626-4631.
- [16] 闫利华, 徐丽珍, 林佳, 等. 裂叶铁线莲木脂素成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(15): 1839-1843.
- [17] Shao B, Wang P, Qin G, et al. Phenolics from *Clematis chinensis* [J]. *Nat Prod Lett*, 1996, 8: 127-132.
- [18] 柴莉莎, 刘国盛, 朱裕勋, 等. 小酸浆的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2021, 46(15): 3865-3872.
- [19] 张雪, 高昊, 王乃利, 等. 金钗石斛中的酚性成分 [J]. 中草药, 2006, 37(5): 652-655.

- [20] 张东东, 樊浩, 孙玉, 等. 缬草中 1 个新的单环氧木脂素 [J]. 中草药, 2022, 53(1): 25-30.
- [21] 王路, 孙睿, 徐萌, 等. 阿魏化学成分、药理作用及毒理研究进展 [J]. 世界中医药, 2020, 15(24): 3887-3894.
- [22] 史社坡, 蒋丹, 董彩霞, 等. 东北铁线莲化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(3): 335-337.
- [23] Xiao Z P, Shi D H, Li H Q, *et al.* Polyphenols based on isoflavones as inhibitors of *Helicobacter pylori* urease [J]. *Bioorg Med Chem*, 2007, 15(11): 3703-3710.
- [24] 张桢, 刘光明, 肖怀, 等. 狐尾葛的化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(3): 702-703.
- [25] Stadler R H, Welti D H, Stämpfli A A, *et al.* Thermal decomposition of caffeic acid in model systems: Identification of novel tetraoxygenated phenylindan isomers and their stability in aqueous solution [J]. *J Agric Food Chem*, 1996, 44(3): 898-905.
- [26] Miranda P O, Estévez F, Quintana J, *et al.* Enantioselective synthesis and biological activity of (3*S*, 4*R*)- and (3*S*, 4*S*)-3-hydroxy-4-hydroxymethyl-4-butanolides in relation to PGE₂ [J]. *J Med Chem*, 2004, 47(2): 292-295.
- [27] Yu N J, Zhao Y M, Zhang Y Z, *et al.* Japonicins A and B from the flowers of *Inula japonica* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2006, 8(5): 385-390.

[责任编辑 王文倩]