

• 化学成分 •

双斑獐牙菜的化学成分研究

郑伟¹, 岳跃栋¹, 龚亚君¹, 闵秋霞¹, 刘朝霞², 陈家春^{1*}

1. 华中科技大学同济医学院药学院 天然药物化学与资源评价湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430030

2. 三峡大学化学与生命科学学院 天然产物研究与利用湖北省重点实验室, 湖北 宜昌 443002

摘要: 目的 研究双斑獐牙菜 *Swertia bimaculata* 全草的化学成分。方法 采用 D101 大孔吸附树脂、Sephadex LH-20、半制备 HPLC 等色谱方法分离纯化, 结合理化性质和 MS、NMR 等波谱学数据鉴定化合物的结构。结果 从双斑獐牙菜全草乙醇提取物的正丁醇萃取部位分离得到 30 个化合物, 分别鉴定为 1,3,6-三羟基-4,7-二甲氧基呋喃 (1)、1,8-二羟基-2,3,4,5-四甲氧基呋喃 (2)、1,3,5-三羟基-4-甲氧基呋喃 (3)、1,3-二羟基-5-甲氧基呋喃 (4)、1,3,5-三羟基呋喃 (5)、1,3,7-三羟基-4-甲氧基呋喃 (6)、2-(3'-O-β-D-吡喃葡萄糖基) 苯甲酰氧基龙胆酸 (7)、金不换苷元 (8)、去甲基维菊叶龙胆酮 (9)、异维菊叶龙胆酮 (10)、1,3,8-三羟基-4,5-二甲氧基呋喃 (11)、1,3-二羟基-4,5-二甲氧基呋喃 (12)、甲基维菊叶龙胆酮 (13)、1-羟基-2,3,4,7-四甲氧基呋喃 (14)、芒果苷 (15)、紫云英苷 (16)、异槲皮苷 (17)、烟花苷 (18)、芦丁 (19)、7,3'-二甲氧基异荭草素 (20)、当药黄素 (21)、日本当药黄素 (22)、异荭草素 (23)、8-甲氧基异黄芩素 (24)、8-甲氧基木犀草素 (25)、山柰酚 (26)、木犀草素 (27)、槲皮素 (28)、β-谷甾醇 (29)、齐墩果酸 (30)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为双斑獐牙菜酮 A; 化合物 2~7、16~20、24~26 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 2~11、16~28 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 双斑獐牙菜; 呋喃; 双斑獐牙菜酮 A; 1,8-二羟基-2,3,4,5-四甲氧基呋喃; 紫云英苷; 异槲皮苷; 8-甲氧基异黄芩素
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)09-1468-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.09.003

Chemical constituents of *Swertia bimaculata*ZHENG Wei¹, YUE Yue-dong¹, GONG Ya-jun¹, MIN Qiu-xia¹, LIU Zhao-xia², CHEN Jia-chun¹

1. Hubei Key Laboratory of Natural Medicinal Chemistry and Resource Evaluation, Tongji School of Pharmaceutical Sciences, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China

2. Hubei Key Laboratory of Natural Products Research and Development, College of Chemistry and Life Science, China Three Gorges University, Yichang 443002, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the dried whole plants of *Swertia bimaculata*. **Methods** The compounds were isolated and purified by various column chromatography, and their structures were elucidated on the basis of chemical and spectroscopic analyses. **Results** Thirty compounds were isolated from the *n*-BuOH fraction of *S. bimaculata* EtOH extract and identified as 1,3,6-trihydroxy-4,7-dimethoxyxanthone (1), 1,8-dihydroxy-2,3,4,5-tetramethoxyxanthone (2), 1,3,5-trihydroxy-4-methoxyxanthone (3), 1,3-dihydroxy-5-methoxyxanthone (4), 1,3,5-trihydroxyxanthone (5), 1,3,7-trihydroxy-4-methoxyxanthone (6), 2-(3'-O-β-D-glucopyranosyl) benzoyloxygentisic acid (7), veratrilogenin (8), demethylbellidifolin (9), isobellidifolin (10), 1,3,8-trihydroxy-4,5-dimethoxyxanthone (11), 1,3-dihydroxy-4,5-dimethoxyxanthone (12), methylbellidifolin (13), 1-hydroxy-2,3,4,7-tetramethoxyxanthone (14), mangiferin (15), astragalol (16), isoquercitrin (17), nicotiflorin (18), rutin (19), isoorientin-7,3'-dimethylether (20), swertisin (21), swertiajaponin (22), isoorientin (23), isoscutellarein-8-methyl ether (24), 8-chrysoeriol (25), kaempferol (26), luteolin (27), quercetin (28), β-sitosterol (29), and oleanolic acid (30). **Conclusion** Compound 1 is a new compound.

收稿日期: 2016-01-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30970282); 国家“重大新药创制”科技重大专项 (2011ZX09102-004-02); 武汉市应用基础研究计划项目

作者简介: 郑伟, 男, 硕士研究生, 研究方向为中药资源鉴定与品质评价。E-mail: 287954107@qq.com

*通信作者 陈家春, 男, 教授, 研究方向为中药及天然药物的资源、品质评价与活性物质基础研究。E-mail: homespringchen@126.com

named bimaculatone A. Compounds **2**—**7**, **16**—**20**, and **24**—**26** are firstly obtained from the plants of *Swertia* L., and compounds **2**—**11** and **16**—**28** are obtained from *S. bimaculata* for the first time.

Key words: *Swertia bimaculata* (Sieb. et Zucc.) Hook. f. et Thoms.; xanthones; bimaculatone A; 1,8-dihydroxy-2,3,4,5-tetramethoxyxanthone; astragalin; isoquercitrin; isoscutellarein-8-methyl ether

龙胆科 (Gentianaceae) 植物双斑獐牙菜 *Swertia bimaculata* (Sieb. et Zucc.) Hook. f. et Thoms. 的全草是常用中草药獐牙菜的主要来源之一, 全国大多数地区均有分布^[1-2]。其具有清热、健胃、利湿之功效, 用于消化不良、胃炎、黄疸、火眼、牙痛、口疮^[3]。獐牙菜之名始载于明代《救荒本草》。现代研究表明, 獐牙菜属药用植物具有多种药理活性和丰富的化学成分, 主要含有呋喃、黄酮、三萜、环烯醚萜等类化合物^[4]。本课题组在降血糖活性指导下, 对双斑獐牙菜的活性成分进行了跟踪分离, 发现其乙醇提取物的正丁醇萃取部位具有明显的降血糖活性^[5], 并从中分离得到 13 个呋喃苷^[6]。本实验继续从其正丁醇部位分离得到 14 个呋喃、13 个黄酮类等 30 个化合物, 分别鉴定为 1,3,6-三羟基-4,7-二甲氧基呋喃 (1,3,6-trihydroxy-4,7-dimethoxyxanthone, **1**)、1,8-二羟基-2,3,4,5-四甲氧基呋喃 (1,8-dihydroxy-2,3,4,5-tetramethoxyxanthone, **2**)、1,3,5-三羟基-4-甲氧基呋喃 (1,3,5-trihydroxy-4-methoxyxanthone, **3**)、1,3-二羟基-5-甲氧基呋喃 (1,3-dihydroxy-5-methoxyxanthone, **4**)、1,3,5-三羟基呋喃 (1,3,5-trihydroxyxanthone, **5**)、1,3,7-三羟基-4-甲氧基呋喃 (1,3,7-trihydroxy-4-methoxyxanthone, **6**)、2-(3'-O-β-D-吡喃葡萄糖基) 苯甲酰氧基龙胆酸 [2-(3'-O-β-D-glucopyranosyl) benzyloxygentisic acid, **7**]、金不换昔元 (veratrilogenin, **8**)、去甲基维菊叶龙胆酮 (demethylbellidifolin, **9**)、异维菊叶龙胆酮 (isobellidifolin, **10**)、1,3,8-三羟基-4,5-二甲氧基呋喃 (1,3,8-trihydroxy-4,5-dimethoxyxanthone, **11**)、1,3-二羟基-4,5-二甲氧基呋喃 (1,3-dihydroxy-4,5-dimethoxyxanthone, **12**)、甲基维菊叶龙胆酮 (methylbellidifolin, **13**)、1-羟基-2,3,4,7-四甲氧基呋喃 (1-hydroxy-2,3,4,7-tetramethoxyxanthone, **14**)、芒果苷 (mangiferin, **15**)、紫云英苷 (astragalin, **16**)、异槲皮苷 (isoquercitrin, **17**)、烟花苷 (nicotiflorin, **18**)、芦丁 (rutin, **19**)、7,3'-二甲氧基异荛草素 (isoorientin-7,3'-dimethyl ether, **20**)、当药黄素 (swertisin, **21**)、日本当药黄素 (swertiajaponin, **22**)、异荛草素 (isoorientin, **23**)、

8-甲氧基异荛草素 (isoscutellarein-8-methyl ether, **24**)、8-甲氧基木犀草素 (8-chrysoeriol, **25**)、山柰酚 (kaempferol, **26**)、木犀草素 (luteolin, **27**)、槲皮素 (quercetin, **28**)、β-谷甾醇 (β-sitosterol, **29**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **30**)。结构见图 1。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为双斑獐牙菜酮 A; 化合物 **2**~**7**、**16**~**20**、**24**~**26** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **2**~**11**、**16**~**28** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AM-400 型核磁共振仪、Bruker micro TOFII MS 质谱仪 (德国 Bruker 公司); Equinox 55 型傅里叶红外光谱仪 (德国 Bruker 公司); UV-8000S 紫外可见分光光度计 (上海精密仪器仪表有限公司); X-5 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); BS224-S 型电子分析天平 (北京赛多利斯仪器有限公司); EZ Purifier 中低压制备色谱仪 (苏州利穗科技有限公司); 高效液相色谱仪 (HITACHI): UV L-2400 检测器, L-2130 泵; 半制备 HPLC 色谱柱: YMC-Pack-ODS-A-S-5 μm 色谱柱 (日本 YMC 公司); D101 大孔吸附树脂 (安徽三星树脂科技有限公司); 柱色谱硅胶及 GF254 硅胶薄层板 (中国青岛海洋化工公司); 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (日本 YMC 公司), Toyopearl HW40-F (日本 TOSOH 公司); 氘代试剂 (美国 Cambridge Isotope Laboratories 公司); 高效液相色谱所用试剂为色谱纯, 水为娃哈哈纯净水, 所用其他试剂均为分析纯 (上海国药集团)。

双斑獐牙菜全草于 2010 年 9 月采自湖北省恩施市, 经华中科技大学同济医学院药学院陈家春教授鉴定为龙胆科獐牙菜属植物双斑獐牙菜 *Swertia bimaculata* (Sieb. et Zucc.) Hook. f. et Thoms., 标本存放于华中科技大学同济医学院药学院生药学研究室。

2 提取与分离

双斑獐牙菜干燥全草 25 kg, 粉碎, 用 90% 乙醇水回流提取 3 次, 每次 2 h。提取液合并后, 减压浓缩得到浸膏 6 kg。浸膏混悬于适量水中, 分别用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯和正丁醇依次萃取,

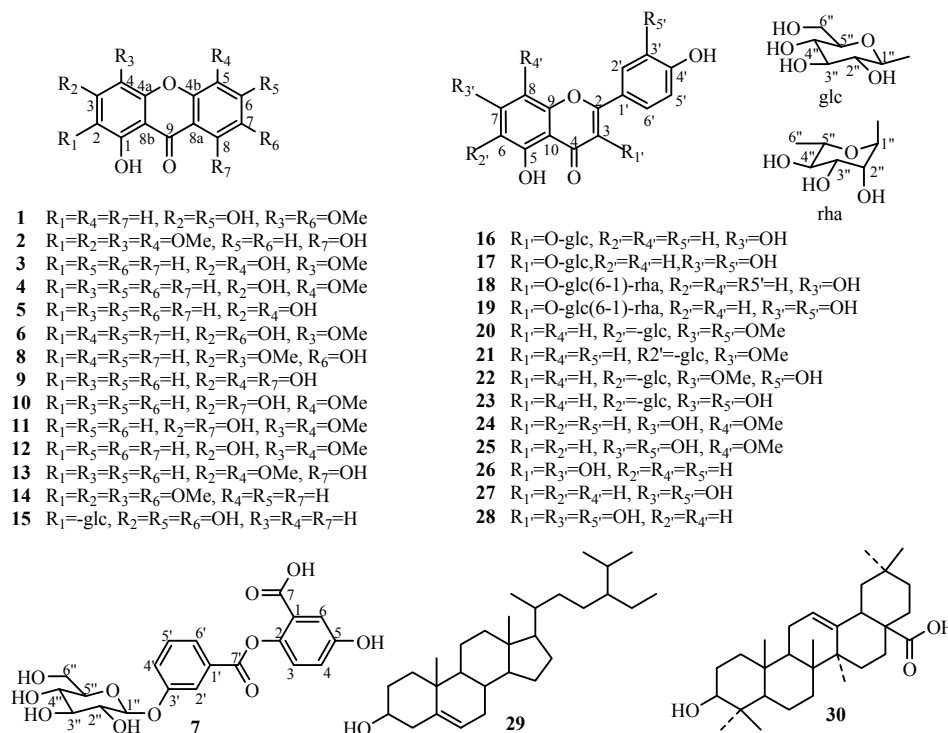


图 1 化合物 1~30 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—30

得到石油醚部位 (430 g)、二氯甲烷部位 (624 g)、醋酸乙酯部位 (84 g) 和正丁醇部位 (942 g)。正丁醇部位 (942 g) 通过 D101 大孔吸附树脂柱, 依次用水及 10%、30%、50%、95% 乙醇洗脱, 分别得到 5 个组分 Fr. A~E。Fr. B (180 g) 经硅胶柱色谱分离, 用三氯甲烷-甲醇 (1:0→0:1) 梯度洗脱, 得到 B1 (10 g)、B2 (118 g) 和 B3 (50 g) 共 3 个组分。B2 (118 g) 经中压 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (1:9→1:0) 梯度洗脱, 再反复经过 Toyopearl HW40-F (二氯甲烷-甲醇 1:1) 和 Sephadex LH-20 (甲醇) 柱色谱分离纯化得到化合物 15 (0.5 g)、16 (35.5 mg)、17 (50.8 mg)、23 (12.8 mg)。B3 (50 g) 经聚酰胺柱色谱, 以甲醇-水 (1:9→1:0) 梯度洗脱, 再经 Toyopearl HW40-F (二氯甲烷-甲醇 1:1) 和 Sephadex LH-20 (甲醇) 柱色谱分离得到化合物 18 (25.2 mg)、19 (40.6 mg)。Fr. C (200 g) 经硅胶柱色谱分离, 用三氯甲烷-甲醇 (1:0→0:1) 梯度洗脱, 得到 C1 (25 g)、C2 (120 g) 和 C3 (52 g) 共 3 个组分。C1 反复经过硅胶柱 (石油醚-醋酸乙酯 50:1→0:1) 和 Sephadex LH-20 (甲醇) 柱色谱分离得到化合物 10 (18.6 mg)、25 (5.6 mg)。C2 经中压硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (1:0→0:1) 梯度洗脱, 得到 C2.1~2.5 共 5 个组分, 其中

C2.3 放置析出大量沉淀, 滤过、洗涤沉淀得到化合物 21 (8.3 g); C2.4 经凝胶柱色谱分离, 再用 HPLC 半制备柱纯化得到化合物 7 (10.5 mg)、9 (21.2 mg)、26 (5.7 mg)、27 (30.5 mg)、28 (30.8 mg); C3 经中压硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (1:0→0:1) 梯度洗脱, 再经凝胶柱色谱分离纯化得到化合物 20 (10.8 mg)、22 (15.6 mg)。Fr. D (260 g) 经硅胶柱色谱, 用三氯甲烷-甲醇 (1:0→0:1) 梯度洗脱, 得到 D1 (30 g)、D2 (95 g)、D3 (45 g) 和 D4 (85 g) 共 4 个组分。D1 反复经过 Toyopearl HW40-F (二氯甲烷-甲醇 1:1) 和 Sephadex LH-20 (甲醇) 柱色谱, 再经正相硅胶柱纯化得到化合物 29 (21.8 mg)、30 (24.5 mg)。D2 经中压 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (1:9→1:0) 梯度洗脱, 再反复经过凝胶柱色谱分离, HPLC 半制备柱纯化得到化合物 1 (8.8 mg)、2 (11.6 mg)、4 (19.8 mg)、8 (22.1 mg)、14 (13.7 mg)。D3 反复经过凝胶柱色谱, 再经 HPLC 半制备柱纯化得到化合物 3 (28.1 mg)、12 (16.5 mg)、13 (9.3 mg)。D4 经中压 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (1:9→1:0) 梯度洗脱, 再经聚酰胺柱色谱 (甲醇-水 1:9→1:0) 及 HPLC 半制备柱纯化得到化合物 5 (15.6 mg)、6 (12.5 mg)、11 (18.8 mg)、24 (35.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色无定形粉末(甲醇), mp 225~228 °C; HR-ESI-MS 显示其准分子离子峰为 305.066 7 $[M+H]^+$ (计算值 305.065 6), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据(表 1) 推断其分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7$ 。其红外光谱显示羟基 ($3\ 358\ \text{cm}^{-1}$)、羰基 ($1\ 729\ \text{cm}^{-1}$) 和芳环 ($1\ 647, 1\ 582, 1\ 480\ \text{cm}^{-1}$) 信号, 紫外光谱在 312、258、206 nm 有最大吸收也证实化合物中存在芳环结构。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱上显示有 15 个碳信号, 其中 $\delta_{\text{C}}\ 178.9$ 为羰基碳信号, $\delta_{\text{C}}\ 60.9$ 和 55.9 为苯环上 2 个甲氧基的碳信号, 在 $\delta_{\text{C}}\ 90\sim 180$ 的芳环区具有 13 个碳信号。化合物 **1** 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱特征和 1,6-二羟基-4,7-二甲氧基吡啶^[7] 相似, 化合物 **1** 的 $\delta_{\text{C}}\ 157.9$ 信号向低场位移 $\delta\ 38.5$, 推测此碳上应该连接有吸电子基团。进一步比较二者的 $^1\text{H-NMR}$ 谱发现, 化合物 **1** 含有 1 个位于 $\delta_{\text{H}}\ 12.87$ (1H, s, 1-OH) 的螯合羟基信号, 3 个芳环单峰质子 $\delta_{\text{H}}\ 7.41$ (1H, s, H-8), 6.94 (1H, s, H-5) 和 6.25 (1H, s, H-2), 以及 2 个甲氧基的氢信号 $\delta_{\text{H}}\ 3.87$ (3H, s, 7-OMe) 和 3.79 (3H, s, 4-OMe), 二者 $^1\text{H-NMR}$ 谱非常相似, 不同之处在于化合物 **1** 在 $\delta_{\text{H}}\ 6.25$ 处的氢信号向高场位移 $\delta\ 0.44$ 且无偶合作用, 同时缺失 $\delta_{\text{H}}\ 7.40$ 的氢信号。结合 HR-ESI-MS 数据及分子式, 可以推测化合物 **1** 的 $\delta_{\text{C}}\ 157.9$ 碳被羟基取代。因此, 可以推断化合物 **1** 为 1,3,4,6,7 五取代的吡啶。

化合物 **1** 的 HMBC 谱(图 2) 中, $\delta_{\text{H}}\ 12.87$ 的

表 1 化合物 **1** 的 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 数据

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) and $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) data of compound **1**

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	12.87, s	157.4	7		146.3
2	6.25, s	97.9	8	7.41, s	104.6
3		157.9	8a		111.1
4		127.4	8b		101.4
4a		149.4	9		178.9
4b		155.1	4-OMe	3.79, s	60.9
5	6.96, s	102.9	7-OMe	3.87, s	55.9
6		152.0			

羟基氢与 $\delta_{\text{C}}\ 157.4$ (C-1), 97.9 (C-2) 和 101.4 (C-8b) 远程相关, 说明此羟基连接在 C-1 上。 $\delta_{\text{H}}\ 6.25$ 的氢与 $\delta_{\text{C}}\ 157.4$ (C-1), 157.9 (C-3), 127.4 (C-4) 和 101.4 (C-8b) 远程相关, 说明此氢连接在 C-2 上。 $\delta_{\text{H}}\ 6.94$ 的氢与 $\delta_{\text{C}}\ 152.0$ (C-6), 146.3 (C-7), 155.1 (C-4b) 和 111.1 (C-8a) 远程相关, 说明此氢连接在 C-5 上。 $\delta_{\text{H}}\ 7.41$ 的氢与 $\delta_{\text{C}}\ 152.0$ (C-6), 146.3 (C-7), 155.1 (C-4b) 和 178.9 (C-9) 远程相关, 说明此氢连接在 C-8 上。 $\delta_{\text{H}}\ 3.87$ (3H, s, 7-OMe), 3.79 (3H, s, 4-OMe) 分别和 $\delta_{\text{C}}\ 146.7$ (C-7), 127.4 (C-4) 呈相关, 说明 2 个甲氧基分别位于 C-7 和 C-4 上。因此, 鉴定化合物 **1** 的结构为 1,3,6-三羟基-4,7-二甲氧基吡啶, 为 1 个新化合物, 命名为双斑獐牙菜酮 A, 结构见图 2。

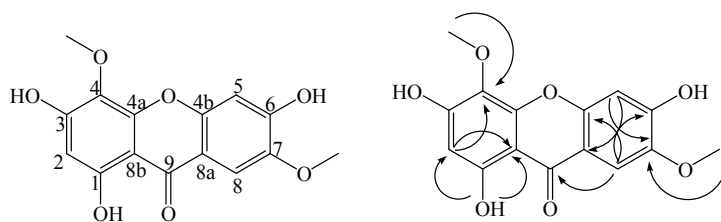


图 2 化合物 **1** 的结构和主要 HMBC 相关

Fig. 2 Structure and key HMBC correlations of compound **1**

化合物 **2**: 淡黄色针状结晶(三氯甲烷), ESI-MS m/z : 349 $[M+H]^+$, 分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 11.71, 11.21 (2H, s, 1, 8-OH), 7.20 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 6.66 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-7), 4.14 (3H, s, 3-OMe), 3.99 (3H, s, 4-OMe), 3.93 (3H, s, 5-OMe), 3.92 (3H, s, 2-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 185.5 (C-9), 154.9 (C-3), 154.1 (C-8), 150.2

(C-1), 145.9 (C-4b), 145.6 (C-4a), 140.3 (C-5), 135.7 (C-2), 132.9 (C-4), 121.2 (C-6), 109.3 (C-7), 107.8 (C-8a), 104.0 (C-8b), 62.0 (4-OMe), 61.8 (3-OMe), 61.3 (2-OMe), 57.6 (5-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为 1,8-二羟基-2,3,4,5-四甲氧基吡啶。

化合物 **3**: 淡黄色针状结晶(三氯甲烷), ESI-MS

m/z : 275 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{14}H_{10}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.65 (1H, s, 1-OH), 7.54 (1H, dd, $J = 8.0, 0.8$ Hz, H-8), 7.33 (1H, dd, $J = 8.0, 0.8$ Hz, H-6), 7.24 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-7), 6.26 (1H, s, H-2), 3.84 (3H, s, 4-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 180.1 (C-9), 159.6 (C-3), 157.7 (C-1), 149.3 (C-4a), 146.5 (C-5), 144.9 (C-4b), 127.9 (C-4), 124.1 (C-7), 120.9 (C-8a), 120.5 (C-6), 114.4 (C-8), 101.7 (C-8b), 98.3 (C-2), 60.7 (4-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为 1,3,5-三羟基-4-甲氧基吡酮。

化合物 **4**: 无色针状结晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 259 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{14}H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.80 (1H, s, 1-OH), 7.64 (1H, dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, H-8), 7.48 (1H, dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, H-6), 7.36 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 3.95 (3H, s, 5-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 179.8 (C-9), 166.2 (C-3), 162.8 (C-1), 157.2 (C-4a), 148.0 (C-5), 145.4 (C-4b), 124.1 (C-7), 120.6 (C-8a), 116.7 (C-8), 115.7 (C-6), 102.1 (C-8b), 98.3 (C-2), 94.2 (C-4), 56.3 (5-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为 1,3-二羟基-5-甲氧基吡酮。

化合物 **5**: 淡黄色针状结晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 245 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{13}H_8O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.89 (1H, s, 1-OH), 7.53 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-8), 7.30 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6), 7.24 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 180.1 (C-9), 166.1 (C-3), 162.9 (C-1), 157.2 (C-4a), 146.2 (C-5), 144.8 (C-4b), 124.1 (C-7), 120.9 (C-6), 120.6 (C-8a), 114.5 (C-8), 102.1 (C-8b), 98.2 (C-2), 94.1 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为 1,3,5-三羟基吡酮。

化合物 **6**: 淡黄色针状结晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 275 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{14}H_{10}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.66 (1H, s, 1-OH), 7.52 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.40 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-8), 7.27 (1H, dd, $J = 8.8, 2.8$ Hz, H-6), 6.22 (1H, s, H-2), 3.79 (3H, s, 4-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 179.5 (C-9), 160.1 (C-3), 157.7 (C-1), 154.0 (C-7),

149.6 (C-4b), 149.0 (C-4a), 127.6 (C-4), 124.3 (C-6), 120.3 (C-8a), 119.1 (C-5), 108.0 (C-8), 101.3 (C-8b), 98.2 (C-2), 60.7 (4-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为 1,3,7-三羟基-4-甲氧基吡酮。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 437 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{20}O_{11}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.77 (1H, brd, $J = 7.6$ Hz, H-6'), 7.73 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.65 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-6), 7.53 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.42 (1H, brdd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-4'), 7.40 (1H, dd, $J = 9.2, 3.2$ Hz, H-4'), 7.00 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-3), 4.95 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 171.1 (C-7), 164.6 (C-7'), 159.0 (C-5), 157.6 (C-3'), 142.0 (C-2), 130.2 (C-1'), 130.1 (C-5'), 128.8 (C-4), 123.3 (C-6'), 122.6 (C-6), 122.0 (C-4'), 117.8 (C-3), 117.6 (C-2'), 114.2 (C-1), 100.9 (C-1'), 77.2 (C-5''), 76.5 (C-3''), 73.3 (C-2''), 69.7 (C-4''), 60.7 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 2-(3'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基) 苯甲酰氧基龙胆酸。

化合物 **8**: 白色丝状结晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 289 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{12}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.74 (1H, s, 1-OH), 10.05 (1H, s, 7-OH), 7.54 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-5), 7.41 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-8), 7.30 (1H, dd, $J = 9.2, 2.8$ Hz, H-6), 6.55 (1H, s, H-2), 3.92 (3H, s, 3-OMe), 3.79 (3H, s, 4-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 180.4 (C-9), 159.6 (C-3), 158.1 (C-1), 154.1 (C-7), 149.2 (C-4b), 148.9 (C-4a), 128.1 (C-4), 124.9 (C-6), 120.2 (C-8a), 119.3 (C-5), 108.0 (C-8), 102.2 (C-8b), 94.8 (C-2), 60.1 (4-OMe), 56.6 (3-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为金不换昔元。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 261 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{13}H_8O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.90, 11.14 (2H, s, 1, 8-OH), 7.23 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 6.61 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-7), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 183.7 (C-9), 166.6 (C-3), 162.3 (C-1), 157.5 (C-4a), 151.8 (C-8), 143.3 (C-4b), 137.3 (C-5), 123.6 (C-6), 109.4 (C-8a), 107.4 (C-8b), 101.2 (C-7), 98.5 (C-2), 94.4 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为去甲基雏菊叶龙胆酮。

化合物 **10**: 淡黄色短针状结晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 275 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{14}H_{10}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 12.37, 11.79 (2H, s, 1, 8-OH), 7.29 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-6), 6.86 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-7), 6.74 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-4), 6.69 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 3.81 (3H, s, 5-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 184.8 (C-9), 168.8 (C-3), 164.0 (C-1), 158.8 (C-4a), 154.6 (C-8), 145.9 (C-4b), 140.7 (C-5), 120.9 (C-6), 109.8 (C-8a), 108.7 (C-8b), 102.6 (C-7), 100.1 (C-2), 95.7 (C-4), 57.2 (5-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为异雏菊叶龙胆酮。

化合物 **11**: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 305 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{12}O_7$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.55, 11.25 (2H, s, 1, 8-OH), 7.43 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-6), 6.68 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-7), 6.29 (1H, s, H-2), 3.89 (3H, s, 4-OMe), 3.81 (3H, s, 5-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 183.8 (C-9), 159.7 (C-3), 157.1 (C-1), 153.0 (C-8), 149.3 (C-4a), 144.7 (C-4b), 139.8 (C-5), 127.9 (C-4), 121.3 (C-6), 109.1 (C-7), 107.2 (C-8a), 101.0 (C-8b), 98.7 (C-2), 60.7 (4-OMe), 57.2 (5-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为 1,3,8-三羟基-4,5-二甲氧基吡啶酮。

化合物 **12**: 淡黄色针状结晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 289 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{12}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.52 (1H, s, 1-OH), 7.62 (1H, dd, $J=8.0, 1.2$ Hz, H-8), 7.48 (1H, dd, $J=8.0, 1.2$ Hz, H-6), 7.35 (1H, t, $J=8.0$ Hz, H-7), 6.28 (1H, s, H-2), 3.97 (3H, s, 5-OMe), 3.84 (3H, s, 4-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 180.0 (C-9), 158.9 (C-3), 157.6 (C-1), 149.2 (C-4a), 148.2 (C-5), 145.4 (C-4b), 127.8 (C-4), 124.1 (C-7), 120.4 (C-8a), 116.8 (C-8), 115.6 (C-6), 102.0 (C-8b), 98.2 (C-2), 60.7 (4-OMe), 56.5 (5-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为 1,3-二羟基-4,5-二甲氧基吡啶酮。

化合物 **13**: 淡黄色针状结晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 289 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{12}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 11.90, 11.31 (2H, s, 1, 8-OH), 7.15 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-6), 6.63 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-7), 6.45 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-4), 6.27 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 3.89 (3H, s, 3-OMe), 3.82 (3H, s,

5-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 184.6 (C-9), 167.5 (C-3), 162.9 (C-1), 157.8 (C-4a), 154.2 (C-8), 145.4 (C-4b), 139.9 (C-5), 120.4 (C-6), 109.3 (C-8a), 108.1 (C-8b), 102.8 (C-7), 98.0 (C-2), 93.2 (C-4), 57.4 (5-OMe), 56.1 (3-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **13** 为甲基雏菊叶龙胆酮。

化合物 **14**: 淡黄色针状结晶 (三氯甲烷), ESI-MS m/z : 333 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{17}H_{16}O_7$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.61 (1H, s, 1-OH), 7.53 (1H, d, $J=3.2$ Hz, H-8), 7.42 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-5), 7.27 (1H, dd, $J=9.2, 3.2$ Hz, H-6), 4.12 (3H, s, 3-OMe), 3.93 (3H, s, 4-OMe), 3.92 (3H, s, 2-OMe), 3.87 (3H, s, 7-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 181.5 (C-9), 156.3 (C-7), 154.4 (C-3), 151.0 (C-4b), 150.9 (C-1), 146.2 (C-4a), 135.5 (C-2), 132.6 (C-4), 125.5 (C-6), 120.5 (C-8a), 119.5 (C-5), 105.2 (C-8), 105.0 (C-8b), 62.3 (4-OMe), 61.9 (3-OMe), 61.4 (2-OMe), 56.1 (7-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **14** 为 1-羟基-2,3,4,7-四甲氧基吡啶酮。

化合物 **15**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 421 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{19}H_{18}O_{11}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.79 (1H, s, 1-OH), 7.38 (1H, s, H-8), 6.83 (1H, s, H-5), 6.38 (1H, s, H-4), 4.63 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 179.1 (C-9), 164.0 (C-3), 161.8 (C-1), 156.1 (C-4a), 154.0 (C-6), 150.8 (C-4b), 143.9 (C-7), 111.7 (C-8a), 108.1 (C-8), 107.6 (C-2), 102.6 (C-5), 101.3 (C-8b), 93.3 (C-4), 81.7 (C-1'), 79.1 (C-5'), 73.2 (C-2'), 70.6 (C-3'), 70.2 (C-4'), 61.6 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **15** 为芒果苷。

化合物 **16**: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 471 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{11}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.46 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.5 (C-4), 164.2 (C-7), 161.2 (C-5), 160.0 (C-4'), 156.4 (C-2), 156.3 (C-9), 133.2 (C-3), 130.9 (C-2'/6'), 120.9 (C-1'), 115.1 (C-3'/5'), 104.0 (C-10), 100.9 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.7 (C-8), 77.5 (C-5''), 76.4 (C-3''), 74.2 (C-2''), 69.9 (C-4''), 60.9 (C-6'')。以上数据和文献报道基本一致^[21], 故

鉴定化合物 **16** 为紫云英苷。

化合物 **17**: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 487 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 7.59 (1H, dd, $J = 9.2, 2.0$ Hz, H-6'), 7.57 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.46 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.3 (C-4), 164.4 (C-7), 161.2 (C-5), 156.4 (C-9), 156.2 (C-2), 148.5 (C-4'), 144.8 (C-3'), 133.3 (C-3), 121.6 (C-1'), 121.2 (C-6'), 116.2 (C-5'), 115.2 (C-2'), 104.0 (C-10), 100.9 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.5 (C-8), 77.6 (C-5''), 76.5 (C-3''), 74.1 (C-2''), 70.0 (C-4''), 61.0 (C-6'')。以上数据和文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **17** 为异槲皮苷。

化合物 **18**: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 595 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{27}H_{30}O_{15}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.55 (1H, s, 5-OH), 7.98 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.31 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 4.38 (1H, d, $J = 0.8$ Hz, H-1'''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.3 (C-4), 164.4 (C-7), 161.2 (C-5), 159.9 (C-4'), 156.8 (C-2), 156.5 (C-9), 133.2 (C-3), 130.8 (C-2', 6'), 120.9 (C-1'), 115.1 (C-3', 5'), 103.9 (C-10), 101.4 (C-1''), 100.8 (C-1'''), 98.8 (C-6), 93.8 (C-8), 76.4 (C-5''), 75.1 (C-3''), 74.2 (C-2''), 71.8 (C-4''), 70.6 (C-2'''), 70.3 (C-3'''), 69.9 (C-4''), 68.2 (C-5'''), 66.9 (C-6''), 17.7 (C-6''')。以上数据和文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **18** 为烟花苷。

化合物 **19**: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 609 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$ 。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **19** 为芦丁。

化合物 **20**: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z 499 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{23}H_{24}O_{11}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) (旋阻异构引起的信号分裂) δ : 13.49/13.51 (1H, s, 5-OH), 7.63 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 7.62 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.98 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.96/6.97 (1H, s, H-8), 6.87/6.85 (1H, s, H-3), 3.90/3.90 (3H, s, 3'-OMe), 3.88/3.90 (3H, s, 7-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) (旋阻异构引起的信号分裂) δ : 182.3/182.0 (C-4), 165.0/163.7 (C-7), 163.9/163.8

(C-2), 159.6/160.3 (C-5), 156.8/156.9 (C-9), 150.9 (C-4'), 148.1 (C-3'), 123.3/123.3 (C-1'), 120.5 (C-6'), 115.8 (C-5'), 110.3/110.3 (C-2'), 109.7/109.7 (C-6), 104.2/104.6 (C-10), 103.5/103.4 (C-3), 91.0/90.3 (C-8), 81.9/81.7 (C-5''), 79.1/79.1 (C-3''), 72.8/72.6 (C-2''), 71.0/70.9 (C-1''), 70.3/69.6 (C-4''), 61.8 (C-6''), 56.3/56.5 (7-OMe), 56.3/56.5 (3'-OMe)。以上数据和文献报道基本一致^[23], 因此鉴定化合物 **20** 为 7,3'-二甲氧基异荭草素。

化合物 **21**: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 445 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{22}H_{22}O_{10}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) (旋阻异构引起的信号分裂) δ : 13.50/13.48 (1H, s, 5-OH), 7.98 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2'/6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3'/5'), 6.87/6.85 (1H, s, H-8), 6.84/6.83 (1H, s, H-3), 3.90/3.87 (3H, s, 7-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) (旋阻异构引起的信号分裂) δ : 182.3/182.0 (C-4), 165.0 (C-7), 163.9/163.8 (C-2), 161.4 (C-4'), 160.3/159.6 (C-5), 156.8/156.7 (C-9), 128.6 (C-2'/6'), 121.0/120.9 (C-1'), 116.0 (C-3'/5'), 109.7/109.6 (C-6), 104.1/104.6 (C-10), 103.1/103.0 (C-3), 91.0/90.2 (C-8), 81.9/81.7 (C-5''), 79.1/79.0 (C-3''), 72.8/72.6 (C-2''), 71.0/70.9 (C-1''), 70.3/69.6 (C-4''), 61.8 (C-6''), 56.3/56.5 (7-OMe)。以上数据和文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **21** 为当药黄素。

化合物 **22**: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 485 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{22}H_{22}O_{11}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) (旋阻异构引起的信号分裂) δ : 13.50/13.51 (1H, s, 5-OH), 7.47 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 7.46 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.78/6.79 (1H, s, H-8), 6.76/6.74 (1H, s, H-3), 3.87/3.90 (3H, s, 7-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) (旋阻异构引起的信号分裂) δ : 182.2/181.9 (C-4), 165.0/163.8 (C-7), 164.1/164.0 (C-2), 159.6/160.4 (C-5), 156.7/156.9 (C-9), 149.9 (C-4'), 145.9 (C-3'), 121.3 (C-1'), 119.1 (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.5 (C-2'), 109.8/109.7 (C-6), 104.1/104.6 (C-10), 103.1 (C-3), 91.0/90.1 (C-8), 81.9/81.7 (C-5''), 79.1 (C-3''), 72.8/72.6 (C-2''), 71.0/70.9 (C-1''), 70.3/69.7 (C-4''), 61.8 (C-6''), 56.3/56.5 (7-OMe)。以上数据和文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **22** 为日本当药黄素。

化合物 **23**: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z :

471 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{11}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.57 (1H, s, 5-OH), 7.42 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 7.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.67 (1H, s, H-8), 6.48 (1H, s, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.9 (C-4), 163.7 (C-7), 163.3 (C-2), 160.7 (C-5), 156.2 (C-9), 149.7 (C-4'), 145.8 (C-3'), 121.5 (C-1'), 119.0 (C-6'), 116.1 (C-5'), 113.3 (C-2'), 108.9 (C-6), 103.3 (C-10), 102.8 (C-3), 93.5 (C-8), 81.6 (C-5''), 79.0 (C-3''), 73.1 (C-2''), 70.7 (C-1''), 70.2 (C-4''), 61.5 (C-6'')。以上数据和文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **23** 为异荜草素。

化合物 **24**: 淡黄色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 301 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{16}H_{12}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.64 (1H, s, 5-OH), 7.92 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.96 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, s, H-6), 6.28 (1H, s, H-3), 3.84 (3H, s, 8-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.9 (C-4), 163.6 (C-2), 161.3 (C-4'), 157.4 (C-7), 156.2 (C-5), 149.5 (C-9), 128.4 (C-2', 6'), 127.8 (C-8), 121.3 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 103.4 (C-10), 102.7 (C-3), 99.0 (C-6), 61.0 (8-OMe)。以上数据和文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **24** 为 8-甲氧基异黄芩素。

化合物 **25**: 淡黄色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 339 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{16}H_{12}O_7$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.64 (1H, s, 5-OH), 7.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.42 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.69 (1H, s, H-6), 6.28 (1H, s, H-3), 3.85 (3H, s, 8-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.8 (C-4), 163.7 (C-2), 157.2 (C-7), 156.2 (C-5), 149.8 (C-9), 149.4 (C-4'), 145.8 (C-3'), 127.7 (C-8), 121.6 (C-1'), 118.9 (C-6'), 116.1 (C-5'), 113.3 (C-2'), 103.4 (C-10), 102.6 (C-3), 99.0 (C-6), 61.1 (8-OMe)。以上数据和文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **25** 为 8-甲氧基木犀草素。

化合物 **26**: 淡黄色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 309 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.47 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 9.2$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.9 (C-4), 163.9 (C-7), 160.7 (C-5), 159.2 (C-9),

156.2 (C-2), 146.8 (C-4'), 135.6 (C-3), 129.5 (C-2', 6'), 121.7 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 103.0 (C-10), 98.2 (C-6), 93.5 (C-8)。以上数据和文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **26** 为山柰酚。

化合物 **27**: 淡黄色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 309 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 7.40 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6'), 7.39 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.65 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.6 (C-4), 164.5 (C-2), 163.9 (C-7), 161.5 (C-5), 157.3 (C-9), 149.9 (C-4'), 145.8 (C-3'), 121.4 (C-1'), 118.9 (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.3 (C-2'), 103.5 (C-10), 102.8 (C-3), 98.9 (C-6), 93.9 (C-8)。以上数据和文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **27** 为木犀草素。

化合物 **28**: 淡黄色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 303 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_7$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 7.67 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.8 (C-4), 164.0 (C-7), 160.7 (C-5), 156.1 (C-9), 147.7 (C-2), 146.8 (C-4'), 145.1 (C-3'), 135.7 (C-3), 122.0 (C-1'), 120.0 (C-6'), 115.6 (C-5'), 115.1 (C-2'), 103.0 (C-10), 98.2 (C-6), 93.4 (C-8)。以上数据和文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **28** 为槲皮素。

化合物 **29**: 白色无定形粉末, 5%的硫酸-乙醇溶液显红色, Libermann-burhard 反应呈阳性, 推断该化合物为甾醇类成分。用 3 种展开体系 TLC 进行鉴别, 其 R_f 值与对照品 β -谷甾醇完全一致, 故鉴定化合物 **29** 为 β -谷甾醇。

化合物 **30**: 白色针状结晶, TLC 鉴别, 与齐墩果酸在相同 R_f 值处呈现相同颜色斑点。 ^{13}C -NMR 数据与齐墩果酸对照品的数据基本一致, 故鉴定化合物 **30** 为齐墩果酸。

参考文献

- [1] 贾敏如, 李星炜. 中国民族药志要 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2005.
- [2] Chen J C, Komatsu K, Namba T, *et al.* Pharmacognostical studies of the Chinese folk medicines, Zhang Yacai and Qing Yedan [J]. *Nat Med*, 2001, 55(4): 165-173.

- [3] 王国强. 全国中草药汇编 (第1卷) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2014.
- [4] 李冬梅, 肖 怀, 刘光明. 獐牙菜属植物研究进展 [J]. 大理学院学报, 2007, 6(2): 78-80.
- [5] Liu Z X, Wan L S, Chen J C, *et al.* Hypoglycemic activity and antioxidative stress of extracts and corymbiferin from *Swertia bimaculata* *in vitro* and *in vivo* [J]. *Evidence-Based Compl Alter Med*, 2013. doi: 10.1155/2013/125416.
- [6] Yue Y D, Zhang Y T, Chen J C, *et al.* Xanthone glycosides from *Swertia bimaculata* with α -glucosidase inhibitory activity [J]. *Planta Med*, 2014, 80(6): 502-508.
- [7] Duan Y H, Dai Y, Wang G H, *et al.* Bioactive xanthenes from the stems of *Cratoxylum formosum* ssp. *pruniflorum* [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(7): 1283-1287.
- [8] Haroldo S R F, Luidi C P, Edinaldo S A, *et al.* Xanthenes from the roots of *Moutabea guianensis* Aubl [J]. *Molecules*, 2015, 20(1): 127-134.
- [9] Ee G C L, Lim C K, Ong G P, *et al.* Daphnifolin, a new xanthone from *Mesua daphnifolia* (Guttiferae) [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2006, 8(6): 567-570.
- [10] Hong D, Yin F, Hu L H, *et al.* Sulfonated xanthenes from *Hypericum sampsonii* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(18): 2595-2598.
- [11] 魏代静, 曾艳波, 梅文莉, 等. 红厚壳枝条的化学成分 [J]. 热带亚热带植物学报, 2011, 19(4): 355-359.
- [12] Yang X D, Xu L Z, Yang S L. Two new xanthenes from the stems of *Securidaca inappendiculata* [J]. *Acta Bot Sin*, 2003, 45(3): 365-368.
- [13] Li Y L, Suo Y R, Liao Z X, *et al.* The glycosides from *Lomatogonium rotatum* [J]. *Nat Prod Res*, 2008, 22(3): 198-202.
- [14] 杨雁宾, 周 俊. 金不换吡啶酮成分的研究 [J]. 药学学报, 1980, 15(10): 625-629.
- [15] 周 青, 陈家春, 刘焱文. 贵州獐牙菜化学成分研究 [J]. 中药材, 2004, 27(12): 908-910.
- [16] 蒋春丽, 韩 锋, 白 玫, 等. 紫红獐牙菜的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(4): 480-483.
- [17] Michael H B, Nigel I J, Stephen D L, *et al.* Xanthenes and bisxanthenes in five New Zealand and subantarctic *Gentianella* species [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2009, 37(4): 531-534.
- [18] Inouye H, Ueda S, Tsujii M, *et al.* On the xanthenes of *Swertia bimaculata* [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1971, 91(9): 1022-1026.
- [19] Ghosal S, Sharma P V, Chaudhuri R K. Xanthenes of *Swertia bimaculata* [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14(12): 2671-2675.
- [20] 张秀桥, 田峦鸾, 陈家春, 等. 紫红獐牙菜化学成分的研究 [J]. 中草药, 2007, 38(8): 1153-1154.
- [21] 苏 聪, 杨万青, 蒋 丹, 等. 地桃花中黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(14): 2034-2039.
- [22] Sashidhara K V, Singh S P, Srivastava A, *et al.* Identification of the antioxidant principles of *Polyalthia longifolia* var. *pendula* using TEAC assay [J]. *Nat Prod Res*, 2011, 25(9): 918-926.
- [23] Mabry T J, Liu Y L, Pearce J, *et al.* New flavonoids from Sugarcane (*Saccharum*) [J]. *J Nat Prod*, 1984, 47(1): 127-130.
- [24] Fan J S, Lee I J, Lin Y T. Flavone glycosides from commercially available *Lophatheri Herba* and their chromatographic fingerprinting and quantitation [J]. *J Food Drug Anal*, 2015, 23(2): 821-827.
- [25] Stevens J F, Wollenweber E, Ivancic M, *et al.* Leaf surface flavonoids of *Chrysanthamnus* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(1): 771-780.
- [26] Lin Y L, Ou R Z, Chen C F, *et al.* Flavonoids from the roots of *Scutellaria luzonica* Rolfe [J]. *J Chin Chem Soc*, 1991, 38(6): 619-623.