

· 基础研究 ·

风轮菜地上部分2个新的齐墩果烷型三萜皂苷[△]

徐明杰^{1,2}, 伍一炜^{1,2}, 赵迪¹, 徐玉岩¹, 潘巧岭², 赵田甜², 周伟松², 袁银银²,
徐瞰海^{1*}, 朱寅荻^{2*}

1. 北京中医药大学 中药学院, 北京 100029;

2. 温州医科大学 药学院, 浙江 温州 325035

[摘要] 目的: 对风轮菜地上部分 70% 乙醇提取物的正丁醇萃取部位进行化学成分研究。方法: 综合运用硅胶、十八烷基硅烷键合硅胶 (ODS)、Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱等方法对风轮菜地上部分 70% 乙醇提取物的正丁醇萃取部位进行分离纯化, 并利用理化性质和波谱学特征进行结构鉴定。结果: 从风轮菜的正丁醇萃取物中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 3 β , 16 β , 23, 28-四羟基-齐墩果烷-11(12), 13(18)-二烯-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (1)、3 β , 16 β , 23, 28-四羟基-齐墩果烷-11(12), 13(18)-二烯-3-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、柴胡皂苷 a (3)、异落叶松脂素 (4)、桉树脂酚 (5)、8-羟基-7'-表松脂醇 (6)、三角叶风毛菊木脂素 A (7)、柳叶柴胡酚 (8)、异秦皮啶 (9)、4-羟基-3-甲氧基苯基-1-丙烷-1, 2-二醇 (10) 和布卢竹柏醇 A (11)。结论: 化合物 1 和 2 为新化合物, 分别命名为风轮菜皂苷 F 和风轮菜皂苷 G, 化合物 4~11 为首次从风轮菜中分离得到。

[关键词] 风轮菜; 化学成分; 三萜皂苷; 木脂素

[中图分类号] R284 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2022)08-1447-09

doi: 10. 13313/j. issn. 1673-4890. 20220222001

Two New Oleanane-type Triterpenoid Saponins from Aerial Part of *Clinopodium chinense*

XU Ming-jie^{1,2}, WU Yi-wei^{1,2}, ZHAO Di¹, XU Yu-yan¹, PAN Qiao-ling², ZHAO Tian-tian², ZHOU Wei-song²,
YUAN Yin-yin², XU Tun-hai^{1*}, ZHU Yin-di^{2*}

1. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China;

2. School of Pharmaceutical Sciences, Wenzhou Medical University, Wenzhou 325035, China

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of the *n*-butanol extract from *Clinopodium chinense* (Benth.) O. Kuntze. **Methods:** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography with silica gel, Sephadex LH-20, and ODS and semi-preparative high performance liquid chromatography (HPLC). Their structures were identified via nuclear magnetic resonance (NMR), high-resolution electrospray ionization-mass spectrometry (HR-ESI-MS), and chemical methods. **Results:** Eleven chemical constituents were isolated and purified from the *n*-butanol extract of *C. chinense* and identified as 3 β , 16 β , 23, 28-tetrahydroxy-olean-11(12), 13(18)-dien-3-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside (1), 3 β , 16 β , 23, 28-tetrahydroxy-olean-11(12), 13(18)-dien-3-*O*-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-glucopyranoside (2), saikosaponin a (3), (+)-isolariciresinol (4), fraxiresinol (5), 8-hydroxy-7'-epipinoresinol (6), deltoignan A (7), salicifoliol (8), isofraxidin (9), 4-hydroxyl-3-methoxyphenyl-1-propane-1, 2-diol (10), and blumenol A (11). **Conclusion:** Compounds 1 and 2 were new compounds named as clinoposaponin F and clinoposaponin G, respectively, and compounds 4-11 were isolated from the aerial part of *C. chinense* for the first time.

[Keywords] *Clinopodium chinense* (Benth.) O. Kuntze; chemical constituents; triterpenoid saponin; lignan

[△] [基金项目] 国家自然科学基金项目 (81703689); 温州市科学技术协会项目 (2019KXCX-KT); 温州市科研项目 (Y20190197)

* [通信作者] 徐瞰海, 教授, 研究方向: 中药活性成分及质量控制; E-mail: thxu@yahoo.com
朱寅荻, 讲师, 研究方向: 中药活性成分; E-mail: zhuyindi314@sina.com

风轮菜 *Clinopodium chinense* (Benth.) O. Kuntze 为唇形科风轮菜属多年生草本植物, 其地上干燥部分已收载于《中华人民共和国药典》2020年版, 作为断血流药用, 味微苦、涩, 性凉, 归肝经, 具有收敛止血之功, 可用于崩漏、尿血、鼻衄、牙龈出血、创伤出血^[1]。风轮菜中含有的丰富的三萜皂苷和黄酮类化合物具有抗炎、抗肿瘤、抗心肌缺血等活性^[2-6], 是其主要活性成分。为进一步寻找结构新颖、活性良好的化学成分, 本研究对风轮菜地上部分进行提取分离, 经硅胶、十八烷基硅烷键合硅胶 (ODS)、Sephadex LH-20 柱色谱及制备高效液相色谱法 (HPLC) 等从其 70% 乙醇提取物的正丁醇萃取部位中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 3 β ,16 β ,23,28-四羟基-齐墩果烷-11(12),13(18)-二烯-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (1)、3 β ,16 β ,23,28-四羟基-齐墩果烷-11(12),13(18)-二烯-3-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-吡喃葡萄糖基-

(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、柴胡皂苷 a (3)、异落叶松脂素 (4)、桉树脂酚 (5)、8-羟基-7'-表松脂醇 (6)、三角叶风毛菊木脂素 A (7)、柳叶柴胡酚 (8)、异秦皮啶 (9)、4-羟基-3-甲氧基苯基-1-丙烷-1,2-二醇 (10) 和布卢竹柏醇 A (11), 结构见图 1。其中化合物 1、2 为新化合物, 分别命名为风轮菜皂苷 F (clinoposaponin F, 1)、风轮菜皂苷 G (clinoposaponin G, 2)。

1 材料

Avance III 600 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); LTQ-Obit rap XL 型质谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司); Triple TOF 6600 System 型高分辨率质谱仪 (美国 SCIEX 公司); 1100 型高效液相色谱仪、6890 型气相系统配置火焰离子化检测器 (FID) (美国 Agilent 公司); TU19 型双光束紫外-可见光光度计 (北京普析通用仪器有限公司); FTIR-850 型傅

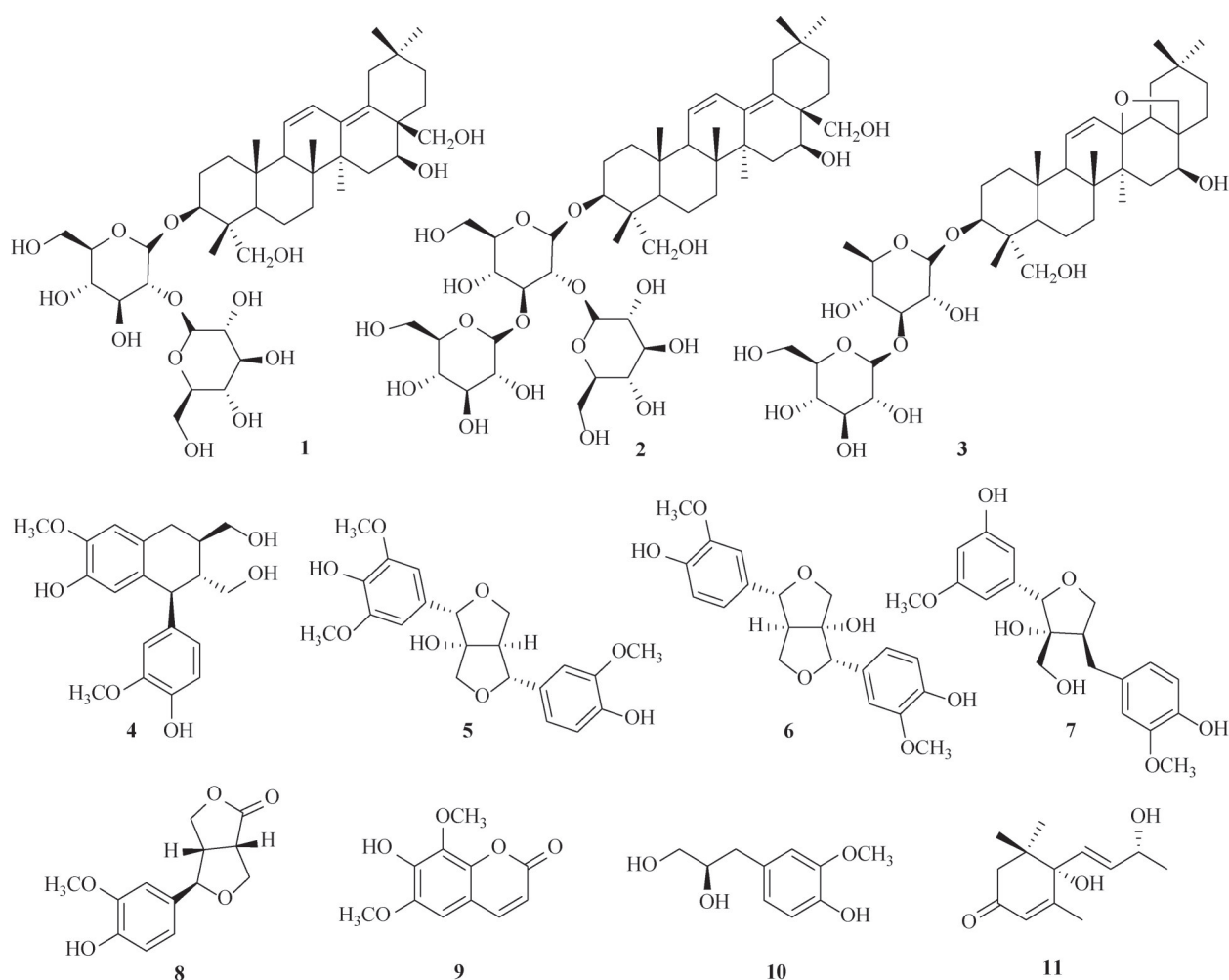


图1 风轮菜中分离得到的化合物1~11的化学结构式

里叶变换红外光谱仪(天津港东科技发展股份有限公司); MiFly-6 微型离心机(合肥艾本森科学仪器有限公司); YMC Pack ODS-A 型半制备色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μ m)、C₁₈反相填料均购于日本 YMC 公司; 柱色谱和薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂); D101 型大孔吸附树脂(南开大学); Sephadex LH-20(瑞典 Amersham Biosciences 公司)。

对照品 *D*-吡喃葡萄糖(批号: 110833-201205, 纯度>99.5%, 国药集团化学试剂有限公司); 石油醚、乙酸乙酯、正丁醇、甲醇和乙醇等试剂为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)或色谱纯(美国 Tedia 公司); 水为实验室仪器自制超纯水。

风轮菜购于安徽省亳州市中药材市场, 经安徽中医药大学药学院余世春教授鉴定为唇形科风轮菜属植物风轮菜 *Clinopodium chinense* (Benth.) O. Kuntze。样品标本(20170820)现存于温州医科大学药学院。

2 提取与分离

风轮菜干燥地上部分 60 kg 粉碎后, 经 70% 乙醇提取 2 次, 回收溶剂得到浸膏。浸膏加水分散后, 依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 回收溶剂得到各部分萃取物; 将正丁醇萃取物加水混悬上 D101 大孔吸附树脂柱, 以 30%、50%、75%、95% 乙醇梯度洗脱, 依次得到组分 Fr. A、Fr. B、Fr. C 及 Fr. D。

Fr. C 经硅胶柱色谱(100~200 目), 以二氯甲烷-甲醇(100:0→0:100)梯度洗脱, 经薄层色谱检识, 合并共得 16 个组分(Fr. C. 1~16); Fr. C. 5 经 C₁₈中压柱色谱, 以甲醇-水(30:70→100:0)梯度洗脱, 经薄层色谱检识, 合并得到 9 个组分(Fr. C. 5. 1~5. 9); Fr. C. 5. 2 经多次 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)分离得到 6 个组分(Fr. C. 5. 2. 1~5. 2. 6), Fr. C. 5. 2. 2 经半制备高效液相色谱(甲醇-水, 74:26)分离纯化, 得到化合物 **1** (5 mg, t_R =27 min) 和 **2** (7 mg, t_R =32 min); Fr. C. 5. 2. 3 经半制备高效液相色谱(甲醇-水, 76:24)分离纯化, 得到化合物 **3** (6 mg, t_R =30 min)。

Fr. A 经硅胶柱色谱(100~200 目), 以二氯甲烷-甲醇(100:0→0:100)梯度洗脱, 经薄层色谱检识, 合并共得 22 个组分(Fr. A. 1~22); Fr. A. 2 经 C₁₈中压柱色谱, 以甲醇-水(30:70→100:0)梯度洗脱, 经

薄层色谱检识, 合并得到 7 个组分(Fr. A. 2. 1~2. 7), Fr. A. 2. 2 再经硅胶柱色谱(100~200 目), 以石油醚-乙酸乙酯(100:5→100:50)梯度洗脱, 经薄层色谱检识, 合并共得 12 个组分(Fr. A. 2. 2. 1~2. 2. 12), Fr. A. 2. 2. 3 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇为洗脱剂)及半制备高效液相色谱(甲醇-水, 45:55)分离纯化, 得到化合物 **11** (12 mg, t_R =20 min); Fr. A. 2. 2. 5 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇为洗脱剂)及半制备高效液相色谱(甲醇-水, 40:60)分离纯化, 得到化合物 **8** (5 mg, t_R =13 min) 和 **9** (4 mg, t_R =20 min); Fr. A. 2. 2. 8 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇为洗脱剂)及半制备高效液相色谱(甲醇-水, 39:61)分离纯化, 得到化合物 **6** (7 mg, t_R =30 min); Fr. A. 2. 2. 9 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇为洗脱剂)及半制备高效液相色谱(甲醇-水, 30:70)分离纯化, 得到化合物 **10** (6 mg, t_R =14 min); Fr. A. 2. 2. 10 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇为洗脱剂)及半制备高效液相色谱(甲醇-水, 42:58)分离纯化, 得到化合物 **4** (9 mg, t_R =18 min)、**7** (5 mg, t_R =22 min) 和 **5** (7 mg, t_R =43 min)。

3 酸水解和糖构型的确定

取分离得到的新化合物各 1 mg 于三氟乙酸-水(2:1) 1 mL 中溶解, 95 $^{\circ}$ C 水浴回流 2 h, 冷却至室温, 再用二氯甲烷 1 mL 萃取 3 次。水层减压浓缩干燥后旋蒸, 并反复多次加入无水乙醇以除去三氟乙酸。薄层色谱检测(三氯甲烷-甲醇-水, 8:5:1, 下层), 通过与单糖对照品的比移值(R_f)对比, 确定水解得到的单糖种类。用无水吡啶 2 mL 溶解水层样品, 再加入 *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐 1.5 mg, 密封, 60 $^{\circ}$ C 加热 1 h。冷却至室温, 再加入三甲基氯硅烷-六甲基二硅胺烷(1:2) 0.5 mL, 密封, 60 $^{\circ}$ C 加热 30 min。取单糖对照品 *D*-吡喃葡萄糖 1 mg, 加入 *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐 1.5 mg、无水吡啶 2 mL, 溶解, 密封, 60 $^{\circ}$ C 加热 1 h。再加三甲基氯硅烷-六甲基二硅胺烷(1:2) 0.5 mL, 密封, 60 $^{\circ}$ C 加热 30 min。样品离心(4 $^{\circ}$ C, 10 min, 3000 r·min⁻¹, 离心半径为 5 cm), 取上层进行气相色谱分析^[7]。

气相色谱条件: Agilent 6890 型气相色谱系统; FID; HP-5 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μ m); 柱温为 150 $^{\circ}$ C (2 min); 程序升温(5 $^{\circ}$ C·min⁻¹到 210 $^{\circ}$ C); 载气为 N₂, 流速为 1 mL·min⁻¹; 进样量为

3.0 μL ; 进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度为 250 $^{\circ}\text{C}$; 分流比为 1:50。D-吡喃葡萄糖对照品衍生物 t_{R} 为 12.17、13.83 min; 化合物 1 的 t_{R} 为 12.14、13.76 min; 化合物 2 的 t_{R} 为 12.16、13.81 min。

4 结构鉴定

化合物 1: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇; HR-ESI-MS m/z : 819.4509 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (理论值为 819.4507), 推断该化合物分子式为 $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{O}_{14}$, 不饱和度为 9。紫外 (UV) 光谱 (甲醇) 显示在 243、251、259 nm 处有最大吸收, 红外 (IR) 光谱 (溴化钾压片) 显示存在羟基 (3291 cm^{-1}) 和双键 (1621 cm^{-1}) 等官能团。

在核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 中显示, 有 6 个甲基单峰 δ_{H} 0.84、0.85、0.92、0.94、1.05、1.09; 2 个次甲基烯烃信号 δ_{H} 5.65 (1H, d, $J=10.8\text{ Hz}$) 和 6.51 (1H, dd, $J=10.8, 3.0\text{ Hz}$); 2 对连氧的亚甲基信号 δ_{H} 3.78 (1H, d, $J=10.8\text{ Hz}$)、4.45 (1H, d, $J=10.8\text{ Hz}$) 和 4.20 (2H, m); 2 个连氧的次甲基质子信号 δ_{H} 4.22 (1H, m) 和 4.22 (1H, m)。在核磁共振碳谱 ($^{13}\text{C-NMR}$) 中可以观察到 42 个碳信号, 其中 12 个来自糖取代基 (2 个端基碳信号 δ_{C} 104.4、106.5; 2 个连羟基的亚甲基信号 δ_{C} 63.0、63.1; 8 个连羟基的次甲基信号 δ_{C} 71.6~84.6)。此外, 含有 6 个甲基碳信号 δ_{C} 13.4、17.4、19.2、22.4、25.2、32.7; 2 个羟甲基碳信号 δ_{C} 65.1 (C-23) 和 64.4 (C-28); 2 个连氧次甲基碳信号 δ_{C} 82.7 (C-3) 和 77.0 (C-16); 4 个烯碳信号 δ_{C} 126.1 (C-11)、127.5 (C-12)、136.8 (C-13)、133.7 (C-18)。以上数据与文献[8]中风轮菜皂苷 E

(clinoposaponin E) 的苷元数据基本一致, 两者具有相同的苷元结构, 即齐墩果烷-11(12),13(18)-二烯型三萜皂苷。

化合物 1 的苷元结构中共有 9 个不对称碳, 分别为 C-3、C-4、C-5、C-8、C-9、C-10、C-14、C-16 和 C-17。在 ROESY 谱中, H-3 与 H-5 相关, H-9 与 H-5、H-27 相关, H-27 与 H-16 相关, 上述已确定 H-3 为 α 构型, 则 H-5、H-9、H-16、H-24 和 H-27 均为 α 构型。H-25 与 H-24、H-26 相关且与 H-27 无相关, H-27 与 H-28 无相关, 可以确定 H-24、H-25、H-26 和 H-28 为 β 构型。另外, C-23 向高场位移, C-24 向低场位移, 同样提示 23- CH_2OH 为 α 构型, 24- CH_3 为 β 构型^[9-10]; H-28 与 H-22 远程相关, 可知 C-17 位连有 1 个羟甲基 (图 2~3)。通过 HMBC 和 HSQC 可知 C-16 的化学位移为 77.0, 连有 1 个羟基, C-16 的化学位移与 C- α -OH 相比向低场位移^[9,11], 提示 C-16-OH 为 β 构型。化合物 1 中 9 个不对称碳的构型与风轮菜皂苷 E 相应碳的构型一致, 以上数据可以确定化合物 1 的苷元为 3 β ,16 β ,23,28-四羟基-齐墩果烷-11(12),13(18)-二烯型三萜皂苷。

$^1\text{H-NMR}$ 谱中显示有 2 个糖的端基质子信号 δ_{H} 5.13 (1H, d, $J=7.8\text{ Hz}$), 5.41 (1H, d, $J=7.8\text{ Hz}$), 根据其耦合常数可知其结构中糖苷键均为 β 构型。通过酸水解和气相色谱检测 2 个糖均为 D-葡萄糖基。在 HMBC 谱中, δ_{H} 5.13 (H-1') 与 δ_{C} 82.7 (C-3) 有远程相关, δ_{H} 5.41 (H-1'') 与 δ_{C} 84.6 (C-2') 有远程相关, 且 C-3 的化学位移向低场位移至 δ_{C} 82.7, 由此可确定 2 个葡萄糖基以 β (1 $\rightarrow$ 2) 苷键相连, 且与苷元 3 β -羟基成苷^[10,12]。

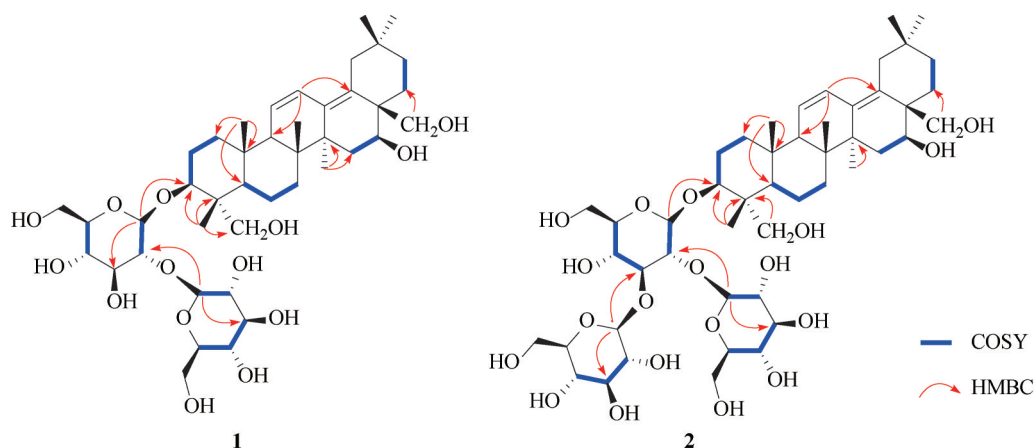


图2 化合物 1 和 2 的主要 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 相关

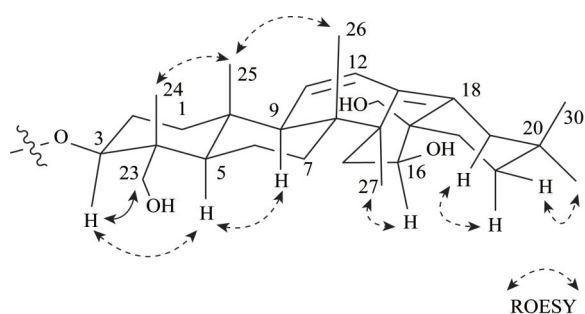


图3 化合物1的主要ROESY相关

综上所述, 化合物1确定为3 β ,16 β ,23,28-四羟基-齐墩果烷-11(12),13(18)-二烯-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷, 经SciFinder查询为新化合物, 命名为风轮菜皂苷F。

化合物2: 白色无定型粉末, 易溶于甲醇; HR-ESI-MS m/z : 981.503 9 [M+Na]⁺ (理论值为981.503 5), 推断该化合物分子式为C₄₈H₇₈O₁₉, 不饱和度为10。UV光谱(甲醇)显示在242、252、260 nm处有最大吸收, IR光谱(溴化钾压片)显示存在羟基(3411 cm⁻¹)

和双键(1596 cm⁻¹)等官能团。

分析化合物2和1的核磁共振波谱数据得出两者结构相似, 具有相同的苷元, 但化合物2比化合物1多了1个葡萄糖基。通过酸水解和气相色谱检测, 可确定化合物1中的3个糖基均为D-葡萄糖基, 在¹H-NMR(表1)中显示3个糖的端基质子 δ_{H} 5.05 (1H, d, $J=7.8$ Hz), 5.74 (1H, d, $J=7.8$ Hz), 5.34 (1H, d, $J=7.8$ Hz), 由HSQC谱可判断出其分别对应3个糖基的端基碳信号 δ_{C} 104.6 (C-1'), 104.3 (C-1''), 105.1 (C-1'''), 结合其耦合常数可知3个糖基均为 β -D-葡萄糖基。由C-3与H-1'有HMBC相关及C-3的化学位移向低场位移至 δ_{C} 83.0, 可知1个葡萄糖基与3- β -OH成糖苷键; H-1'与H-2'有COSY相关, C-2'与H-1''有HMBC相关, 可知第2个糖基连接在C-2'-OH上; H-2'与H-3'有COSY相关, C-3'/C-3'''与H-1'''有HMBC相关, 提示第3个糖基连接在C-3'-OH上。通过¹H-¹H-COSY、HSQC、HMBC和NOESY对该化合物的所有氢碳信号进行了归属, 见表1。

表1 化合物1和2的¹H-NMR和¹³C-NMR数据(600/150 MHz, 吡啶-d₅)

碳位	化合物1		化合物2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1	0.95 (m), 1.72 (brd, $J=13.2$ Hz)	38.6	0.94 (m), 1.70 (m)	38.6
2	2.03 (m), 2.34 (dd, $J=13.2, 3.6$ Hz)	26.3	1.97 (dd, $J=13.2, 3.6$ Hz), 2.28 (dd, $J=13.2, 3.6$ Hz)	26.4
3	4.22 (m)	82.7	4.23 (m)	83.0
4		44.1		44.2
5	1.61 (d, $J=5.4$ Hz)	48.2	1.62 (m)	47.9
6	1.40 (m), 1.80 (m)	18.7	1.40 (m), 1.80 (m)	18.6
7	1.30 (m), 1.40 (m)	32.8	1.30 (m), 1.40 (m)	32.7
8		40.8		40.8
9	2.01 (brs)	54.8	2.01 (brs)	54.8
10		36.8		36.8
11	6.51 (dd, $J=10.8, 3.0$ Hz)	126.1	6.49 (dd, $J=10.8, 3.0$ Hz)	126.1
12	5.65 (d, $J=10.8$ Hz)	127.5	5.62 (d, $J=10.8$ Hz)	127.5
13		136.8		136.8
14		44.6		44.6
15	1.54 (dd, $J=12.4, 4.2$ Hz), 2.20 (m)	35.3	1.53 (dd, $J=12.6, 4.2$ Hz), 2.18 (brt, $J=12.6$ Hz)	35.3
16	4.22 (m)	77.0	4.21 (m)	77.0
17		44.8		44.8
18		133.7		133.7
19	1.80 (m), 2.46 (d, $J=14.4$ Hz)	38.8	1.80 (m), 2.47 (d, $J=14.4$ Hz)	38.8
20		33.0		33.0
21	1.32 (m), 1.72 (m)	35.5	1.30 (m), 1.70 (m)	35.5
22	1.58 (td, $J=13.2, 3.6$ Hz), 2.96 (brd, $J=13.2$ Hz)	30.3	1.58 (td, $J=13.2, 3.6$ Hz), 2.96 (brd, $J=13.2$ Hz)	30.3
23	3.78 (d, $J=10.8$ Hz), 4.45 (d, $J=10.8$ Hz)	65.1	3.72 (d, $J=10.8$ Hz), 4.42 (d, $J=10.8$ Hz)	64.7
24	1.09 (s)	13.4	1.05 (s)	13.3
25	0.92 (s)	19.2	0.88 (s)	19.1

续表1

碳位	化合物 1		化合物 2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
26	0.84 (s)	17.4	0.81 (s)	17.4
27	1.05 (s)	22.4	1.05 (s)	22.4
28	4.20 (m), 4.20 (m)	64.4	4.19 (d, $J=10.8$ Hz), 4.19 (d, $J=10.8$ Hz)	64.4
29	0.85 (s)	25.2	0.84 (s)	25.2
30	0.94 (s)	32.7	0.94 (s)	32.7
1'	5.13 (d, $J=7.8$ Hz)	104.4	5.05 (d, $J=7.8$ Hz)	104.6
2'	4.22 (m)	84.6	4.36 (m)	79.9
3'	4.22 (m)	78.8	4.05 (m)	89.2
4'	4.19 (m)	71.6	4.05 (m)	70.2
5'	3.82 (m)	78.5	3.67 (m)	78.2
6'	4.49 (dd, $J=10.8, 5.4$ Hz), 4.53 (m)	63.0	4.26 (dd, $J=10.8, 5.4$ Hz), 4.55 (dd, $J=10.8, 2.4$ Hz)	62.7
1''	5.41 (d, $J=7.8$ Hz)	106.5	5.74 (d, $J=7.8$ Hz)	104.3
2''	4.15 (brt, $J=9.0$ Hz)	77.4	4.15 (m)	76.8
3''	4.24 (brt, $J=9.0$ Hz)	78.6	4.30 (brt, $J=9.0$ Hz)	79.1
4''	4.34 (m)	71.8	4.22 (m)	72.7
5''	3.95 (dt, $J=9.6, 3.3$ Hz)	78.9	3.87 (m)	78.3
6''	4.35 (m), 4.53 (m)	63.1	4.36 (dd, $J=10.8, 5.4$ Hz), 4.49 (dd, $J=10.8, 2.4$ Hz)	63.6
1'''			5.34 (d, $J=7.8$ Hz)	105.1
2'''			4.05 (m)	75.8
3'''			4.24 (m)	79.1
4'''			4.17 (m)	72.0
5'''			4.05 (m)	79.1
6'''			4.26 (dd, $J=10.8, 5.4$ Hz), 4.42 (dd, $J=10.8, 2.4$ Hz)	62.8

综上所述, 化合物 2 确定为 3 β , 16 β , 23, 28-四羟基-齐墩果烷-11(12), 13(18)-二烯-3-*O*-[β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- [β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 3)]- β -*D*-吡喃葡萄糖苷, 经 SciFinder 查询为新化合物, 命名为风轮菜皂苷 G。

化合物 3: 黄色无定形粉末; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.87 (3H, s, H-30), 0.91 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, s, H-24), 0.97 (3H, s, H-25), 1.09 (3H, s, H-27), 1.39 (3H, s, H-26), 1.42 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-6'), 4.98 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 5.36 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 5.99 (1H, brd, $J=10.8$ Hz, H-12), 5.65 (1H, dd, $J=10.8, 2.4$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 38.4 (C-1), 25.9 (C-2), 81.3 (C-3), 43.5 (C-4), 47.0 (C-5), 17.3 (C-6), 31.4 (C-7), 41.9 (C-8), 52.8 (C-9), 36.0 (C-10), 132.0 (C-11), 130.9 (C-12), 83.7 (C-13), 45.4 (C-14), 35.9 (C-15), 63.8 (C-16), 46.8 (C-17), 51.9 (C-18), 37.4 (C-19), 31.3 (C-20), 34.4 (C-21), 25.5 (C-22), 63.6 (C-23), 12.8 (C-24), 18.5 (C-25), 19.8 (C-26), 20.6 (C-27), 72.8 (C-28), 33.4

(C-29), 23.6 (C-30), 105.8 (C-1'), 71.6 (C-2'), 85.0 (C-3'), 71.9 (C-4'), 70.8 (C-5'), 17.0 (C-6'), 106.6 (C-1''), 75.6 (C-2''), 78.6 (C-3''), 72.3 (C-4''), 78.2 (C-1'''), 62.5 (C-6''), 以上波谱数据与文献报道的数据基本一致^[13], 故鉴定化合物 3 为柴胡皂苷 a。

化合物 4: 白色无定型粉末; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.73 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5'), 6.67 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.65 (1H, s, H-2), 6.61 (1H, dd, $J=7.8, 1.9$ Hz, H-6'), 6.17 (1H, s, H-5), 3.80 (3H, s, H-8'), 3.77 (3H, s, 3-OCH₃), 3.68 (3H, m, H-9b, 9a, 9'a), 3.80 (1H, m, H-8'), 3.39 (1H, m, H-9'b), 2.77 (2H, m, H-7), 2.00 (1H, m, H-8), 1.76 (2H, m, H-7'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 129.1 (C-1), 113.8 (C-2), 149.2 (C-3), 146.1 (C-4), 117.5 (C-5), 134.3 (C-6), 33.8 (C-7), 40.0 (C-8), 66.0 (C-9), 138.8 (C-1'), 112.4 (C-2'), 147.4 (C-3'), 145.4 (C-4'), 116.1 (C-5'), 123.4 (C-6'), 48.2 (C-7'), 48.1 (C-8'), 62.2 (C-9'), 56.4 (3-OCH₃), 56.5 (3'-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致^[14], 故鉴定化合物 4 为

异落叶松脂素。

化合物 **5**: 黄色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.05 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, dd, $J=7.8, 1.8$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5'), 6.72 (2H, s, H-2, 6), 4.85 (1H, d, $J=4.8$ Hz, H-7'), 4.67 (1H, s, H-7), 4.46 (1H, t, $J=8.4$ Hz, H-9'a), 4.07 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-9a), 3.86 (1H, m, H-9b), 3.85 (9H, s, 3, 3', 5- OCH_3), 3.76 (1H, dd, $J=9.0, 6.0$ Hz, H-9'b), 3.04 (1H, ddd, $J=7.8, 6.0, 6.0$ Hz, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.3 (C-3'), 149.1 (C-3, 5), 147.6 (C-4'), 136.5 (C-4), 133.8 (C-1'), 128.4 (C-1), 120.7 (C-6'), 116.2 (C-5'), 111.4 (C-2'), 106.3 (C-2, 6), 93.1 (C-8), 89.6 (C-7), 87.9 (C-7'), 76.2 (C-9), 72.2 (C-9'), 62.6 (C-8'), 56.9 (3, 5- OCH_3), 56.5 (3'- OCH_3)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致^[15], 故鉴定化合物 **5** 为栲树脂酚。

化合物 **6**: 黄色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.03 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 6.94 (1H, brs, H-2'), 6.84 (1H, dd, $J=7.8, 1.8$ Hz, H-6'), 6.78 (3H, overlap, H-5, 5', 6'), 5.17 (1H, d, $J=6.4$ Hz, H-7'), 4.37 (1H, s, H-7), 4.19 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-9a), 3.90 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-9'a), 3.86 (3H, s, 3- OCH_3), 3.86 (3H, s, 3'- OCH_3), 3.60 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-9b), 3.22 (1H, t, $J=9.0$ Hz, H-9'b), 3.09 (1H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.1 (C-3'), 148.8 (C-3), 147.7 (C-4), 146.9 (C-4'), 131.2 (C-1'), 129.1 (C-1), 121.8 (C-6), 119.4 (C-6'), 116.2 (C-5'), 115.8 (C-5), 112.9 (C-2), 110.5 (C-2'), 91.8 (C-8), 91.0 (C-7), 82.9 (C-7'), 76.9 (C-9), 69.3 (C-9'), 58.9 (C-8'), 56.6 (3- OCH_3), 56.5 (3'- OCH_3)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致^[15], 故鉴定化合物 **6** 为8-羟基-7'-表松脂醇。

化合物 **7**: 无色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.95 (1H, s, H-6'), 6.81 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 6.75 (1H, s, H-2), 6.75 (1H, s, H-2'), 6.72 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5), 6.65 (1H, dd, $J=9.0, 1.8$ Hz, H-6), 4.82 (1H, s, H-7'), 4.06 (dd, $J=6.4, 8.4$ Hz, H-9 α), 3.85 (3H, s, 3'- OCH_3), 3.84 (3H, s, 3- OCH_3), 3.79 (1H, d, $J=11.4$ Hz, H-9a), 3.66 (1H, dd, $J=5.4, 8.4$ Hz, H-9 β), 3.60 (1H, d, $J=11.4$ Hz, H-9b), 3.09 (1H, dd, $J=13.2, 3.0$ Hz, H-7a), 2.58 (1H, m, H-8), 2.48 (1H, t, $J=12.9$ Hz, H-7b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz,

CD_3OD) δ : 133.4 (C-1), 113.5 (C-2), 149.2 (C-3), 146.9 (C-4), 115.7 (C-5), 122.4 (C-6), 35.3 (C-7), 52.1 (C-8), 72.1 (C-9), 130.9 (C-1'), 121.7 (C-2'), 147.4 (C-3'), 116.3 (C-4'), 148.8 (C-5'), 112.8 (C-6'), 85.7 (C-7'), 83.4 (C-8'), 64.6 (C-9'), 56.5 (3- OCH_3), 56.5 (3'- OCH_3)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为三角叶凤毛菊木脂素A。

化合物 **8**: 白色粉末; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.96 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-5), 6.83 (1H, dd, $J=7.8, 1.8$ Hz, H-9), 6.77 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-8), 4.66 (1H, d, $J=6.6$ Hz, H-3), 4.53 (1H, dd, $J=9.6, 6.6$ Hz, H-1 α), 4.36 (1H, dd, $J=9.6, 1.8$ Hz, H-1 β), 4.30 (1H, t, $J=8.4$ Hz, H-1' α), 4.09 (1H, dd, $J=9.0, 3.0$ Hz, H-1' β), 3.86 (1H, s, 6- CH_3), 3.55 (1H, td, $J=8.4, 3.0$ Hz, H-2'), 3.20~3.24 (1H, m, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 71.1 (C-1), 49.5 (C-2), 87.9 (C-3), 132.4 (C-4), 111.0 (C-5), 149.4 (C-6), 147.9 (C-7), 116.3 (C-8), 120.4 (C-9), 72.0 (C-1'), 47.7 (C-2'), 181.3 (C-3'), 56.5 (6- OCH_3)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为柳叶柴胡酚。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.86 (1H, d, $J=9.4$ Hz, H-4), 6.93 (1H, s, H-5), 6.23 (1H, d, $J=9.4$ Hz, H-3), 3.95 (3H, s, 8- OCH_3), 3.90 (3H, s, 6- OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 163.7 (C-2), 147.7 (C-6), 146.8 (C-4), 146.2 (C-9), 144.9 (C-7), 136.4 (C-8), 112.9 (C-3), 112.3 (C-10), 105.2 (C-5), 61.9 (8- OCH_3), 57.0 (6- OCH_3)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为异秦皮啶。

化合物 **10**: 无色针状晶体 (甲醇); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.82 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-6), 6.65 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-3), 6.66 (1H, dd, $J=7.8, 1.8$ Hz, H-4), 3.83 (3H, s, 1- OCH_3), 3.76 (1H, m, H-8), 3.49 (1H, dd, $J=11.4, 6.6$ Hz, H-9a), 3.42 (1H, dd, $J=11.4, 6.6$ Hz, H-9b), 2.73 (1H, dd, $J=13.2, 5.7$ Hz, H-7a), 2.59 (1H, dd, $J=13.2, 5.7$ Hz, H-7b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.0 (C-1), 146.1 (C-2), 116.2 (C-3), 123.1 (C-4), 131.7 (C-5), 114.2 (C-6), 40.7 (C-7), 74.9 (C-8), 66.7 (C-9), 56.5 (1- OCH_3)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一

致^[19],故鉴定化合物**10**为4-羟基-3-甲氧基苯基-1-丙烷-1,2-二醇。

化合物**11**:黄色无定形粉末;¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD) δ : 1.00, 1.03 (各 3H, s, 11, 12-CH₃), 1.24 (3H, d, $J=6.5$ Hz, 10-CH₃), 1.92 (3H, d, $J=1.0$ Hz, 13-CH₃), 2.15, 2.52 (各 1H, d, $J=16.8$ Hz, H-2), 4.32 (1H, m, H-9), 5.78 (2H, m, H-7, 8), 5.87 (1H, brs, H-5); ¹³C-NMR(150 MHz, CD₃OD) δ : 42.6 (C-1), 50.9 (C-2), 201.5 (C-3), 127.3 (C-4), 167.7 (C-5), 80.2 (C-6), 130.3 (C-7), 137.1 (C-8), 68.9 (C-9), 24.0 (C-10), 23.7 (C-11), 24.7 (C-12), 19.8 (C-13)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致^[20],故鉴定化合物**11**为布卢竹柏醇A。

5 讨论

本研究运用多种色谱技术从风轮菜的70%乙醇提取物的正丁醇萃取部位中分离得到11个化合物,其中化合物**1**和**2**为未见报道的新化合物,化合物**4~11**为首次从该植物中分离得到。化合物**1**和**2**为齐墩果烷型三萜皂苷,化合物**4~8**为木脂素类化合物,化合物**9**为香豆素,还有2个其他类型的结构。

风轮菜有止血之功,临床上主要应用于各种出血性疾病^[5],现代研究发现其具有抗炎、抗肿瘤、抗心肌缺血再灌注损伤的活性。柴胡皂苷a具有抗肿瘤、抗炎、抗癫痫、保肝护肝等作用^[21];木脂素具有多种对人体健康有益的特性,而这种特性与其抗氧化能力密切相关^[22];异落叶松脂素具有较强的1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基、超氧阴离子自由基清除和还原能力^[23];异秦皮啶具有抗炎^[24]和抗癌^[25]等活性,并且以Toll样受体4(TLR4)/髓样分化蛋白2(MD-2)轴为靶点阻止骨关节炎发展^[26];布卢竹柏醇A对人体肿瘤细胞具有细胞毒性,但作用不显著^[27],其他方面的研究较少。综上所述,本研究丰富了风轮菜的化学成分多样性,为寻找风轮菜属植物中新的、高效的生物活性成分提供了参考。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:340.
- [2] ZHU Y D, HONG J Y, BAO F D, et al. Triterpenoid saponins from *Clinopodium chinense* (Benth.) O. Kuntze and their biological activity[J]. Arch Pharm Res, 2018, 41(12):1117-1130.
- [3] 王凌天,孙忠浩,钟明亮,等. 风轮菜酚酸类化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2017,42(13):2510-2517.
- [4] SHU P P, LI L X, HE Q M, et al. Identification and quantification of oleanane triterpenoid saponins and potential analgesic and anti-inflammatory activities from the roots and rhizomes of *Panax stipuleanatus* [J]. J Ginseng Res, 2021, 45(2):305-315.
- [5] 刘遥,刘丽敏,熊远根,等. 风轮菜属植物研究进展[J]. 中国中药杂志,2020,45(18):4349-4357.
- [6] 张宁,马竞,武国利. 风轮菜总黄酮联合miR-702-5p抑制物对缺氧/复氧诱导的心肌细胞损伤的影响[J]. 实用药物与临床,2021,24(1):23-28.
- [7] 王扬,何乐毅凡,李龙宇,等. 风轮菜地上部分1个新的三萜皂苷[J]. 中国现代中药,2020,22(10):1596-1599.
- [8] QU L X, LIU Y Q, WANG Y, et al. Diterpenoid and triterpenoid glycosides from *Clinopodium chinense* [J]. Nat Prod Res, 2021, 35(1):25-33.
- [9] BITCHI M B, KABRAN F A, YAO-KOUASSI P A, et al. New oleanane-type glycosides and secoiridoid glucoside from *Aptandra zenkeri* [J]. Nat Prod Res, 2020, 34(15):2157-2166.
- [10] WANG C Q, WANG Y, WANG W J, et al. New oleanane saponins from *Schefflera kwangsiensis* [J]. Phytochem Lett, 2014, 10:268-271.
- [11] 田景奎,邹忠梅,徐丽珍,等. 黄连花中两个新的三萜皂苷[J]. 药学学报,2004,39(3):194-197.
- [12] 王洁雪,李秉轲,杨敏,等. 东北铁线莲中皂苷类化学成分研究[J]. 中草药,2019,50(16):3753-3759.
- [13] NAKAHARA Y, OKAWA M, KINJO J, et al. Oleanene glycosides of the aerial parts and seeds of *Bupleurum falcatum* and the aerial parts of *Bupleurum rotundifolium*, and their evaluation as anti-hepatitis agents [J]. Chem Pharm Bull (Tokyo), 2011, 59(11):1329-1339.
- [14] 张晶,孙桂波,雷崎方,等. 中药附子的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2014,20(15):108-111.
- [15] 颜世达,姚慧丽,张英华,等. 柳叶绣线菊化学成分研究[J]. 中草药,2016,47(16):2806-2811.
- [16] XU J J, HUANG H Q, ZENG G Z, et al. Cytotoxic sesquiterpenes and lignans from *Saussurea deltoidea* [J]. Fitoterapia, 2012, 83(6):1125-1130.
- [17] 陈怀远,涂林锋,肖春荣,等. 单叶蔓荆子的化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2018,43(18):3694-3700.
- [18] 曹彦刚,郑晓珂,齐曼,等. 水梔子中酚性成分研究[J]. 中草药,2017,48(22):4615-4619.
- [19] 张新渐,孙艳花,王洪云. 仙茅化学成分的研究[J]. 中成药,2017,39(9):1869-1872.

- [20] 吴春华,陈玥,李晓霞,等. 石菖蒲化学成分的分
离与结构鉴定[J]. 中国药物化学杂志, 2014, 24(3):
209-213.
- [21] 程玉鹏,姜丽丽,王语哲,等. 柴胡皂苷a药理研究进
展[J]. 中华中医药学刊, 2021, 39(4): 24-27.
- [22] SOLEYMANI S, HABTEMARIAM S, RAHIMI R, et al.
The what and who of dietary lignans in human health:
Special focus on prooxidant and antioxidant effects [J].
Trends Food Sci Technol, 2020, 106: 382-390.
- [23] CHENG S S, YEN P L, CHANG S T. Phytochemicals from
wood extract of *Cunninghamia konishii* Hayata as
antioxidant agents[J]. Ind Crops Prod, 2015, 64: 39-44.
- [24] SU X Q, LIU B, GONG F T, et al. Isofraxidin attenuates
IL-1 β -induced inflammatory response in human nucleus
pulposus cells[J]. J Cell Biochem, 2019, 120(8): 13302-
13309.
- [25] SHEN P, WANG H G, LI M M, et al. Isofraxidin inhibited
proliferation and induced apoptosis via blockage of Akt
pathway in human colorectal cancer cells [J]. Biomed
Pharmacother, 2017, 92: 78-85.
- [26] JIN J L, YU X F, HU Z C, et al. Isofraxidin targets the
TLR4/MD-2 axis to prevent osteoarthritis development[J].
Food Funct, 2018, 9(11): 5641-5652.
- [27] LIU X X, TIAN F F, ZHANG H B, et al. Biologically
active blumenol A from the leaves of *Annona glabra* [J].
Nat Prod Lett, 1999, 14(1): 77-81.

(收稿日期: 2022-02-22 编辑: 田苗)