金锦香的化学成分研究

赵友兴[1,2]，杨 丹[1,2]，马青云[1]，李 宁[3]，程忠泉[2]，周 俊[2]

1. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所，海南 海口 571101
2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室，云南 昆明 650204
3. 安徽大学生命科学学院，安徽 合肥 230039

摘 要：目的 研究金锦香 *Osbeckia chinensis* 的化学成分。**方法** 利用硅胶柱色谱与 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行分离和纯化，根据化合物的理化数据和波谱数据鉴定其结构。**结果** 从金锦香全草乙醇提取物中分离鉴定了 16 个化合物：3-甲氧基-鞣花酸-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**1**）、3, 3′-二甲氧基-鞣花酸-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**2**）、3, 3′, 4′-三甲氧基-鞣花酸-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**3**）、山柰酚-3-*O*-β-*L*-吡喃鼠李糖苷（**4**）、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃半乳糖苷（**5**）、槲皮素-3-*O*-β-*L*-吡喃鼠李糖苷（**6**）、山柰酚-6-*C*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**7**）、槲皮素-3-*O*-β-*L*-吡喃鼠李糖苷-2″-乙酸酯（**8**）、山柰酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷-3″, 6″-二-*E*-(4-羟基)-肉桂酸酯（**9**）、4′-hydroxyflavone-3-*O*-(6-*O*-*trans*-*p*-coumaroyl)-β-*D*-glucopyranoside（**10**）、山柰酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷-6″-*E*-(4-羟基)-肉桂酸酯（**11**）、3β-hydroxy-9(11)-fernen-23-oic acid（**12**）、1, 2-dihydroxy-9(11)-arborinen-3-one（**13**）、cholest-5-ene-2, 3, 21-triol（**14**）、β-谷甾醇（**15**）、胡萝卜苷（**16**）。**结论** 除化合物 **5** 和 **16** 外，其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词：金锦香；野牡丹科；鞣花酸；黄酮；3-甲氧基-鞣花酸-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷

中图分类号：R284.1 **文献标志码：**A **文章编号：**0253 -2670(2011)06 - 1061 - 05

Chemical constituents from *Osbeckia chinensis*

ZHAO You-xing[1,2], YANG Dan[1,2], MA Qing-yun[1], LI Ning[3], CHENG Zhong-quan[2], ZHOU Jun[2]

1. Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agriculture Sciences, Haikou 571101, China
2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China
3. School of Life Sciences, Anhui University, Hefei 230039, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from *Osbeckia chinensis*. **Methods** The constituents were separated by column chromatography and their structures were elucidated by spectral data analyses. **Results** Sixteen compounds were isolated from *O. chinensis* and identified as 4-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-3-*O*-methylellagic acid (**1**), 4-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-3,3′-di-*O*-methylellagic acid (**2**), 4-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-3,3′,4′-tri-*O*-methylellagic acid (**3**), kaempferol-3-*O*-β-*L*-ramnopyranoside (**4**), quercetin-3-*O*-β-*D*-galactopyranoside (**5**), quercetin-3-*O*-β-*L*-rhamnopyranoside (**6**), kaempferol-6-*C*-β-*D*-glucopyranoside (**7**), quercetin-3-*O*-β-*L*-rhamnopyranosyl-2″-acetyl (**8**), kaempferol-3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-2″,6″-bis-*O*-*E*-(4-hydroxy)-cinnamoyl (**9**) 4′-hydroxyflavone-3-*O*-(6-*O*-*trans*-*p*-coumaroyl)-β-*D*-glucopyranoside (**10**), kaempferol-3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-6″-*O*-*E*-(4-hydroxy)-cinnamoyl (**11**), 3β-hydroxy-9(11)-fernen-23-oic acid (**12**), 1,2-dihydroxy-9(11)-arborinen-3-one (**13**), cholest-5-ene-2,3,21-triol (**14**), β-sitosterol (**15**), and daucosterol (**16**). **Conclusion** Except for compounds **5** and **16**, all compounds are obtained from *O. chinensis* for the first time.

Key words: *Osbeckia chinensis* Linn. ex Walp; Melastomataceae; lellagic acid; flavone; 4-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-3-*O*-methylellagic acid

金锦香 *Osbeckia chinensis* Linn. ex Walp 为野牡丹科金锦香属植物，金锦香属约 100 种，我国 12 种，分布于西藏至台湾，以及长江流域以南各省区[1]。金锦香作为民间草药，全草入药具有清热解毒、收敛止血的功效，可治痢疾、腹泻及蛇咬伤[1]。目前，关于金锦香中化学成分的研究主要报道了少数具有抗

收稿日期：2010-10-29

基金项目：云南省科技计划面上项目（2008CD159）

作者简介：赵友兴（1974—），男，江西乐安人，副研究员，博士，从事天然产物化学研究。Tel: (0898)66989095 E-mail: zhaoyx1011@163.com

氧化作用的黄酮类化合物[2-4]。为深入研究金锦香的化学成分，本实验采用各种色谱分离方法从金锦香全草的乙醇提取物中分离鉴定了 16 个化合物：3-甲氧基-鞣花酸-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（4-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-3-*O*-methylellagic acid，**1**）、3, 3′-二甲氧基-鞣花酸-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（4-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-3, 3′-di-*O*-methylellagic acid，**2**）、3, 3′, 4′-三甲氧基-鞣花酸-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（4-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-3, 3′, 4′-tri-*O*-methylellagic acid，**3**）、山柰酚-3-*O*-β-*L*-吡喃鼠李糖苷（kaempferol-3-*O*-β-*L*-ramnopyranoside，**4**）、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃半乳糖苷（quercetin-3-*O*-β-*D*-galactopyranoside，**5**）、槲皮素-3-*O*-β-L-吡喃鼠李糖苷（quercetin-3-*O*-β-*L*-rhamnopyranoside，**6**）、山柰酚-6-*C*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（kaempferol-6-*C*-β-*D*-glucopyranoside，**7**）、槲皮素-3-*O*-β-*L*-吡喃鼠李糖苷-2″-乙酸酯（quercetin-3-*O*-β-*L*-rhamnopyranosyl-2″-acetyl，**8**）、山柰酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷-3″, 6″-二-*E*-(4-羟基)-肉桂酸酯（kaempferol-3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-2″, 6″-bis-*O*-*E*-(4-hydroxy)-cinnamoyl，**9**）、4′-hydroxyflavone-3-*O*-(6-*O*-*trans*-*p*-coumaroyl)-β-*D*-glucopyranoside（**10**）、山柰酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷-6″-*E*-(4-羟基)-肉桂酸酯（kaempferol-3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-6″-*O*-*E*-(4-hydroxy)-cinnamoyl，**11**）、3β-hydroxy-9(11)-fernen-23-oic acid（**12**）、1, 2-dihydroxy-9(11)-arborinen-3-one（**13**）、cholest-5-ene-2, 3, 21-triol（**14**）、β-谷甾醇（β-sitosterol，**15**）、胡萝卜苷（daucosterol，**16**）。除化合物 **5** 和 **16** 外，其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

质谱用 VG Autospec—3000 型质谱仪测定。核磁共振谱用 Bruker AM—400 和 DRX—500 核磁共振光谱仪测定，以 TMS 为内标；柱色谱硅胶（200～300 目）和薄层色谱硅胶 GF_{254} 均为青岛美高集团有限公司生产；Sephadex LH—20 为 Pharmacia 公司产品。薄层色谱板通过喷洒 5%～10%硫酸-乙醇溶液加热观察其斑点。金锦香样品采自江西省乐安县公溪镇，由中国科学院昆明植物研究所李嵘博士鉴定为野牡丹科金锦香属植物金锦香 *Osbeckia chinensis* Linn. ex Walp，标本（编号为 XYZ-2006-04）存放于中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室。

2 提取和分离

金锦香的干燥全草 5.0 kg，粉碎后用 95%乙醇回流提取 3 次，每次 3 h，滤液合并浓缩成浸膏用水混悬，后用醋酸乙酯、正丁醇萃取，萃取液浓缩至浸膏，得醋酸乙酯部分 150 g，正丁醇部分 90 g。取醋酸乙酯部分 130 g，经硅胶柱色谱（氯仿-甲醇-水 12∶3∶0.2）划为 4 段：Fr_1（30 g）、Fr_2（30 g）、Fr_3（30 g）、Fr_4（40 g）。Fr_1（30 g）经硅胶柱反复色谱（石油醚-丙酮 20∶1，12∶1，8∶1，5∶1）得化合物 **12**（6 mg）、**15**（200 mg）。Fr_2（30 g）经硅胶柱色谱（氯仿-甲醇 9∶1）洗脱，再经 Sephadex LH-20（氯仿-甲醇 1∶1）分离得到化合物 **13**（5 mg）和 **14**（5 mg）。Fr_3（30 g）经硅胶柱色谱（氯仿-甲醇-水 12∶3∶0.1）洗脱得到两个流份，Fr_{3-1} 经 Sephadex LH-20 柱色谱（氯仿-甲醇 1∶1）分离得到化合物 **10**（5 mg）和 **9**（15 mg）；Fr_{3-2} 用半制备 HPLC（流动相为 23%乙腈水）分离得到化合物 **8**（10 mg）。Fr_4（40 g）经硅胶柱色谱（氯仿-甲醇-水 10∶3∶0.3）洗脱后，再经 Sephadex LH-20 柱色谱（甲醇）得化合物 **4**（5 mg）、**5**（9 mg）和 **6**（5 mg）。取正丁醇部分 55 g，经硅胶柱色谱（氯仿-甲醇-水 7∶3∶0.5）划为 2 段：Fr_5（30 g）和 Fr_6（20 g）。Fr_5（30 g）经硅胶柱色谱（氯仿-甲醇-水 10∶3∶0.3）洗脱，再经 Sephadex LH-20（甲醇）得化合物 **1**（4 mg）、**2**（5 mg）、**3**（5 mg）和 **11**（7 mg）。Fr_6（20 g）经硅胶柱色谱（氯仿-甲醇-水 7∶4∶0.5）洗脱后，再经 Sephadex LH-20 柱色谱（甲醇）洗脱，得化合物 **16**（100 mg）和 **7**（10 mg）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色无定型粉末，$C_{21}H_{18}O_{13}$。ESI-MS *m*/*z*: 477 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (C_5D_5N, 400 MHz) δ: 8.46 (1H, s, H-5′), 7.76 (1H, s, H-5), 5.91 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1″), 4.19 (3H, s, -OCH_3)；^{13}C-NMR (C_5D_5N, 100 MHz) δ: 158.9 (C-7), 158.3 (C-7′), 153.2 (C-4′), 151.4 (C-4), 143.0 (C-3), 142.3 (C-2), 139.1 (C-2′), 132.4 (C-3′), 116.2 (C-1), 114.3 (C-6), 114.0 (C-1′), 113.7 (C-5), 112.0 (C-6′), 104.9 (C-5′), 103.1 (C-1″), 79.3 (C-3″), 78.6 (C-5″), 74.9 (C-2″), 71.2 (C-4″), 62.4 (C-6″), 62.0 (-OCH_3)。与文献对照[4-6]，鉴定化合物 **1** 为 3-甲氧基-鞣花酸-4-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **2**：白色无定型粉末，$C_{22}H_{20}O_{13}$。ESI-MS *m*/*z*: 491 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (C_5D_5N, 400 MHz) δ: 8.49 (1H, s, H-5′), 8.07 (1H, s, H-5), 5.96 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1″), 4.28, 4.20 (6H, s, 2×OCH_3)；^{13}C-NMR

(C_5D_5N, 100 MHz) δ: 158.8 (C-7), 158.1 (C-7′), 153.4 (C-4′), 151.3 (C-4), 142.8 (C-3), 142.1 (C-2), 139.5 (C-2′), 132.7 (C-3′), 116.1 (C-1), 114.1 (C-6), 114.2 (C-1′), 113.6 (C-5), 112.0 (C-6′), 104.7 (C-5′), 103.0 (C-1″), 79.1 (C-3″), 78.5 (C-5″), 74.7 (C-2″), 71.0 (C-4″), 62.5 (C-6″), 62.0 (3-OCH_3), 61.6 (3′-OCH_3)。与文献对照[4-6]，鉴定化合物 **2** 为 3, 3′-二甲氧基-鞣花酸-4-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **3**：白色无定型粉末，$C_{23}H_{22}O_{13}$。FAB-MS *m*/*z*: 505 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (C_5D_5N, 400 MHz) δ: 8.47 (1H, s, H-5′), 7.82 (1H, s, H-5), 5.94 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1″), 4.26, 4.15 (6H, s, 3, 3′-2×OCH_3), 3.84 (3H, s, 4′-OCH_3)；^{13}C-NMR (C_5D_5N, 100 MHz) δ: 159.1 (C-7), 158.8 (C-7′), 155.1 (C-4′), 153.1 (C-4), 142.9 (C-3), 142.1 (C-2), 142.0 (C-2′, 3′), 114.2 (C-1), 113.6 (C-6), 113.4 (C-1′), 113.3 (C-5), 112.0 (C-6′), 111.5 (C-5), 108.2 (C-5′), 103.0 (C-1″), 79.2 (C-2″), 78.6 (C-3″), 74.9 (C-4″), 71.1 (C-5″), 62.4 (C-6″), 62.0 (3-OCH_3), 61.6 (3′-OCH_3), 56.7 (4′-OCH_3)。与文献对照[4-6]，鉴定化合物 **3** 为 3, 3′, 4′-三甲氧基-鞣花酸-4-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**：黄色无定型粉末，$C_{21}H_{20}O_{10}$。FAB-MS *m*/*z*: 431 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (CD_3OD, 400 MHz) δ: 7.28 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2′, 6′), 6.92 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3′, 5′), 6.26 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.10 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-1″), 4.29～3.48 (4H, m, H-2″, 3″, 4″, 5″), 0.92 (3H, d, *J* = 4.9 Hz, H-6″)；^{13}C-NMR (CD_3OD, 100 MHz) δ: 179.3 (C-4), 165.9 (C-2), 162.9 (C-4′), 161.5 (C-9), 159.3 (C-7), 158.3 (C-5), 135.2 (C-3), 132.2 (C-2′, 6′), 122.7 (C-1′), 116.7 (C-3′, 5′), 105.6 (C-10), 103.4 (C-1″), 100.0 (C-6), 94.8 (C-8), 78.0 (C-3″), 75.8 (C-5″), 72.1 (C-2″), 72.0 (C-4″), 17.7 (C-6″)。与文献对照[7]，鉴定化合物 **4** 为山柰酚-3-*O*-β-*L*-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **5**：黄色无定型粉末，$C_{21}H_{20}O_{12}$。FAB-MS *m*/*z*: 463 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (CD_3OD, 400 MHz) δ: 7.84 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6′), 7.70 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2′), 7.59 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5′), 6.87 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-8), 6.85 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1″)；^{13}C-NMR (CD_3OD, 100 MHz) δ: 179.5 (C-4), 166.2 (C-2), 163.1 (C-9), 159.0 (C-7), 158.5 (C-5), 150.0 (C-3′), 146.9 (C-4′), 135.6 (C-3), 123.2 (C-1′), 123.1 (C-6′), 117.8 (C-2′), 116.1 (C-5′), 105.7 (C-10), 104.3 (C-1″), 100.0 (C-6), 94.8 (C-8), 78.4 (C-3″), 75.8 (C-5″), 71.2 (C-2″), 70.0 (C-4″), 62.6 (C-6″)。与文献对照[8-9]，鉴定化合物 **5** 为槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃半乳糖苷。

化合物 **6**：黄色无定型粉末，$C_{21}H_{20}O_{11}$。FAB-MS *m*/*z*: 447 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (CD_3OD, 400 MHz) δ: 7.82 (1H, dd, *J* = 7.9, 2.0 Hz, H-6′), 7.69 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2′), 7.57 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-5′), 6.83 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.80 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 6.35 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1″), 0.96 (3H, d, *J* = 5.2 Hz, CH_3)；^{13}C-NMR (CD_3OD, 100 MHz) δ: 179.6 (C-4), 165.9 (C-9), 163.2 (C-2), 159.3 (C-7), 158.5 (C-5), 149.8 (C-3′), 146.4 (C-4′), 136.2 (C-3), 122.9 (C-1′), 122.8 (C-6′), 118.9 (C-2′), 116.9 (C-5′), 105.9 (C-10), 103.5 (C-1″), 99.8 (C-6), 94.7 (C-8), 79.5 (C-3″), 73.2 (C-5″), 72.1 (C-2″), 71.9 (C-4″), 17.6 (C-6″)。与文献对照[9]，鉴定化合物 **6** 为槲皮素-3-*O*-β-*L*-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **7**：黄色无定型粉末，$C_{21}H_{20}O_{10}$。FAB-MS *m*/*z*: 431 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (C_5D_5N, 500 MHz) δ: 8.31 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-2′, 6′), 7.26 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-3′, 5′), 6.79 (1H, s, H-3), 6.73 (1H, s, H-8), 5.97 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-1″)；^{13}C-NMR (C_5D_5N, 125 MHz) δ: 183.1 (C-4), 164.9 (C-7), 164.6 (C-2), 162.8 (C-4′), 162.4 (C-5), 157.4 (C-9), 129.7 (C-2′, 6′), 123.8 (C-1′), 116.9 (C-3′, 5′), 106.2 (C-10), 105.4 (C-6), 103.3 (C-3), 99.2 (C-8), 83.6 (C-1″), 80.9 (C-3″), 75.6 (C-5″), 73.1 (C-2″), 72.4 (C-4″), 63.1 (C-6″)。与文献对照[7]，鉴定化合物 **7** 为山柰酚-6-*C*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**：黄色无定型粉末，$C_{23}H_{22}O_{12}$。FAB-MS *m*/*z*: 489 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (CD_3OD, 400 MHz) δ: 7.35 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6′), 7.21 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2′), 6.92 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5′), 6.37 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 5.35 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1″), 2.08 (3H, s, H-2‴), 0.96 (6H, d, *J* = 6.4 Hz, 6″)；^{13}C-NMR (CD_3OD, 100 MHz) δ: 179.5 (C-4), 172.7 (C-1‴), 166.0 (C-7), 163.2 (C-5), 159.3 (C-2), 158.5 (C-9), 149.8 (C-3′), 146.5 (C-4′), 136.1 (C-3), 123.0 (C-6′), 122.9 (C-1′), 116.7 (C-2′), 116.4 (C-5′), 105.8 (C-10), 103.2 (C-1″), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 75.3 (C-4″), 72.1 (C-2″), 70.4 (C-5″), 69.7 (C-3″), 21.1 (C-2‴), 17.7 (C-6″)。与文献对照[10]，鉴定化合

物 **8** 为槲皮素-3-*O*-β-*L*-吡喃鼠李糖苷-2″-乙酸酯。

化合物 **9**：黄色无定型粉末，$C_{39}H_{32}O_{15}$。FAB-MS *m*/*z*: 739 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (CD_3OD, 500 MHz) *δ*: 8.05 (2H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7‴, 7⁗), 7.57 (6H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2′, 6′, 2‴, 6‴, 2⁗, 6⁗), 6.96 (6H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3′, 5′, 3‴, 5‴, 3⁗, 5⁗), 6.50 (2H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8‴, 8⁗), 6.33 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.15 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 5.64 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1″); ^{13}C-NMR (CD_3OD, 100 MHz) *δ*: 179.4 (C-4), 168.8 (C-9‴), 168.7 (s, C-9⁗), 165.6 (C-2), 163.0 (C-4′), 161.4 (C-4‴), 161.2 (C-4⁗), 161.1 (C-9), 158.4 (C-5), 158.2 (C-7), 147.0 (C-7‴), 146.6 (d, C-7⁗), 134.8 (C-3), 132.2 (C-2‴, 6‴, 2⁗, 6⁗), 131.2 (C-2′, 6′), 127.2 (C-1‴), 127.0 (C-1⁗), 122.7 (C-1′), 116.8 (C-3′, 5′), 116.3 (C-3‴, 5‴, 3⁗, 5⁗), 115.2 (C-8‴), 114.5 (C-8⁗), 105.7 (C-10), 101.0 (1″), 100.0 (C-6), 94.7 (C-8), 75.0 (C-3″), 74.0 (C-5″), 73.1 (C-4″), 71.0 (C-2″), 64.2 (C-6″)。与文献对照[11]，鉴定化合物 **9** 为山柰酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷-3″, 6″-二-*E*-(4-羟基)-肉桂酸酯。

化合物 **10**：黄色无定型粉末，$C_{30}H_{26}O_{11}$。FAB-MS *m*/*z*: 561 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (CD_3OD, 500 MHz) *δ*: 7.98 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7‴), 7.41 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-2‴, 6‴), 7.32 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2′, 6′), 6.83 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-3‴, 5‴), 6.80 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3′, 5′), 6.68 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8‴), 6.09～6.05 (4H, m, H-5, 6, 7, 8), 5.24 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1″); ^{13}C-NMR (CD_3OD, 100 MHz) *δ*: 179.4 (C-4), 168.4 (C-9‴), 166.2 (C-2), 161.5 (C-4′), 161.2 (C-9), 159.3 (C-4‴), 146.6 (C-7‴), 135.1 (C-3), 133.8 (C-5), 132.2 (C-2′, 6′, 2‴, 6‴), 127.0 (C-1‴), 122.7 (C-1′), 116.7 (C-3′, 5′), 116.0 (C-3‴, 5‴), 115.7 (C-8‴), 114.7 (C-8), 105.0 (C-10), 103.9 (C-1″), 100.0 (C-6), 94.8 (C-7), 78.0 (C-3″), 75.8 (C-5″), 75.7 (C-2″), 71.7 (C-4″), 64.2 (C-6″)。与文献对照[12]，鉴定化合物 **10** 为 4′-hydroxyflavone-3-*O*-(6-*O*-*trans*-*p*-coumaroyl)-β-*D*-glucopyranoside。

化合物 **11**：黄色无定型粉末，$C_{30}H_{26}O_{13}$。FAB-MS *m*/*z*: 593 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (CD_3OD, 400 MHz) *δ*: 7.98 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7‴), 7.28 (4H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2′, 6′, 2‴, 6‴), 6.92 (4H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3′, 5′, 3‴, 5‴), 6.80 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8‴), 6.26 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.17 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.10 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-1″); ^{13}C-NMR (CD_3OD, 100 MHz) *δ*: 179.3 (C-4), 168.8 (C-9‴), 165.9 (C-2), 162.9 (C-4′), 161.5 (C-9), 161.4 (C-4‴), 159.3 (C-7), 158.3 (C-5), 146.6 (C-7‴), 135.2 (C-3), 132.2 (C-2′, 6′, 2‴, 6‴), 127.0 (C-1‴), 122.7 (C-1′), 116.7 (C-3′, 5′, 3‴, 5‴), 114.7 (C-8‴), 105.7 (C-10), 103.4 (C-1″), 100.0 (C-6), 94.8 (C-8), 78.0 (C-3″), 75.8 (C-5″), 72.1 (C-2″), 72.0 (C-4″), 64.4 (C-6″)。与文献对照[13]，鉴定化合物 **11** 为山柰酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷-6″-*E*-(4-羟基)-肉桂酸酯。

化合物 **12**：白色无定型粉末，$C_{30}H_{48}O_3$。FAB-MS *m*/*z*: 457 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (CD_3OD, 500 MHz) *δ*: 5.23 (1H, s, H-11), 3.16 (1H, m, H-3), 1.07 (3H, s, H-24), 0.98 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, s, H-26), 0.89 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-29), 0.84 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-30), 0.80 (3H, s, H-27), 0.77 (3H, s, H-28)；^{13}C-NMR (CD_3OD, 125 MHz) *δ*: 181.4 (C-23), 139.2 (C-9), 126.5 (C-11), 79.4 (C-3), 56.3 (C-21), 53.9 (C-18), 48.6 (C-5), 47.5 (C-14), 47.0 (C-4), 41.0 (C-17), 40.5 (C-1), 37.6 (C-12), 33.6 (C-10), 31.3 (C-15), 29.1 (C-22), 28.7 (C-20), 27.4 (C-2), 25.5 (C-19), 24.0 (C-25), 21.5 (C-29, 30), 19.1 (C-28), 17.5 (C-27), 17.3 (C-26), 17.1 (C-24)。与文献对照[14]，鉴定化合物 **12** 为 3β-hydroxy-9(11)-fernen-23-oic acid。

化合物 **13**：白色无定型粉末，$C_{30}H_{48}O_3$。ESI-MS *m*/*z*: 457 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (CD_3OD, 500 MHz) *δ*: 5.24 (1H, s, H-11), 3.97 (1H, m, H-2), 3.24 (1H, m, H-1), 1.08 (6H, s, H-23, 24), 0.98 (5H, s, H-25, 28), 0.95 (6H, s, H-26, 27), 0.89 (6H, d, *J* = 6.5 Hz, H-29), 0.86 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-30)；^{13}C-NMR (CD_3OD, 125 MHz) *δ*: 207.0 (C-3), 137.9 (C-9), 125.8 (C-11), 79.1 (C-2), 77.3 (C-1), 55.2 (C-21), 52.7 (C-18), 47.9 (C-14), 47.6 (C-4), 45.6 (C-5), 44.5 (C-8), 41.5 (C-13), 38.8 (C-16), 38.7 (C-12), 33.7 (C-10, 17), 31.3 (C-15), 29.1 (C-22), 27.6 (C-7, 20), 25.5 (C-19, 6), 24.0 (C-25), 23.6 (C-29, 30), 21.2 (C-28), 18.3 (C-27), 17.0 (C-26), 15.6 (C-24), 15.5 (C-23)。与文献对照[15-16]，鉴定化合物 **13** 为 1, 2-dihydroxy-9(11)-arborinen-3-one。

化合物 **14**：白色无定型粉末，$C_{27}H_{46}O_3$。ESI-MS *m*/*z*: 419 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (CD_3OD, 500 MHz) *δ*: 5.30 (1H, d, *J* = 3.5 Hz, H-6), 3.31～3.63 (4H, m, H-2, 3, 21), 3.31 (1H, m, H-3), 1.21 (3H, s, H-19),

1.16 (3H, s, H-18), 0.92 (6H, d, J = 7.0 Hz, H-26, 27)；^{13}C-NMR (CD_3OD, 125 MHz) δ: 145.0 (C-5), 122.8 (C-6), 69.3 (C-2), 68.3 (C-3), 66.1 (C-21), 49.5 (C-14), 48.4 (C-1), 48.0 (C-17), 45.5 (C-13), 43.3 (C-25), 42.7 (C-4), 41.5 (C-10), 39.4 (C-24), 38.3 (C-9), 35.5 (C-12), 33.5 (C-11), 31.4 (C-20), 31.0 (C-8), 26.3 (C-22, 7), 24.3 (C-23, 16), 24.1 (C-15), 19.0 (C-27, 26), 18.9 (C-19), 14.9 (C-18)。与文献对照[17]，鉴定化合物 **14** 为 cholest-5-ene-2, 3, 21-triol。

化合物 **15**：白色针晶（甲醇），喷 10%硫酸-乙醇显色剂加热为紫红色。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。在石油醚-醋酸乙酯、石油醚-丙酮、氯仿-丙酮 3 种不同展开条件下，其 Rf 值和显色行为与 β-谷甾醇一致，鉴定化合物 **15** 为 β-谷甾醇。

化合物 **16**：白色无定型粉末，喷 10%硫酸-乙醇显色剂加热为紫红色，在氯仿-丙酮、氯仿-甲醇、氯仿-甲醇-水 3 种不同展开条件下，其 Rf 值和显色行为与胡萝卜苷一致，鉴定化合物 **16** 为胡萝卜苷。

致谢：化合物的波谱数据由中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室仪器组测定。

参考文献

[1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.

[2] Su J D, Osawa T, Kawakishi S, *et al.* A novel anti-oxidative synergist isolated from *Osbeckia chinensis* L. [J]. *Agric Biol Chem*, 1987, 51(12): 3449-3450.

[3] Su J D, Osawa T, Kawakishi S, *et al.* Anti-oxidative flavonoids isolated from *Osbeckia chinensis* L. [J]. *Agric Biol Chem*, 1987, 51(10): 2801-2803.

[4] Su J D, Osawa T, Kawakishi S, *et al*. Tannin anti-oxidants from *Osbeckia chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(5): 1315-1319.

[5] Massiot G, Chen X F, Lavaud C, *et al.* Saponins from stem bark of *Petersianthus macrocarpus* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10): 3571-3576.

[6] Pakulsk G, Budzianowski J. Ellagic acid derivatives and naphthoquinones of *Dionaea muscipula* from *in vitro* cultures [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(3): 775-778.

[7] Mareck U, Herrmann K, Galensa R, *et al.* The 6-C-chinovoside and 6-C-fucoside of luteolin from *Passiflora edulis* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(10): 3486-3487.

[8] Bezuidenhoudt B C B, Brandt E V, Ferreira D. Flavonoid analogues from *Pterocarpus* species [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(2): 531-535.

[9] Kim H J, Woo E R, Shin C G, *et al.* A new flavonol glycoside gallate ester from *Acer okamotoanum* and its inhibitory activity against human immunodeficiency virus-1 (HIV-1) integrase [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(1): 145-148.

[10] Manguro Arot L O, Williams L A D. A flavonol glycoside from *Embelia schimperi* leaves [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(7): 1397-1398.

[11] Vermes B, Farkas L, Nógrádi M, *et al.* The synthesis of afzelin, paeonoside and kaempferol 3-*O*-β-rutinoside [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15(8): 1320-1321.

[12] Karl C, Müller G, Pedersen P A. Flavonoide aus *Salix alba.* Die struktur des Terniflorins und eines weiteren acylflavonoides [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15(6): 1084-1085.

[13] Merfort I, Wray V, Barakat H H, *et al.* Flavonol triglycosides from seeds of *Nigella sativa* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46: 359-363.

[14] Chen X L, Wang T E, Jiang B, *et al.* A new fernane-type triterpenoid from *Teucrium integrifolium* [J]. *Nat Prod Lett*, 2000, 14(6): 459-462.

[15] Bohlmann F, Misra L N, Jakupovic J, *et al*. Guaianolides, heliangolides, diterpenes and cycloartenol derivatives from *Balsamorhiza sagittata* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(9): 2029-2036.

[16] Tanaka R, Matsunaga S. Supinenolones A, B and C, fernane type triterpenoids from *Euphorbia supina* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(11): 3149-3154.

[17] Roccatagliata A J, Maier M S, Seldes A M. New sulfated polyhydroxysteroids from the Antarctic ophiuroid *Astrotoma agassizii* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(3): 370-374.