

• 化学成分 •

汉麻根化学成分研究

佟雪琦¹, 赵明^{1,2,3*}, 李军^{1,2,3*}, 王金龙^{1,2,3}, 时志春^{1,2,3}, 王丹^{1,2,3}, 孙立秋^{1,2,3}, 赵英楠^{1,2,3}, 张树军^{1,2,3}

1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006
2. 黑龙江省工业大麻加工技术创新中心, 黑龙江 齐齐哈尔 161006
3. 国家市场监管技术创新中心(工业大麻), 黑龙江 齐齐哈尔 161006

摘要: 目的 研究汉麻 *Cannabis sativa* 根部的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱及 HPLC 等色谱技术进行分离纯化, 通过理化性质与波谱数据分析鉴定化合物的结构。结果 从汉麻根甲醇提取液正己烷和醋酸乙酯萃取物中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为 (7*S*,8*E*)-3-羟基-1,3,5,8,10-没药烷五烯-9,12-内脂 (1)、木栓酮 (2)、 β -谷甾醇 (3)、齐墩果酸 (4)、苯甲酸 (5)、对羟基苯甲醛 (6)、香草醛 (7)、对羟基苯甲酸 (8)、香草酸 (9)、2 α -羟基齐墩果酸 (10)、顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺 (11)、反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺 (12)、*N*-反式对羟基肉桂酰基对羟基苯乙胺 (13)、2,5-二叔丁基苯酚 (14)、(*E*)-*N*-(2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl)-3-(4-hydroxyphenyl)acrylamide (15)、(*S*)-*N*-(2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acrylamide (16)、9*S*,12*S*,13*S*-三羟基-10*E*,15*Z*-十八碳二烯酸 (17)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为汉麻根素; 化合物 4~9、11~14、16、17 为首次从汉麻根中分离得到。化合物 10、15 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 汉麻; 汉麻根素; 酪酰胺; 2 α -羟基齐墩果酸; 顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)24-7649-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.24.001

Chemical constituents from root of *Cannabis sativa*

TONG Xue-qi¹, ZHAO Ming^{1,2,3}, LI Jun^{1,2,3}, WANG Jin-lan^{1,2,3}, SHI Zhi-chun^{1,2,3}, WANG Dan^{1,2,3}, SUN Li-qiu^{1,2,3}, ZHAO Ying-nan^{1,2,3}, ZHANG Shu-jun^{1,2,3}

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China
2. Heilongjiang Industrial Hemp Processing Technology Innovation Center, Qiqihar 161006, China
3. Technology Innovation Center of Industrial Hemp for State Market Regulation, Qiqihar 161006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the root of *Cannabis sativa*. **Methods** Chemical constituents were isolated by silica gel column chromatography and HPLC. The structures of these compounds were identified by spectral data and physicochemical properties analysis. **Results** A total of 17 compounds were separated from the root of *C. sativa*, which were identified as (7*S*,8*E*)-3-hydroxy-1,3,5,8,10-penten-9,12-bisabolanolide (1), friedelin (2), β -sitosterol (3), oleanolic acid (4), benzoic acid (5), *p*-hydroxybenzaldehyde (6), vanillin (7), *p*-hydroxybenzaldehyde (8), vanillic acid (9), 2 α -hydroxyoleanolic acid (10), *N*-(*cis*-teruloyl) tyramine (11), *N*-(*trans*-teruloyl) tyramine (12), *N*-(*trans*-*p*-coumaroyl) tyramine (13), 2,5-di-*tert*-butylphenol (14), (*E*)-*N*-(2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl)-3-(4-hydroxyphenyl)acrylamide (15), (*S*)-*N*-(2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-acrylamide (16), 9*S*,12*S*,13*S*-trihydroxy-10,15-octadecadienoic acid (17). **Conclusion**

收稿日期: 2022-09-20

基金项目: 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目 (135209218); 齐齐哈尔市科技局重点公关项目 (ZDGG-202002); 齐齐哈尔大学研究生创新科研项目 (YJSCX2021003); 中央支持地方高校改革发展资金人才培养项目

作者简介: 佟雪琦, 女, 硕士研究生, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: 570097433@qq.com

*通信作者: 赵明, 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: qqhrzhaoming@163.com

李军, 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: 837534403@qq.com

Compound **1** is new natural products named cannabissnoid, compounds **4–9**, **11–14**, **16**, **17** are isolated from the root of *C. sativa* for the first time, compounds **10**, **15** are isolated from *Cannabis* for the first time.

Key words: *Cannabis sativa* L.; cannabissnoid; tyramide; 2 α -hydroxyoleanolic acid; *N*-(*cis*-teruloyl) tyramine

汉麻 *Cannabis sativa* L. 为桑科 (Moraceae) 大麻属 *Cannabis* L. 植物, 其四氢大麻酚质量分数低于 0.3%, 又被称作工业大麻^[1], 在纺织^[2]、食品^[3]、医药^[4]等领域具有广泛应用。汉麻根在中医学里俗称麻根, 在我国拥有悠久的药用历史, 《肘后备急方》^[5]记载: “麻根十枚、水五升, 煮取二升, 一服, 可治淋下血”, 《中华本草》^[6]记载: “取麻根 9~15 g 煎汤或捣汁内服便可祛瘀活血”。近年来国内外学者对汉麻进行了广泛的研究, 但对其根部化学成分及药理作用研究相对较为缺乏, 对其化学成分的报道主要为三萜类和甾醇类^[7]。为进一步开发利用汉麻资源, 本研究对汉麻根甲醇提取液正己烷和醋酸乙酯萃取物的化学成分进行了研究, 从中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为汉麻根素 (cannabissnoid, **1**)、木栓酮 (friedelin, **2**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **3**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **4**)、苯甲酸 (benzoic acid, **5**)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, **6**)、香草醛 (vanillin, **7**)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzaldehyde, **8**)、香草酸 (vanillic acid, **9**)、2 α -羟基齐墩果酸 (2 α -hydroxy-oleanolic acid, **10**)、顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺 [*N*-(*cis*-teruloyl) tyramine, **11**]、反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺 [*N*-(*trans*-teruloyl) tyramine, **12**]、*N*-反式对羟基肉桂酰基对羟基苯乙胺 [*N*-(*trans*-*p*-coumaroyl) tyramine, **13**]、2,5-二叔丁基苯酚 (2,5-di-*tert*-butylphenol, **14**)、(*E*)-*N*-(2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl)-3-(4-hydroxyphenyl)-acrylamide (**15**)、(*S*)-*N*-[2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-ethyl]-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-acrylamide (**16**)、9*S*,12*S*,13*S*-三羟基-10*E*,15*Z*-十八碳二烯酸 (9*S*,12*S*,13*S*-trihydroxy-10,15-octadecadienoic acid, **17**)。其中化合物 **1** 为新化合物, 命名为汉麻根素, 化合物 **4~9**、**11~14**、**16**、**17** 为首次从汉麻根中分离得到。化合物 **10**、**15** 为首次从该属植物中分离得到。

1 材料与仪器

X-6 型显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); Bruker AV-600 型核磁共振波谱仪 (瑞士 Bruker 公司, TMS 为内标); Xevo Q-TOF 型质谱仪 (美国 Waters 公司); Lamda 35 型紫外可见分光光度计 (美

国 PE 公司); Magna FTIR-750 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); 圆二色谱仪 (J-1500 CD 光谱仪, 日本分光株式会社); 半制备高压液相色谱仪 (日本日立公司, LC-6AD 泵, Shodex RI SE-61 视差折光检测器); PREP-SIL (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m) 及 PREP-ODS (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m) 不锈钢色谱柱; 柱色谱用硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品; 薄层色谱硅胶板为烟台化工厂生产。有机溶剂为国药集团上海试剂厂产品, 其他试剂为分析纯。

汉麻根于 2020 年 11 月 3 日采自黑龙江省昶丰生物科技有限公司, 室内阴干, 经大兴安岭金亿顺汉麻种植专业合作社刘祥忠高级农艺师鉴定为汉麻 *C. sativa* L. 的根部。标本 (CSL-20201103) 收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥的汉麻根 4.7 kg, 切碎, 用甲醇室温浸泡提取 3 d 后滤过, 重复 3 次, 合并浸提液, 浓缩至小体积, 加水混悬, 依次用正己烷、醋酸乙酯各萃取 5 次, 合并相同溶剂萃取液, 浓缩至恒定质量, 得到汉麻根正己烷萃取物 52.2 g、醋酸乙酯萃取物 57.5 g。

取汉麻根正己烷萃取物 12.5 g, 用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 (9:1, 5.0 L; 7:3, 4.0 L; 5:5, 4.0 L)、醋酸乙酯 (2.0 L)、甲醇 (2.0 L) 洗脱, 经 TLC 检测合并、浓缩, 得到 11 个组分 (FH-1~FH-11)。FH-3 (800.0 mg) 利用硅胶柱色谱分离, 用正己烷-醋酸乙酯 (9:1, 0.8 L; 6:4, 0.5 L), 醋酸乙酯 (0.5 L) 依次洗脱, 经 TLC 检测合并、浓缩, 得到 9 个组分 (FH-3-1~FH-3-9)。FH-3-3 (59.4 mg) 用甲醇重结晶, 得化合物 **2** (3.0 mg)。FH-7 (1.5 g) 经硅胶柱色谱分离, 再用正相高效液相色谱分离 [正己烷-醋酸乙酯 (85:15), 4.0 mL/min] 得化合物 **3** (12.5 mg, t_R =18.1 min)。FH-8 (0.5 g) 用甲醇重结晶, 得化合物 **4** (3.0 mg)。

取汉麻根醋酸乙酯萃取物 30.0 g, 用硅胶柱色谱进行分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 (5:5, 7.0 L; 2:8, 6.0 L)、醋酸乙酯-甲醇 (9:1, 6.0 L; 5:5, 4.0 L)、甲醇 (3.0 L) 洗脱, 经 TLC 检测合并、浓

缩, 得到 8 个组分 (FE-1~FE-8)。FE-2 (247.7 mg) 采用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 (9:1, 1.0 L), 醋酸乙酯 (0.2 L) 洗脱, 经 TLC 检测合并、浓缩, 得到 3 个组分 (FE-2-1~FE-2-3)。FE-2-1 (163.4 mg) 经正相高效液相色谱分离 [正己烷-醋酸乙酯 (95:5), 4.0 mL/min] 得化合物 **5** (1.4 mg, $t_R=23.6$ min)。FE-2-2 (95.1 mg) 经正相高效液相色谱分离 [正己烷-醋酸乙酯 (9:1), 4.0 mL/min] 得化合物 **1** (1.0 mg, $t_R=30.5$ min)。FE-2-3 (19.5 mg) 经正相高效液相色谱分离 [正己烷-醋酸乙酯 (9:1), 4.0 mL/min] 得化合物 **6** (1.3 mg, $t_R=34.0$ min)。FE-3 (467.0 mg) 经硅胶柱色谱分离, 得到 3 个组分 (FE-3-1~FE-3-3)。FE-3-1 (227.4 mg) 经正相高效液相色谱分离 [正己烷-醋酸乙酯 (8:2), 4.0 mL/min] 得化合物 **7** (1.4 mg, $t_R=14.8$ min)。FE-3-2 (391.2 mg) 经正相高效液相色谱分离 [正己烷-醋酸乙酯 (8:2), 4.0 mL/min] 得化合物 **8** (3.3 mg, $t_R=18.9$ min), FE-3-3 (61.5 mg) 经正相高效液相色谱分离 [正己烷-醋酸乙酯 (8:2), 4.0 mL/min] 得化合物 **9** (7.8 mg, $t_R=24.3$ min)。FE-4 (654.3 mg) 用甲醇重结晶, 得到化合物 **10** (18.0 mg)。FE-6 (2.4 g) 经硅胶柱色谱分离得到 6 个组分 (FE-6-1~FE-6-6)。FE-6-3 (990.3 mg) 经反相高效液相色谱分离 [甲醇-水 (4:6), 4.0 mL/min] 得化合物 **11** (2.0 mg, $t_R=26.5$ min)、**12** (34.7 mg, $t_R=54.5$ min)。FH-6-4 (280.9 mg) 经反相高效液相色谱分离 [甲醇-水 (5:5), 4.0 mL/min] 得化合物 **13** (18.0 mg, $t_R=17.5$ min)。FE-7 (1.9 g) 经硅胶柱色谱分离得到 8 个组分 (FE-7-1~FE-7-8)。FH-7-1 (131.6 mg) 经反相高效液相色谱分离 (甲醇, 4.0 mL/min) 得化合物 **14** (5.9 mg, $t_R=13.8$ min)。FE-7-4 (980.0 mg) 经反相高效液相色谱分离 [甲醇-水 (3:7), 4.0 mL/min] 得化合物 **15** (7.0 mg, $t_R=20.0$ min)、**16** (6.9 mg, $t_R=25.1$ min)。FE-7-6 (160.0 mg) 经反相高效液相色谱分离 [甲醇-水 (7:3), 4.0 mL/min] 得化合物 **17** (1.4 mg, $t_R=11.0$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色脂状物; HR-ESI-MS m/z : 243.102 4 [M-H]⁻ 给出分子式为 C₁₅H₆O₃ (计算值 243.102 1); UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 277 (0.7); IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3439, 2924, 2860, 1743, 1620, 1588, 1455, 1073, 879, 807。¹H-NMR 谱 (表 1) 中, δ 6.77 (1H, dd, $J=7.6, 1.2$ Hz), 7.06 (1H, d, $J=7.6$ Hz), 6.71 (1H, brs) 给出

3 个芳香氢, 根据峰型及偶合常数判断其可能为典型的 ABX 系统质子信号, δ 2.21 (3H, s) 和 1.99 (3H, s) 给出 2 个与不饱和碳相连的甲基, δ 1.42 (3H, d, $J=7.0$ Hz) 给出 1 个双峰甲基; ¹³C-NMR 谱 (表 1) 中, 给出 15 个碳, 其中 δ 171.1 可能为 1 个酯羰基, δ 153.9, 146.8, 143.7, 138.0, 131.2, 129.5, 121.9, 119.1, 118.6 和 113.6 给出 10 个不饱和碳, δ 21.1, 36.1, 15.3 和 10.6 给出 4 个饱和碳, 预示可能含有表 1 化合物 **1** 的核磁共振波谱数据 (600/150 MHz, CDCl₃)

Table 1 NMR data of compound **1** (600/150 MHz, CDCl₃)

碳位	δ_C	δ_H
1	143.7 (s)	
2	113.6 (d)	6.71 (1H, brs)
3	153.9 (s)	
4	121.9 (s)	
5	131.2 (d)	7.06 (1H, d, $J=7.6$ Hz)
6	118.6 (d)	6.77 (1H, dd, $J=7.6, 1.2$ Hz)
7	36.1 (d)	4.11 (1H, m)
8	119.1 (d)	5.22 (1H, d, $J=10.2$ Hz)
9	146.8 (s)	
10	138.0 (d)	6.96 (1H, s)
11	129.5 (s)	
12	171.1 (s)	
13	10.6 (q)	1.99 (3H, s)
14	21.1 (q)	1.42 (3H, d, $J=7.0$ Hz)
15	15.3 (q)	2.21 (3H, s)

1 个苯环及 2 个双键, 推测可能为 1 个高度不饱和的倍半萜。

由 HMBC 谱可知, H-2 (δ 6.71) 与 C-1 (δ 143.7), C-3 (δ 153.9), C-4 (δ 121.9) 相关, H-5 (δ 7.06) 与 C-15 (δ 15.3) 相关, H-7 (δ 4.11) 与 C-14 (δ 21.1) 相关, H-8 (δ 5.22) 与 C-9 (δ 146.8), C-10 (δ 138.0), C-14 (δ 21.1) 相关, H-10 (δ 5.22) 与 C-8 (δ 119.1), C-13 (δ 10.6) 相关, 预示含有 1 个五元内酯环, H-13 (δ 1.99) 与 C-10 (δ 138.0), C-11 (δ 129.5), C-12 (δ 171.1) 相关, H-14 (δ 1.42) 与 C-1 (δ 143.7), C-7 (δ 36.1), C-8 (δ 119.1) 相关, H-15 (δ 2.21) 与 C-3 (δ 153.9), C-4 (δ 121.9), C-5 (δ 131.2) 相关, 表明 1 个甲基与苯环相连; 由 ¹H-¹H COSY 谱可知, H-5 (δ 7.06) 与 H-6 (δ 6.77) 相关, H-8 (δ 5.22) 与 H-7 (δ 4.11) 相关, H-7 (δ 4.11) 与 H-14 (δ 1.42) 相关, 由此推得化合物 **1** 的平面结构 (图 1); 对化合物 **1** 进行 ECD 光谱测试, 其在 280 nm 处表现为正 Cotton

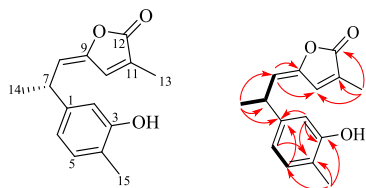


图 1 化合物 1 主要的 HMBC (H→C) 和 ^1H - ^1H COSY (—) 相关

Fig. 1 Key HMBC (H→C) and ^1H - ^1H COSY (—) correlations of compound 1

效应(图 2), 结合文献报道^[8], 判断 C-7 为 *S* 构型; 并由 NOESY 可知, H-10 (δ 6.96) 与 H-14 (δ 1.42) 具有相关性, 判断 C₈-C₉ 为 *E* 构型; 经检索, 该化合物为未见报道的新化合物, 命名为汉麻根素。

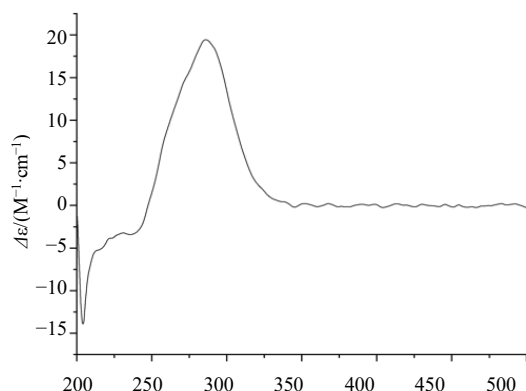


图 2 化合物 1 的 ECD 图

Fig. 2 ECD spectra of compound 1

化合物 2: 白色片状结晶(甲醇); HR-ESI-MS m/z : 427.394 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$; mp 265.1~267.6 °C; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.38 (1H, m, H-2a), 2.30 (1H, dd, J = 13.4, 7.2 Hz, H-2b), 2.24 (1H, m, H-4), 1.18 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-23), 0.88 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, s, H-25), 0.73 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 213.3 (C-3), 59.5 (C-10), 58.2 (C-4), 53.1 (C-8), 42.8 (C-18), 42.2 (C-5), 41.6 (C-2), 41.3 (C-6), 39.7 (C-13), 39.3 (C-22), 38.3 (C-14), 37.5 (C-9), 35.6 (C-11), 36.0 (C-16), 35.4 (C-19), 35.0 (C-30), 32.8 (C-15), 32.4 (C-21), 32.1 (C-28), 31.8 (C-29), 30.5 (C-12), 30.0 (C-17), 28.2 (C-20), 22.3 (C-1), 20.3 (C-26), 18.7 (C-27), 18.3 (C-7), 18.0 (C-25), 14.7 (C-24), 6.8 (C-23)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 2 为木栓酮。

化合物 3: 白色针状结晶(氯仿); HR-ESI-MS m/z : 437.375 9 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; mp 135.1~136.2 °C; 薄层喷硫酸-乙醇溶液加热显紫红色, 不同的薄层展开剂展开, 与 β -谷甾醇对照品比较, 其 R_f 值基本一致, 混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 3 为 β -谷甾醇。

化合物 4: 白色粉末; HR-ESI-MS m/z : 457.367 6 $[\text{M}+\text{H}]^+$; mp 259.3~263.3 °C; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.22 (1H, dd, J = 11.4, 4.2 Hz, H-3), 1.25 (3H, s, H-27), 1.13 (3H, s, H-25), 0.99 (3H, s, H-29), 0.93 (3H, s, H-30), 0.91 (3H, s, H-24), 0.77 (3H, s, H-23), 0.76 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 183.4 (C-28), 143.6 (C-13), 122.6 (C-12), 79.0 (C-3), 55.2 (C-5), 47.6 (C-9), 46.5 (C-17), 45.9 (C-19), 41.6 (C-14), 40.9 (C-18), 39.3 (C-8), 38.7 (C-4), 38.4 (C-1), 37.1 (C-10), 33.8 (C-21), 33.1 (C-29), 32.6 (C-2), 32.4 (C-22), 30.7 (C-20), 28.1 (C-23), 27.7 (C-15), 27.2 (C-2), 25.9 (C-27), 23.6 (C-16), 23.4 (C-30), 22.9 (C-11), 18.3 (C-6), 17.1 (C-26), 15.5 (C-24), 15.3 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 4 为齐墩果酸。

化合物 5: 无色片状结晶(醋酸乙酯); HR-ESI-MS m/z : 123.044 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$; mp 122.2~123.4 °C; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.12 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2, 6), 7.62 (1H, t, J = 7.4 Hz, H-4), 7.49 (2H, t, J = 7.8 Hz, H-3, 5); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 171.9 (C-7), 133.7 (C-4), 130.1 (C-1), 129.2 (C-2, 6), 128.5 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 5 为苯甲酸。

化合物 6: 无色针状结晶(甲醇); HR-ESI-MS m/z : 123.044 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$; mp 110.5~114.3 °C; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 9.58 (1H, s, H-7), 7.82 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3, 5), 6.97 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2, 6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 190.7 (C-7), 161.0 (C-4), 132.4 (C-2, 6), 128.9 (C-1), 115.9 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 6 为对羟基苯甲醛。

化合物 7: 无色油状物; HR-ESI-MS m/z : 153.054 6 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 9.82 (1H, s, H-7), 7.43 (1H, s, H-2), 7.44 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-5), 7.05 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6), 3.97 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 191.0 (C-7), 151.7 (C-3), 147.1 (C-4), 129.9 (C-1), 127.6 (C-2), 114.4 (C-5), 108.7 (C-6), 56.1 (C-OCH₃)。以上

数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为香草醛。

化合物 **8**: 白色片状结晶 (甲醇); HR-ESI-MS m/z : 137.023 1 $[M-H]^-$; mp 210.3~212.4 °C; 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.79 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3, 5); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.6 (C-7), 162.0 (C-4), 132.0 (C-2, 6), 121.8 (C-1), 115.6 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **9**: 白色针状晶体 (甲醇); HR-ESI-MS m/z : 167.033 9 $[M-H]^-$; mp 210.5~212.2 °C; 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 7.45 (2H, m, H-5, 6), 6.84 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-7), 3.80 (3H, s, $-OCH_3$); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 167.7 (C-7), 151.5 (C-4), 147.7 (C-3), 123.9 (C-6), 122.1 (C-1), 115.5 (C-5), 113.2 (C-2), 56.0 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为香草酸。

化合物 **10**: 白色粉末; HR-ESI-MS m/z : 473.362 5 $[M+H]^+$; mp 242.5~244.3 °C; 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 5.17 (1H, s, H-12), 3.33 (1H, s, H-3), 2.74 (1H, m, H-18), 1.09 (3H, s, H-27), 0.92 (6H, s, H-23, 24), 0.88 (6H, s, H-25, 26), 0.70 (3H, s, H-29, 30); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 179.1 (C-28), 144.4 (C-13), 121.9 (C-12), 82.7 (C-3), 67.6 (C-2), 55.2 (C-5), 47.5 (C-9), 47.3 (C-1), 46.1 (C-19), 45.9 (C-17), 41.8 (C-14), 41.2 (C-18), 40.0 (C-8), 39.4 (C-4), 38.1 (C-10), 33.9 (C-21), 33.3 (C-7), 32.8 (C-29), 32.6 (C-22), 30.9 (C-23), 29.3 (C-20), 26.1 (C-27), 27.6 (C-15), 23.8 (C-16), 23.5 (C-30), 23.0 (C-11), 18.5 (C-6), 17.6 (C-24), 17.3 (C-26), 16.8 (C-25)。以上数据与文献^[16]基本一致, 鉴定为 2 α -羟基齐墩果酸。

化合物 **11**: 无色脂状物; HR-ESI-MS m/z : 314.138 7 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 9.29 (1H, brs, 7-OH), 9.17 (1H, brs, OH-6'), 8.11 (1H, brs, N-H), 7.70 (1H, s, H-5), 7.09 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-9), 6.99 (2H, d, $J=7.4$ Hz, H-4', 8'), 6.71 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-8), 6.67 (2H, d, $J=7.4$ Hz, H-5', 7'), 6.49 (1H, d, $J=13.4$ Hz, H-3), 5.77 (1H, d, $J=13.4$ Hz, H-2), 3.74 (3H, s, $-OCH_3$), 3.26 (2H, m, H-1'), 2.62 (2H, t, $J=7.4$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 166.7 (C-1), 156.1 (C-6'), 147.8 (C-7), 147.3 (C-6), 137.3 (C-3), 130.0 (C-3'), 129.9 (C-4',

8'), 127.3 (C-4), 124.8 (C-9), 121.5 (C-2), 115.6 (C-5', 7'), 115.3 (C-8), 114.7 (C-5), 55.9 ($-OCH_3$), 41.4 (C-1'), 34.7 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺。

化合物 **12**: 白色粉末; HR-ESI-MS m/z : 314.138 7 $[M+H]^+$; mp 81.4~83.5 °C; 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 7.30 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-3), 7.11 (1H, s, H-5), 7.01 (2H, d, $J=7.6$ Hz, H-4', 8'), 6.98 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-9), 6.78 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-8), 6.68 (2H, d, $J=7.6$ Hz, H-5', 7'), 6.42 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-2), 3.74 (3H, s, H-1''), 3.32 (2H, m, H-1'), 2.64 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 165.8 (C-1), 156.1 (C-6'), 148.7 (C-7), 148.3 (C-6), 139.3 (C-3), 130.0 (C-3'), 129.9 (C-4', 8'), 126.9 (C-4), 122.0 (C-9), 119.5 (C-2), 116.1 (C-8), 115.6 (C-5', 7'), 111.2 (C-5), 56.3 ($-OCH_3$), 41.1 (C-1'), 34.9 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺。

化合物 **13**: 白色粉末; HR-ESI-MS m/z : 284.128 1 $[M+H]^+$; mp 261.3~262.3 °C; 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.41 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-2), 7.39 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-3), 7.32 (2H, d, $J=15.6$ Hz, H-5, 9), 6.69 (2H, d, $J=8.2$ Hz, H-6, 8), 3.49 (2H, t, $J=7.4$ Hz, H-1'), 2.65 (2H, t, $J=7.4$ Hz, H-2'), 7.02 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-4', 8'), 6.79 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-5', 7'); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 165.8 (C-1), 159.2 (C-7), 156.1 (C-6'), 139.0 (C-3), 130.0 (C-5, 9), 129.9 (C-4', 8'), 129.6 (C-4), 126.4 (C-3'), 119.2 (C-2), 116.2 (C-6, 8), 115.6 (C-5', 7'), 41.2 (C-1'), 34.9 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 鉴定为 *N*-反式对羟基肉桂酰基-对羟基苯乙胺。

化合物 **14**: 白色粉末; HR-ESI-MS m/z : 205.159 8 $[M-H]^-$; mp 140.2~142.7 °C; 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.54 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-3), 7.36 (1H, br s, H-6), 7.14 (1H, brd, $J=8.4$ Hz, H-4), 1.33 (9H, s, H-9~11), 1.28 (9H, s, H-12~14); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 147.7 (C-1), 138.5 (C-2), 124.5 (C-3), 124.0 (C-4), 147.6 (C-5), 119.1 (C-6), 34.5 (C-7), 34.9 (C-8), 31.4 (C-9~11), 30.2 (C-12~14)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 鉴定化合物 **14** 为 2,5-二叔丁基苯酚。

化合物 **15**: 无色油状物; HR-ESI-MS m/z : 300.123 0 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$)

δ : 7.37 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5, 9), 7.31 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-3), 7.14 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-4', 8'), 6.78 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5', 7'), 6.71 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6, 8), 6.49 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-2), 4.54 (1H, m, H-2'), 3.18 (1H, m, H-1'a), 3.36 (1H, m, H-1'b); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.0 (C-1), 159.3 (C-7), 156.9 (C-6'), 139.1 (C-3), 134.6 (C-5, 9), 129.7 (C-3'), 127.6 (C-4), 126.4 (C-4', 8'), 119.3 (C-2), 116.2 (C-5', 7'), 115.2 (C-6, 8), 73.7 (C-2'), 47.5 (C-1'). 以上数据与文献对照基本一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为 (*E*)-*N*-(2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl)-3-(4-hydroxyphenyl)acrylamide。

化合物 **16**: 淡黄色脂状物; HR-ESI-MS m/z : 330.133 6 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.14 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-4', 8'), 7.11 (1H, s, H-5), 6.98 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9), 6.78 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-8), 6.71 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5', 7'), 7.30 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-3), 6.53 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-2), 3.80 (3H, s, H-1''), 3.38 (1H, m, H-1'a), 3.19 (1H, m, H-1'b), 4.53 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.0 (C-1), 156.9 (C-6'), 148.7 (C-7), 148.3 (C-6), 139.4 (C-3), 134.5 (C-3'), 127.6 (C-4', 8'), 126.9 (C-4), 122.0 (C-9), 119.6 (C-2), 116.1 (C-8), 115.2 (C-5', 7'), 111.2 (C-5), 71.7 (C-2'), 56.0 (C-1''), 47.5 (C-1'). 以上数据与文献对照基本一致^[22], 故鉴定化合物 **16** 为 (*S*)-*N*-[2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acrylamide。

化合物 **17**: 淡黄色脂状物; HR-ESI-MS m/z : 485.398 9 $[\text{M}+\text{H}]^+$; ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.58 (2H, m, H-10, 11), 5.38 (2H, m, H-15, 16), 3.89 (1H, m, H-9), 3.88 (1H, m, H-12), 3.32 (1H, m, H-13), 2.16 (2H, m, H-14), 1.97 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 1.90 (1H, m, H-8a), 1.47 (2H, m, H-17), 1.38 (3H, m, H-8b, 7), 1.28 (8H, m, H-3~6), 0.91 (3H, t, $J = 3.6$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 174.6 (C-1), 134.6 (C-10), 131.9 (C-11), 129.4 (C-16), 126.7 (C-15), 74.0 (C-13), 73.6 (C-12), 70.5 (C-9), 40.1 (C-8), 37.4 (C-2), 30.0 (C-14), 29.0 (C-4), 28.8 (C-5), 28.6 (C-6), 25.0 (C-7), 24.6 (C-3), 20.2 (C-17), 14.1 (C-18)。以上数据与文献对照基本一致^[23], 故鉴定化合物 **17** 为 9*S*,12*S*,13*S*-三羟基-10*E*,15*Z*-十八碳二烯酸。

4 讨论

通过对汉麻根化学成分的研究, 从中分离得到 6 个酚类、5 个酪酰胺类、3 个三萜类、1 个倍半萜、1 个多羟基十八碳烯酸、2 个其他类化合物。该结果与汉麻地上部分对比, 虽然具体化学成分在结构上有所不同, 但化合物种类趋于一致, 以酚类、酪酰胺为主, 含部分萜类和多羟基十八碳烯酸等。根据文献报道, 分离得到的化合物具有较好的生物活性, 其中酚类成分对羟基苯甲醛 (**6**) 通过激活过氧化物酶体增殖物激活受体 γ 或 AMP 依赖的蛋白激酶信号通路和抑制细胞核内转录因子- κB 信号通路从而调控促炎因子的释放, 具有抗炎作用^[24], 香草醛 (**7**) 通过调节信号通路抑制神经炎症, 具有神经保护作用^[25]。香草酸 (**9**) 可通过诱导自噬, 从而缓解 PA 诱导的人肝癌 HepG2 细胞脂肪变性^[26]。酪酰胺类成分: 顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺 (**11**)、反式阿魏酸酐对羟基苯乙胺 (**12**) 与 (*S*)-*N*-[2-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-ethyl]-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-acrylamide (**16**) 均具有较强的抗氧化活性^[27-28]。反式对羟基肉桂酸酐对羟基苯乙胺 (**13**) 对 α -葡萄糖苷酶有明显抑制作用^[29]。三萜类成分: 木栓酮 (**1**) 有抗肿瘤活性^[30]。齐墩果酸 (**3**) 具有保肝、抗炎、镇痛、抗肿瘤、抗病毒、抗焦虑等多种生物活性^[31-33]。本研究进一步丰富了汉麻根的化学成分, 为后续开展相关药理学研究等提供了物质基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 李俊, 朱雪雯, 万会花, 等. 大麻中大麻素类化学成分及其分析方法研究进展 [J]. 中草药, 2020, 51(24): 6414-6425.
- [2] 肖乐, 黄伟军, 严桂香. 汉麻色纺花式复合针织产品研发 [J]. 天津纺织科技, 2019(6): 47-50.
- [3] 张建春, 关华, 刘雪强, 等. 汉麻种植与初加工技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 255-256.
- [4] 黄泰康. 现代本草纲目 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2001: 2634.
- [5] 晋·葛洪撰. 葛洪肘后备急方 (八卷) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1963: 121-147.
- [6] 中华本草编委会. 中华本草 [M]. 第 2 册. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 475.
- [7] Kornpointner C, et al. Chemical composition and antioxidant potential of *Cannabis sativa* L. roots [J]. Ind Crops Prod, 2021, 165: 113422.

- [8] Xia J H, Zhang S D, Li Y L, *et al.* Sesquiterpenoids and triterpenoids from *Abies holophylla* and their bioactivities [J]. *Phytochemistry*, 2012, 74: 178-184.
- [9] 赵媛, 夏琳, 王丹, 等. 苹果树皮正己烷提取物化学成分研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报: 自然科学版, 2019, 35(4): 58-60.
- [10] 邹娟, 董明洪, 周浪, 等. 荔波产香茶菜化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(17): 4405-4410.
- [11] 徐阳宏, 乌兰托娅, 黄淑蕾, 等. 东北岩高兰正己烷萃取物的化学成分研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报: 自然科学版, 2019, 35(4): 61-62.
- [12] Pettit G R, Du J, Pettit R K, *et al.* Antineoplastic agents. 554. the Manitoba bacterium *Streptomyces* sp. [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(5): 804-806.
- [13] 周宇娟, 王俊豪, 薛亚甫, 等. 铁皮石斛醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(17): 5218-5225.
- [14] 刘绍华, 王延亮, 白家峰, 等. 岩木瓜茎干化学成分及 PTP1B 抑制活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(11): 1741-1746.
- [15] 杜伟东, 吴蓓, 李志峰, 等. 小花清风藤化学成分的分 离与鉴定(II) [J]. 中草药, 2019, 50(18): 4277-4280.
- [16] 徐凡, 吴中含, 易侨祺, 等. 老鸦糊乙酸乙酯部位化 学成分及其抗炎活性 [J]. 中成药, 2021, 43(10): 2718-2723.
- [17] 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.
- [18] 王金兰, 李灵娜, 贺礼东, 等. 牵牛全草的化学成分 研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(3): 427-429.
- [19] 郭志琴, 郭强, 朱枝祥, 等. 藏药多刺绿绒蒿的化学 成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(7): 1152-1156.
- [20] 夏少立, 曹悦, 李庆林, 等. 新疆一枝蒿的化学成分 研究 [J]. 中草药, 2020, 51(13): 3393-3398.
- [21] Wang X W, Zhao Y, Dong X Q, *et al.* Amides and lignans from *Solanum lyratum* [J]. *Phytochem Lett*, 2021, 45: 25-29.
- [22] Li X, Li X M, Xu G M, *et al.* Antioxidant metabolites from marine alga-derived fungus *Aspergillus wentii* EN-48 [J]. *Phytochem Lett*, 2014, 7: 120-123.
- [23] Qiu Y K, Zhao Y Y, Dou D Q, *et al.* Two new alpha-pyrone and other components from the cladodes of *Opuntia dillenii* [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(6): 665-669.
- [24] 许晓飞, 罗爱林, 徐笑天, 等. 基于 PPAR γ /AMPK/ NF- κ B 信号通路研究对羟基苯甲醛对 TNBS 诱导的小 鼠克罗恩病的治疗作用 [J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(6): 925-933.
- [25] 汤丽萍, 闫瑾, 范芳, 等. 香草醛对新生大鼠缺氧缺血 性脑损伤的神经保护作用研究 [J]. 现代生物医学进 展, 2021, 21(20): 3833-3840.
- [26] 陈倩, 伊力亚斯·艾萨, 雷秀英, 等. 香草酸通过诱导自 噬缓解 HepG2 细胞脂肪变性 [J]. 中国临床药理学杂 志, 2021, 37(19): 2622-2626.
- [27] 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.
- [28] 张爱莲, 于敏, 徐宏化, 等. 齿瓣石斛的化学成分及其 抗氧化活性 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(6): 844-847.
- [29] Liu X C, Luo J G, Kong L Y. Phenylethyl cinnamides as potential alpha-glucosidase inhibitors from the roots of *Solanum melongena* [J]. *Nat Prod Commun*, 2011, 6(6): 851-853.
- [30] 张嵘, 刘卓刚. 木栓酮调控 K562 细胞增殖和细胞周期 机制的初步研究 [J]. 山西医药杂志, 2012, 41(11): 1093-1095.
- [31] 张明发, 沈雅琴. 齐墩果酸的药动学研究进展 [J]. 药 物评价研究, 2017, 40(11): 1664-1670.
- [32] de Melo C L, Queiroz M G R, Fonseca S G C, *et al.* Oleanolic acid, a natural triterpenoid improves blood glucose tolerance in normal mice and ameliorates visceral obesity in mice fed a high-fat diet [J]. *Chem Biol Interact*, 2010, 185(1): 59-65.
- [33] Kim S H, Hong J H, Lee Y C. Oleanolic acid suppresses ovalbumin-induced airway inflammation and th2-mediated allergic asthma by modulating the transcription factors T-bet, GATA-3, ROR γ t and Foxp3 in asthmatic mice [J]. *Int Immunopharmacol*, 2014, 18(2): 311-324.

[责任编辑 王文倩]